

## Sur de Nouveaux Borates Mixtes des Métaux de Transition Isotypes de la Warwickite

J. J. CAPPONI, J. CHENAVAS, ET J. C. JOUBERT

Laboratoire des Rayons-X, C.N.R.S., B.P. N° 166, Centre de Tri, 38042 GRENOBLE CEDEX, France.

Received July 28, 1972

The isomorphism of borates  $\text{CaLn}^{3+}\text{BO}_4$  where  $\text{Ln}^{3+}$  stands for a small rare earth cation of  $\text{Y}^{3+}$ , with the mineral warwickite  $(\text{Fe,Mg})_3\text{Ti}(\text{BO}_4)_2$  is demonstrated. The octahedral sites of the warwickite structure seem thus to accommodate rather large cations, like trivalent  $\text{Y}^{3+}$  or  $\text{Dy}^{3+}$  and bivalent  $\text{Ca}^{2+}$ . The synthesis of several new transition-metal borates with this structure is reported. From a survey of all the warwickite-type compounds one comes to the conclusion that the structure is only stable when the size of the divalent cation  $\text{M}^{2+}$  is larger than that one of the trivalent  $\text{M}^{3+}$ .

Le minéral warwickite, de formule  $(\text{Fe,Mg})_3\text{-Ti}(\text{BO}_4)_2$  est connu depuis fort longtemps (1). La structure a été établie en 1950 (2-4).

Au cours de ces dernières années, plusieurs nouveaux composés isotypes ont été synthétisés:

$\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+}\text{BO}_4$  avec  $\text{M}^{2+} = \text{Ni, Co, Mg, Fe}^{2+}$  (3, 4)

$\text{V}^{3+}\text{MgBO}_4, \text{Ti}^{3+}\text{MgBO}_4$  (5)

$\text{Mg}_3\text{Ti}^{4+}(\text{BO}_4)_2, \text{Mg}_2\text{BO}_3\text{F}$  (6),  $\text{Mn}_2^{2+}\text{BO}_3\text{F}$  (7).

Nous avons repris l'étude systématique de cette série de borates en essayant de préciser les facteurs cristallographiques déterminants pour la stabilité de ce type de structure.

### I. Description de la Structure

La maille orthorhombique contient deux unités de formule  $(\text{Fe,Mg})_3\text{Ti}(\text{BO}_4)_2$ . Elle est décrite (2) dans le groupe  $Pnam$  avec les paramètres de maille:

$$a = 9.20 \text{ \AA}$$

$$b = 9.45 \text{ \AA}$$

$$c = 3.01 \text{ \AA}$$

Les ions  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , et  $\text{Mg}^{2+}$  ne sont pas ordonnés et occupent les centres d'octaèdres d'oxygène. Ces octaèdres s'assemblent par mise en commun des deux arêtes opposées pour

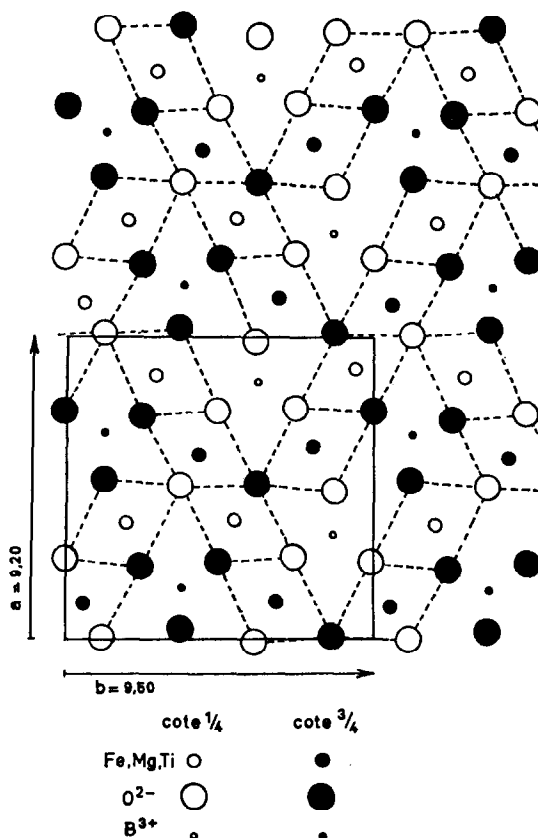


FIG. 1. Structure de la warwickite (groupe  $Pnam$ ): projection sur le plan (001).

