

# Iranite-hémihédrite, bellite, phoenicochroite, vauquelinite et fornacite : synthèse et nouvelles données

par FABIEN CESBRON (\*) et SIDNEY A. WILLIAMS (\*\*),

(\*) 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.

(\*\*) Phelps Dodge Corporation, Drawer 1217, Douglas, Arizona 85607, U.S.A.

**Résumé.** — Des cristaux d'hémihédrite et d'iranite ont été obtenus par synthèse hydrothermale à 230 °C, et pour des pH compris entre 9 et 9,5, à partir de solutions aqueuses de 0,5 millimoles de  $K_2CrO_4$ , 1 mM de  $Pb(NO_3)_2$  et 3 à 6 mM de  $ZnCl_2$  ou de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ; le silicium provenait des parois des tubes en verre Pyrex utilisés. Des analyses à la microsonde électronique ont confirmé les formules respectives  $ZnPb_{10}(CrO_4)_6(SiO_4)_2(OH)$  et  $CuPb_{10}(CrO_4)_6(SiO_4)_2(OH)$ . Un certain nombre d'analyses partielles d'échantillons naturels a mis en évidence l'existence d'une solution solide continue; par ailleurs, il a été possible de remplacer partiellement des radicaux  $(CrO_4)^{2-}$  par des radicaux  $(SO_4)^{2-}$ : les cristaux maclés obtenus contiennent environ 6 % de  $SO_3$ .

Au cours de ces synthèses, un silico-chromate de structure apatite a été obtenu. De formule  $Pb_{10}(CrO_4)_3(SiO_4)_3Cl_2$ , il est hexagonal  $P6_3/m$  avec  $a = 10,173$  et  $c = 7,408$  Å; les raies principales du diagramme de poudre sont : 4,195 (42) 11.1; 3,330 (42) 21.0; 3,036 (99) 22.1; 2,995 (100) 11.2 et 2,936 (62) 30.0. Ce composé serait très probablement identique à la « bellite »  $(Pb, Ag)_5(CrO_4, AsO_4, SiO_4)_3Cl$ .

Des cristaux de phoenicochroite très bien formés ont été synthétisés au-dessus de pH 9 et ont été étudiés gonimétriquement; ils sont monocliniques  $C2/m$  avec  $a = 14,014$  Å;  $b = 5,679$ ;  $c = 7,144$  et  $\beta = 115^\circ 14'$ .

Enfin la vauquelinite  $Pb_2Cu(PO_4)(CrO_4)(OH)$  et la fornacite  $Pb_2Cu(AsO_4)(CrO_4)(OH)$  ont été synthétisées respectivement entre pH 2 et pH 8 et entre pH 1,5 et pH 9,5 à partir de solutions aqueuses de 2 mM de  $Pb(NO_3)_2$ , 1 mM de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 1 mM de  $K_2CrO_4$  et 1 mM de  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  ou de  $H_3AsO_4$ .

**Mots clés :** iranite, hémihédrite, bellite, phoenicochroite, vauquelinite, fornacite, chromates de plomb, silico-chromates, phospho-chromates, arsénio-chromates.

*Iranite-hemihedrite, bellite, phoenicochroite, vauquelinite and fornacite : synthesis and new data.*

**Abstract.** — Hemihedrite and iranite crystals were obtained by hydrothermal synthesis at 230 °C, for a pH range included between 9 and 9.5, and from aqueous solutions of 0.5 millimole of  $K_2CrO_4$ , 1 mM of  $Pb(NO_3)_2$ , and 3 to 6 mM of  $ZnCl_2$  or  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ; the silicium originated in the inner surfaces of the Pyrex tubes. Electron microprobe analysis confirmed the respective formulas  $ZnPb_{10}(CrO_4)_6(SiO_4)_2(OH)$  and  $CuPb_{10}(CrO_4)_6(SiO_4)_2(OH)$ . Several partial analysis on natural material suggested that a solid solution extends between hemihedrite and iranite; further, it was possible to replace partially some of the  $(CrO_4)^{2-}$  groups by  $(SO_4)^{2-}$  groups: the resulting crystals, all of them twinned, contain about 6 wt %  $SO_3$ .

During these synthesis, a silico-chromate with an apatite structure was obtained; its formula is  $Pb_{10}(CrO_4)_3(SiO_4)_3Cl_2$  and it is hexagonal  $P6_3/m$  with  $a = 10.173$  and  $c = 7.408$  Å. The strongest lines in the X-ray powder pattern are : 4.195 (42) 11.1, 3.330 (42) 21.0, 3.036 (99) 22.1, 2.995 (100) 11.2 and 2.936 (62) 30.0. This compound would be very probably identical to the « bellite »  $(Pb, Ag)_5(CrO_4, AsO_4, SiO_4)_3Cl$ .

Very well shaped phoenicochroite crystals were synthesized above pH 9 and were studied with a two circle goniometer; they are monoclinic  $C2/m$  with  $a = 14.014$ ,  $b = 5.679$ ,  $c = 7.144$  Å and  $\beta = 115^\circ 14'$ .

Lastly vauquelinite  $Pb_2Cu(PO_4)(CrO_4)(OH)$  and fornacite  $Pb_2Cu(AsO_4)(CrO_4)(OH)$  were respectively synthesized between pH 2 and pH 8 and between pH 1.5 and pH 9.5 from aqueous solutions of 2 mM of  $Pb(NO_3)_2$ , 1 mM of  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 1 mM of  $K_2CrO_4$  and 1 mM of  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  or of  $H_3AsO_4$ .

**Key words :** iranite, hemihedrite, bellite, phoenicochroite, vauquelinite, fornacite, lead chromates, silico-chromates, phospho-chromates, arsenio-chromates.

## INTRODUCTION

Dans cet article seront surtout envisagés les problèmes cristallochimiques concernant la série iranite-hémihédrite ainsi que la bellite. Par contre, si la synthèse de la phoenicochroite, de la vauquelinite et de la fornacite ont apporté de nouvelles données, ces espèces sont cependant maintenant bien définies et ne nécessitent pas de nouvelle révision.

En ce qui concerne l'iranite, l'hémihédrite et la maintenant « défunte » khuniite, des données déficientes ont causé des problèmes avec la nomenclature.

En effet l'iranite a d'abord été décrite par Bariand et

Herpin (1963) et la formule erronée  $PbCrO_4 \cdot H_2O$  lui avait alors été attribuée. En 1970, Adib et Ottemann ont décrit sous le nom de « khuniite » un autre chromate de plomb de formule  $(Pb, Zn, Cu)_2(CrO_4)O$  et dont le gisement, iranien lui aussi, est situé à l'Est de celui de l'iranite. Il est malheureux qu'ils n'aient pas alors comparé leur minéral avec l'iranite car même l'examen le plus superficiel aurait démontré l'identité des deux espèces; il n'y aurait pas eu besoin d'un nouveau nom et une nouvelle définition de l'iranite aurait réglé parfaitement le problème.

Une redéfinition de la « khuniite » fut publiée ultérieurement par Adib *et al.* (1972) avec un mépris

étrange pour l'iranite — le nom n'est jamais mentionné — et proposant une formule chargée électriquement :  $Pb_5(Cu, Zn)(CrO_4)_3(SiO_4)_4$  ! Cet article essaie par ailleurs de montrer que la « khuniite » est également une espèce n'ayant aucune relation vis-à-vis de l'hémihédrite en citant des différences de composition chimique relativement insignifiantes et en proposant une maille triclinique ayant une orientation différente.