constituer des chaînes infinies parallèles à l'axe  $c$ , analogues à celles que l'on rencontre dans le rutile. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées entre elles par groupes de quatre formant ainsi des rubans dans lesquels les octaèdres ne partagent que des arêtes (Fig. 1). Il existe ainsi deux directions de rubans infinis, parallèles à l'axe  $c$  et formant entre elles un angle de l'ordre de  $55^\circ$ . Entre ces rubans, subsistent d'étroits canaux le long desquels se trouvent les ions  $B^{3+}$ . Ceux-ci sont à peu près situés au centre de triangles d'oxygène dans des plans perpendiculaires à l'axe  $c$ . Chaque  $B^{3+}$  est lié à trois oxygènes appartenant à trois rubans d'octaèdres, assurant ainsi la rigidité de l'édifice cristallin.

Il faut souligner qu'un tel arrangement d'atomes dans lequel les ions  $B^{3+}$  lient entre eux des rubans d'octaèdres centrés par des cations, se rencontre dans plusieurs types de borates [ludwigite (2), fluoborite (8), pinakiolite (2)]. Un arrangement analogue existe également dans la malachite  $Cu_2(OH)_2CO_3$  (9).

## II. Comparaison Entre la Structure de la Warwickite $(Fe,Mg)_3Ti(BO_4)_2$ et Celle de $Y_2BeO_4$

Récemment notre attention a été attirée par l'existence de borates de formule  $M^{3+}CaBO_4$  (avec  $M^{3+} = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In, Sc$ ) (10), dont les paramètres de maille sont comparables à ceux de la warwickite. Ces composés seraient isotypes de  $Y_2BeO_4$ , dont la structure a été établie par Harris et Yakel (11). Dans cette

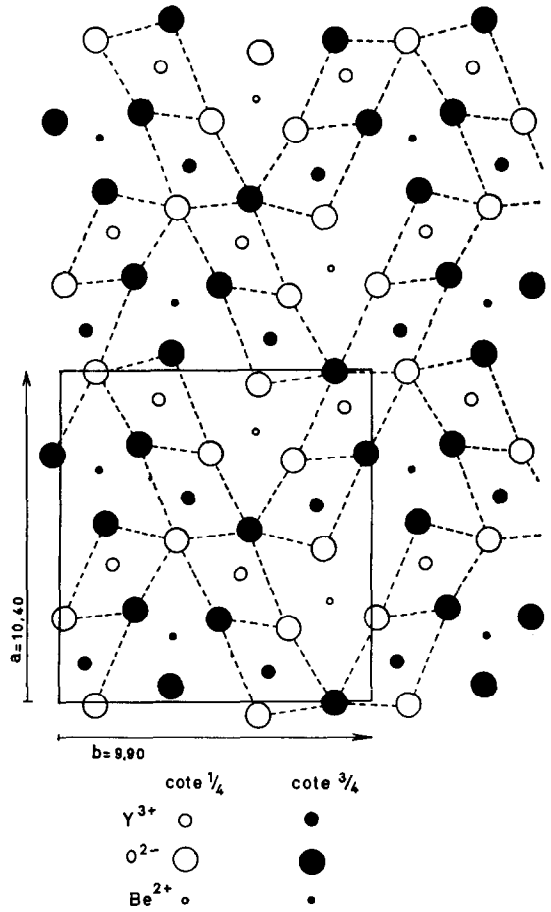


Fig. 2. Structure de  $Y_2BeO_4$  (groupe  $Pnam$ ): projection sur le plan (001).

TABLEAU I

COMPARAISON ENTRE LES POSITIONS ATOMIQUES DANS  $Y_2BeO_4$  ET DANS LA WARWICKITE<sup>a</sup>

$Y_2BeO_4$ (11)							$(MgFe)Ti(BO_4)_2$ (2)									
Groupe $Pnam$																
Groupe $Pmcn$			Inversion				Translation $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$				Groupe $Pnam$					
$\frac{1}{2}$	$y_1$	$z_1$	$z_1$	$\bar{y}_1$	$\frac{1}{2}$	$\bar{z}_1$	$y_1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - z_1$	$\frac{1}{2} + y_1$	$\frac{1}{2}$	$x$	$y$	$\frac{1}{2}$		
Be	$\frac{1}{2}$	0.37329	0.19369	0.19369	0.62671	$\frac{1}{2}$	0.80631	0.37329	$\frac{1}{2}$	0.30631	0.87329	$\frac{1}{2}$	0.340	0.875	$\frac{1}{2}$	B
$Y_1$	$\frac{1}{2}$	0.67664	0.09028	0.09028	0.32336	$\frac{1}{2}$	0.90972	0.67664	$\frac{1}{2}$	0.40972	0.17664	$\frac{1}{2}$	0.370	0.201	$\frac{1}{2}$	$(Fe,Mg,Ti)_1$
$Y_2$	$\frac{1}{2}$	0.08626	0.11738	0.11738	0.91374	$\frac{1}{2}$	0.88262	0.08626	$\frac{1}{2}$	0.38262	0.58626	$\frac{1}{2}$	0.390	0.556	$\frac{1}{2}$	$(Fe,Mg,Ti)_2$
$O_1$	$\frac{1}{2}$	0.24361	0.27699	0.27699	0.75639	$\frac{1}{2}$	0.72301	0.24361	$\frac{1}{2}$	0.22301	0.74361	$\frac{1}{2}$	0.264	0.750	$\frac{1}{2}$	$O_3'$
$O_2$	$\frac{1}{2}$	0.51841	0.25044	0.25044	0.48159	$\frac{1}{2}$	0.74956	0.51841	$\frac{1}{2}$	0.24956	0.01841	$\frac{1}{2}$	0.250	0.000	$\frac{1}{2}$	$O_2'$
$O_3$	$\frac{1}{2}$	0.61518	0.51297	0.51297	0.38482	$\frac{1}{2}$	0.48703	0.61518	$\frac{1}{2}$	0.98703	0.11518	$\frac{1}{2}$	0.000	0.125	$\frac{1}{2}$	$O_1'$
$O_4$	$\frac{1}{2}$	0.35344	0.04453	0.04453	0.64656	$\frac{1}{2}$	0.95547	0.35344	$\frac{1}{2}$	0.45547	0.85344	$\frac{1}{2}$	0.484	0.875	$\frac{1}{2}$	$O_4'$

<sup>a</sup> Tous les atomes sont en position 4 c.

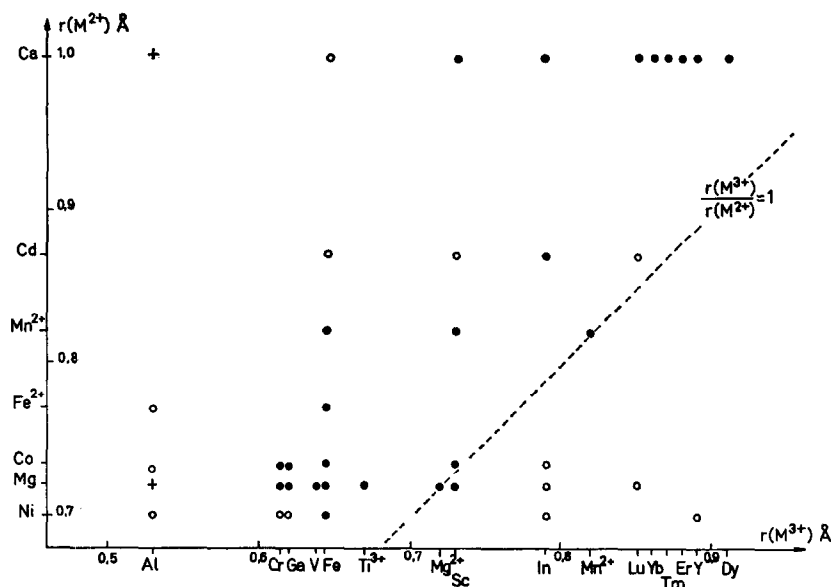


FIG. 3. Existence des composés de type warwickite  $M^{3+}M^{2+}BO_4$  et  $M_2^{2+}BO_3F$  en fonction des rayons ioniques  $rM^{3+}$  et  $rM^{2+}$ . ●, warwickite obtenue; ○, warwickite non obtenue; +, obtention d'un composé de même stoechiométrie que la warwickite mais de structure différente.

structure, les ions  $Y^{3+}$  se placent au centre d'un octaèdre d'oxygène et le  $Be^{2+}$  au centre d'un triangle. Ce voisinage inattendu pour le béryllium se retrouve également dans le composé  $Ca_{12}Be_{17}O_{29}$  (12).