L'hémihédrite mentionnée précédemment fut décrite par Williams et Anthony (1970) à partir de matériel originaire d'Arizona ; sa formule est  $ZnPb_{10}(CrO_4)_6(SiO_4)_2F_2$ . Elle forme une série continue avec l'iranite (pôle cuprifère) comme l'a montré l'examen de l'iranite originale et des échantillons rapportés d'une mission en Iran en 1971.

Quant à la bellite, elle fut décrite par Petterd (1905), mais la description est insuffisante et supportée par une analyse probablement défectueuse en ce sens qu'il s'agissait sûrement d'un mélange. L'existence de cette espèce est demeurée obscure même si Strunz (1958) s'est attaqué au problème en attribuant au minéral la formule  $(Pb, Ag)_5(CrO_4, AsO_4, SiO_4)_3Cl$  afin d'en faire un homologue chromaté de la mimétite. Plus récemment cependant (Tasm. Dept. Mines, 1970) une nouvelle analyse a été réalisée sur le matériel original probable et l'espèce a été discréditée, étant considérée comme un mélange de crocoïte et de mimétite ; ceci semble malheureux car le nom mérite de survivre pour le chromate de plomb de structure type apatite.

Nous proposons donc de conserver le nom de bellite pour ce chromate artificiel dont l'équivalent naturel risque d'être rencontré tôt ou tard dans la nature.

## I. LA SÉRIE HÉMIHÉDRITE-IRANITE

### A. Synthèse.

Les premières analyses d'hémihédrite ayant montré la présence, confirmée ultérieurement par la détermination de la structure atomique (Mc Lean et Anthony, 1970), de teneurs en silicium non négligeables bien que quelque peu variables, il était alors intéressant d'entreprendre la synthèse de l'hémihédrite et de l'iranite d'une part pour vérifier la composition de ces deux minéraux et d'autre part afin d'en préciser les conditions de formation.

Les synthèses ont été effectuées par voie hydrothermale et pour des températures voisines de 230 °C, les solutions aqueuses des réactifs (30 cm<sup>3</sup> au total) étant introduites dans des tubes en Pyrex scellés par la suite. Les composés de départ étaient en général le chromate de potassium, le nitrate de plomb et les chlorures de cuivre ou de zinc ; le pH était ajusté par addition de  $NH_4OH$ .

Pour des pH acides et même neutres, c'est la crocoïte qui se forme bien que dans le cas de fortes concentrations en cuivre, ce soit la paratacamite qui ait été observée (pH = 5). Pour des pH basiques, de l'ordre de 9,5 par exemple, la crocoïte se forme encore si la concentration en ions Zn ou Cu est faible (prise de départ de l'ordre de 0,3 mM par exemple), par contre on obtient de la phoenicochroïte pour une prise de départ de 0,6 millimole de chlorure de Zn ou de cuivre.

L'iranite et l'hémihédrite ont été obtenues seulement

pour des valeurs du pH supérieures à 9 et pour des concentrations en ions Zn (ou Cu) importantes par rapport à celles des ions Pb : en effet le rapport  $\frac{Cu, Zn}{Pb}$

variait de 3 à 6 dans les solutions préparées alors qu'il est égal à 1/10 dans le minéral. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les compositions de départ suivantes (en millimoles) :

- 0,5 mM de  $K_2CrO_4$ ,
- 1 mM de  $Pb(NO_3)_2$ ,
- 3 à 6 mM de  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  ou  $ZnCl_2$ .

Dans ces conditions, des cristaux d'hémihédrite et d'iranite ont été obtenus, accompagnés de phoenicochroïte, de willémite et parfois d'hémimorphite pour les premiers, et de phoenicochroïte, de ténorite abondante et parfois de laurionite pour les seconds.