Harris et Yakel décrivent  $Y_2BeO_4$  dans le groupe  $Pmcn$  avec  $Z=4$  et  $a=3.5315$  Å,  $b=9.8989$  Å et  $c=10.40$  Å. En décrivant cette structure dans le groupe  $Pnam$  et en faisant subir aux paramètres de positions atomiques une

inversion et une translation d'origine, nous avons mis en évidence que l'arrangement des atomes dans la maille est identique à celui de la warwickite. Le détail des calculs est donné dans le Tableau I et la projection des structures de la warwickite (Fig. 1) et de  $Y_2BeO_4$  (Fig. 2) visualisent cette identité. Le composé  $Y_2BeO_4$  est donc isotype de la warwickite et il en est très vraisemblablement de même pour les borates de calcium et de terre rare décrits par Blasse (10).

TABLEAU II

CONDITIONS DE PRÉPARATION DES NOUVEAUX COMPOSÉS À STRUCTURE WARWICKITE

Composition	Température	Impureté résiduelle (traces)
GaMgBO <sub>4</sub>	975°	—
GaCoBO <sub>4</sub>	870°	Ludwigite (GaCo <sub>2</sub> BO <sub>5</sub> )
CrMgBO <sub>4</sub>	970°	—
CrCoBO <sub>4</sub>	950°	Ludwigite (CrCo <sub>2</sub> BO <sub>5</sub> )
ScMgBO <sub>4</sub>	1000°	—
ScCoBO <sub>4</sub>	1000°	Ludwigite (ScCo <sub>2</sub> BO <sub>5</sub> )
ScMnBO <sub>4</sub>	1200° <sup>a</sup>	—
InCdBO <sub>4</sub>	1150°	Calcite (InBO <sub>3</sub> )
FeMnBO <sub>4</sub>	900°	—

<sup>a</sup> Préparation effectuée en synthèse hydrothermale à 40 kbar.

### III. Synthèse de Nouveaux Composés Isotypes de la Warwickite

Les sites octaédriques de la warwickite acceptent des cations de rayon ionique très différents.

Tenant compte de ce fait, nous avons tenté de préparer de nouveaux composés isotypes de formule  $M^{3+}M^{2+}BO_4$  (B = Bore). De nombreux essais ont été effectués avec  $M^{3+} = Al^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Y^{3+}$  et  $M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}$  (Fig. 3) en portant à des températures comprises entre 900° et 1200°, les mélanges d'oxydes ou de carbonates et de  $H_3BO_3$ .

La phase warwickite lorsqu'elle existe est souvent difficile à obtenir pure même lorsqu'on mélange soigneusement les poudres de départ (broyage prolongé en présence d'alcool ou d'acétone). Avec les petits cations ( $Ni^{2+}, Co^{2+}$  et

TABLEAU III

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DE QUELQUES COMPOSÉS ISOTYPES DE LA WARWICKITE (CHAMBRE À FOCALISATION DE GUINIER  $\lambda\text{FeK}\alpha$ )

GaMgBO <sub>4</sub>				ScMgBO <sub>4</sub>			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>
1 1 0	F	6.50	6.522	1 1 0	F	6.73	6.696
0 2 0	f	4.65	4.636	1 2 0	F	4.23	4.227
2 0 0	f	4.57	4.588	1 3 0	F	2.99	2.987
1 2 0	F	4.15	4.138	2 0 1	TF	2.68	2.680
1 3 0	F	2.93	2.929	3 2 0	} F	2.63	2.630
3 1 0	f	2.90	2.905	2 3 0			2.623
2 3 0	TF	2.56	2.563	2 1 1	} M	2.58	2.578
3 2 0	} TF	2.55	2.553	1 2 1			2.575
2 0 1		2.55	2.554	0 3 1	M	2.26	2.260
1 2 1	f	2.47	2.467	3 1 1	M	2.20	2.204
2 1 1	f	2.46	2.462	2 4 0	F	2.11	2.114
4 0 0	f	2.29	2.294	3 2 1	F	2.04	2.043
1 4 0	f	2.25	2.247	4 0 1	f	1.916	1.917
2 2 1	f	2.24	2.237	4 1 1	f	1.879	1.878
4 1 0	f	2.22	2.226	5 1 0	f	1.863	1.863
0 3 1	F	2.18	2.179	1 5 0	M	1.848	1.852
3 1 1	F	2.11	2.111	3 3 1	M	1.838	1.839
2 4 0	F	2.07	2.069	4.3.1	F	1.636	1.637
3 2 1	F	1.964	1.964	1 5 1	M	1.607	1.608
4 0 1	f	1.838	1.838	5 2 1	F	1.549	1.549
1 5 0	M	1.818	1.818	3 5 1	M	1.450	1.451
3 3 1	F	1.774	1.775				
2 5 0	M	1.720	1.719				
0 5 1	M	1.589	1.588				
4 3 1	F	1.579	1.580				
1 5 1	M	1.565	1.565				
5 1 1	f	1.553	1.553				
0 0 2	M	1.537	1.537				
5 2 1	TF	1.492	1.492				
1 2 2	M	1.441	1.441				
3 5 1	M	1.410	1.409				

TABLEAU III—*continu*

InCdBO <sub>4</sub>				InCaBO <sub>4</sub>			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>
4 0 0	M	2.51	2.510	2 3 0	F	2.70	2.703
4 1 0	f	2.43	2.428	1 2 1	M	2.68	2.684
0 4 0	f	2.40	2.401	4 0 0	M	2.57	2.581
0 3 1	M	2.34	2.346	2 2 1	M	2.45	2.447
3 1 1	f	2.33	2.330	0 4 0	M	2.38	2.380
3 3 0	f	2.31	2.313	3 1 1	M	2.35	2.352
1 3 1	M	2.28	2.284	0 3 1	M	2.33	2.327
2 4 0	M	2.17	2.166	1 4 0	f	2.32	2.319
3 2 1	F	2.14	2.148	1 3 1	M	2.27	2.270
2 3 1	tF	2.12	2.125	2 4 0	} F	2.16	2.161
4 0 1	M	2.03	2.029	3 2 1			2.162
3 3 1	F	1.921	1.921	4 0 1	M	2.062	2.061
1 5 0	M	1.886	1.887	3 4 0	M	1.958	1.957
4 2 1	f	1.867	1.869	3 3 1	F	1.928	1.928
2 4 1	M	1.833	1.834	1 4 1	M	1.921	1.920
2 5 0	M	1.794	1.794	4 2 1	f	1.891	1.891
4 4 0	f	1.735	1.735	1 5 0	M	1.874	1.872
0 0 2	F	1.721	1.724	2 4 1	M	1.828	1.828
4 3 1	F	1.713	1.714	2 5 0	F	1.787	1.786
5 1 1	f	1.707	1.709	5 1 1	M	1.738	1.738
				5 3 0	F	1.729	1.730
				6 0 0	f	1.719	1.721
				0 0 2	F	1.714	1.712

Cr<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>), la température doit être limitée à 900° sous peine de voir apparaître un autre borate (isotype de la ludwigite) ou un spinelle. Avec les gros cations au contraire, la warwickite ne se forme qu'au dessus de 1100° et, il reste toujours des traces de M<sup>3+</sup>BO<sub>3</sub> (calcite ou vatérite). En dessous de 1100°, on favorise plutôt la formation de cette dernière phase.

Les essais positifs sont portés dans le Tableau II qui donne les températures de préparation les plus favorables pour les nouveaux borates de structure warwickite que nous avons synthétisés; nous faisons également mention des impuretés résiduelles contenues dans les échantillons préparés. Le Tableau III donne le dépouillement des clichés de rayons-X de quelques uns de ces nouveaux composés et le Tableau IV les paramètres de maille de tous les composés isotopes de la warwickite connus à ce jour.

Quelques essais ont également été effectués à très haute pression (40 et 80 kbar) à des températures variant entre 900° et 1200° pour tenter d'obtenir les boroaluminates isotopes (Al<sup>3+</sup>M<sup>2+</sup>BO<sub>4</sub>), que nous n'avons pu obtenir à

InCdBO <sub>4</sub>				InCaBO <sub>4</sub>			
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>
1 1 0	M	6.94	6.940	1 1 0	F	7.00	6.998
2 0 0	M	5.02	5.020	2 0 0	f	5.16	5.162
2 1 0	M	4.45	4.449	0 2 0	M	4.76	4.759
1 2 0	F	4.34	4.334	2 1 0	f	4.55	4.537
0 1 1	f	3.24	3.246	1 2 0	F	4.32	4.322
3 1 0	M	3.16	3.160	3 1 0	M	3.24	3.236
1 3 0	M	3.05	3.050	0 1 1	f	3.22	3.222
2 0 1	TF	2.84	2.843	1 1 1	f	3.08	3.076
3 2 0	F	2.75	2.746	1 3 0	M	3.03	3.033
2 1 1	M	2.72	2.726	2 0 1	TF	2.85	2.853
2 3 0	} F	2.70	2.699	3 2 0	F	2.79	2.789
1 2 1			2.698	2 1 1	f	2.73	2.733

TABLEAU IV

PARAMÈTRES DE MAILLE DES COMPOSÉS CONNUS  
ISOTYPES DE LA WARWICKITE SYSTÈME *Pnam*

	a	b	c	Références
CrMgBO <sub>4</sub>	9.14	9.33	3.046	ce travail
CrCoBO <sub>4</sub>	9.19	9.36	3.086	ce travail
GaMgBO <sub>4</sub>	9.175	9.271	3.077	ce travail
GaCoBO <sub>4</sub>	9.177	9.285	3.116	ce travail
VMgBO <sub>4</sub>	9.242	9.381	3.121	5
FeNiBO <sub>4</sub>	9.141	9.351	3.047	3
FeMgBO <sub>4</sub>	9.258	9.427	3.104	3
FeCoBO <sub>4</sub>	9.243	9.39	3.135	3
Fe <sup>3+</sup> Fe <sup>2+</sup> BO <sub>4</sub>	9.243	9.468	3.158	3
Fe <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup> BO <sub>4</sub>	9.428	9.419	3.187	ce travail
Ti <sup>3+</sup> MgBO <sub>4</sub>	9.237	9.395	3.121	5
ScMgBO <sub>4</sub>	9.499	9.441	3.246	ce travail
ScCoBO <sub>4</sub>	9.514	9.441	3.249	ce travail
ScMnBO <sub>4</sub>	9.629	9.420	3.342	ce travail
ScCaBO <sub>4</sub>	10.12	9.35	3.38	10
InCdBO <sub>4</sub>	10.04	9.60	3.448	ce travail
InCaBO <sub>4</sub>	(10.20 10.323)	9.45 9.518	3.43 3.424	10 ce travail
LuCaBO <sub>4</sub>	10.32	9.55	3.52	10
YCaBO <sub>4</sub>	10.42	9.59	3.58	10
MgMgBO <sub>3</sub> F	9.376	9.455	3.111	6
MnMnBO <sub>3</sub> F	9.77	9.61	3.29	7
Mg <sub>3</sub> Ti <sup>4+</sup> B <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	10.20	9.45	3.13	6
Y <sub>2</sub> BeO <sub>4</sub>	10.4000	9.8989	3.5315	11

la pression ambiante. La synthèse d'une phase de type warwickite a également échoué dans ces conditions, mais nous avons pu préparer le composé AlMgBO<sub>4</sub> (13), sinhalite, isotype de l'olivine et déjà connu à l'état naturel.

#### IV. Discussion

On savait déjà que les borates isotopes de la warwickite admettent des substitutions isomorphes des cations métalliques (4). Nos résultats montrent que ces substitutions peuvent mettre en oeuvre des cations de rayons ioniques aussi différents que Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Ga<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, substitutions qui s'accompagnent de variations très importantes des paramètres de maille (Tableau IV).

Nous avons classé tous les borates de type warwickite connus en fonction de rayons ioniques des cations M<sup>3+</sup> et M<sup>2+</sup> (Fig. 3). L'examen de cette figure, dans laquelle on a également porté nos essais de synthèse négatifs, permet d'apprécier les limites des

substitutions. Il semble impossible d'obtenir des warwickite avec Al<sup>3+</sup>, comme d'ailleurs avec les grosses terres rares et les cations bivalents plus gros que le calcium (10). D'autre part, on constate que le rayon ionique du trivalent est toujours inférieur ou égal à celui du bivalent, sans que le rapport RM<sup>3+</sup>/RM<sup>2+</sup> puisse descendre en dessous de 0.73 (ScCaBO<sub>4</sub>).

Ceci est un bon argument en faveur de l'existence d'un ordre entre les cations M<sup>3+</sup> et M<sup>2+</sup>. Le calcul de l'écart quadratique moyen de la valence des oxygènes

$$\Sigma = \Sigma (2 - V_j)^2 / \Sigma_j \quad (V_j = \text{valence des oxygènes})$$

donne des résultats qui sont légèrement plus favorables à une répartition désordonnée ( $\Sigma = 0.066$ ) qu'à un ordre des cations ( $\Sigma = 0.068$ ) pour M<sup>2+</sup> en position 1 et M<sup>3+</sup> en position 2 (Tableau I). L'ordre inverse peut être exclu ( $\Sigma = 0.096$ ). D'après Bertaut (4), les boroferrites warwickites seraient ordonnées, tandis que pour Blasse (10) les warwickites de calcium sont désordonnées, mais aucun affinement des paramètres de la structure n'a été effectué jusqu'à présent sur des composés de formule M<sup>2+</sup>M<sup>3+</sup>BO<sub>4</sub>.

Nous avons effectué des mesures d'intensité au diffractomètre à poudre sur GaMgBO<sub>4</sub> et InCaBO<sub>4</sub>; la complexité du diagramme (très nombreuses raies multiples ou trop proches) ne permet pas une séparation suffisante pour affiner la structure dans de bonnes conditions. Pour lever cette ambiguïté des mesures sont en cours sur un monocristal de GaMgBO<sub>4</sub>.

#### Conclusion

Il semble bien que les borates mixtes de formule M<sup>3+</sup>M<sup>2+</sup>BO<sub>4</sub> cristallisent très généralement avec la structure warwickite. Nous avons établi les limites d'existence de ces composés en fonction du rayon ionique des cations. Parmi les composés présentant la même stoechiométrie, nous n'avons rencontré que deux phases déjà connues: AlMgBO<sub>4</sub> de structure olivine que nous avons pu synthétiser sous pression et CaAlBO<sub>4</sub>, dont la structure vient d'être établie récemment (14).

#### Bibliographie

1. J. D. DANA ET E. S. DANA, "System of Mineralogy," Vol. II, p. 236, 7th edition, John Wiley (1966).
2. Y. TAKEUCHI, WATANABE TAKEO, ET T. ITO, *Acta Crystallogr.* 3, 98 (1950).

3. E. F. BERTAUT, L. BOCHIROU, ET P. BLUM, *C. R. Acad. Sci.* **230**, 764 (1950).
4. E. F. BERTAUT, *Acta Crystallogr.* **3**, 473 (1950).
5. P. BLUM ET H. BOZON, *C. R. Acad. Sci.* **239**, 811 (1954).
6. H. OKAZAKI, S. NAKAJIMA, ET S. MIZUNO, *J. Chem. Soc. Japan* **86**, 1015 (1965).
7. J. MULLER, Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle, Faculté des Sciences, Grenoble (1970).
8. Y. TAKEUCHI, *Acta Crystallogr.* **3**, 208 (1950).
9. L. BRAGG, "Crystal Structures of Minerals," p. 134 Cornell University Press (1965).
10. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1519-21 (1969).
11. L. A. HARRIS ET H. L. YAKEL, *Acta Crystallogr.* **22**, 354 (1967).
12. L. A. HARRIS ET H. L. YAKEL, *Acta Crystallogr.* **20**, 295 (1966).
13. J. H. FANG ET R. E. NEWNHAM, *Mineral. Mag.* **35**, 269 (1965).
14. W. SCHUCKMANN, *N. J. Miner. Mh.* 4-5, 131 (1967).