Nous pensions primitivement avoir obtenu des cristaux dépourvus de Si mais les analyses ultérieures à la microsonde ayant montré la présence systématique et uniforme de cet élément, il était évident que le silicium ne pouvait provenir que des parois des tubes en verre Pyrex, le pH élevé (entre 9 et 9,5) facilitant la mise en solution de la silice. Des essais dans des tubes en or ou dans des autoclaves revêtus intérieurement de téflon n'ont jamais donné l'hémihédrite mais seulement de la phoenicochroïte associée à de la zincite ; l'hémihédrite se formait dès que des fragments de verre Pyrex étaient ajoutés. Il est cependant possible que, dans la nature, l'hémihédrite et l'iranite puissent se former pour des pH inférieurs à ces valeurs : quelques cristaux d'hémihédrite ont été obtenus à pH 6 en utilisant de l'acétate de plomb et de l'acétate de zinc.

### B. Composition chimique.

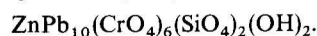
Les cristaux synthétiques d'hémihédrite et d'iranite ont été analysés à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA en utilisant la crocoïte comme étalon pour le dosage de Pb et Cr, la willémite pour Si et Zn, la sphalérite pour S et Zn et enfin la cuprite pour Cu.

Le tableau I donne les valeurs obtenues pour une hémihédrite de synthèse (moyenne de 8 analyses) et une

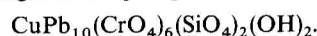
	Hémihédrite			Iranite		
	1	2	3	1	2	4
ZnO	2,60 %	0,97	2,67 %			
CuO				2,40 %	0,93	2,61 %
PbO	73,35	10	73,14	73,15	10	73,19
CrO <sub>3</sub>	19,79	6,02	19,66	20,10	6,13	19,67
SiO <sub>2</sub>	3,62	1,83	3,94	3,76	1,91	3,94
H <sub>2</sub> O	[0,64]	1,08	0,59	[0,59]	1,0	0,59
Total	100,00		100,00	100,00		100,00

TABLEAU I. — Composition chimique de l'hémihédrite et de l'iranite de synthèse.

1. Pourcentages pondéraux observés.
2. Rapports moléculaires établis sur la base de 10 PbO.
3. Pourcentages théoriques pour



4. Pourcentages théoriques pour



iranite de synthèse (moyenne de 7 analyses). L'eau n'étant évidemment pas dosée, nous avons admis que le complément à 100 du total représentait la teneur en eau.

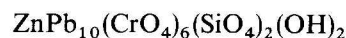
Ces résultats conduisent respectivement pour l'hémihédrite et l'iranite aux formules



et



soit



et  $\text{CuPb}_{10}(\text{CrO}_4)_6(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$  et confirment bien la formule donnée par Williams et Anthony (1970) pour

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CuO	3,34 %	2,56	2,38	2,29	1,60	1,38	0,22	0,08	0,04
ZnO	0,10	0,23	1,08	0,43	1,33	1,47	2,06	2,27	2,49
PbO	69,50	71,10	71,10		73,20	72,20	67,40	68,40	
CrO <sub>3</sub>	18,35	19,33	18,27		18,46	19,04	17,50	17,79	

TABLEAU II. — Analyses chimiques partielles de termes de la série iranite-hémihédrite.

1. Iranite, Magdalena (New Mexico). Moyenne de deux analyses; analyste : M. Duggan.
2. Iranite, Sebarz (Iran); localité type. Moyenne de deux analyses; analyste : M. Duggan.
3. Iranite, Chah Khuni (Iran). Analyste : M. Duggan.
4. Iranite, Seh Changi (Iran). Analyste : J. Allen.
5. Iranite, Seh Changi (Iran). Analyste : M. Dugan.
6. Hémihédrite, Seh Changui (Iran). Analyste : M. Duggan.
7. Hémihédrite, Boulder City (Arizona). Moyenne de deux analyses; analyste : M. Duggan.
8. Hémihédrite, Wickenburg (Arizona). Moyenne de deux analyses; analyste : M. Duggan.
9. Hémihédrite, Florence (Arizona); localité type. Analyste : M. Dugan.

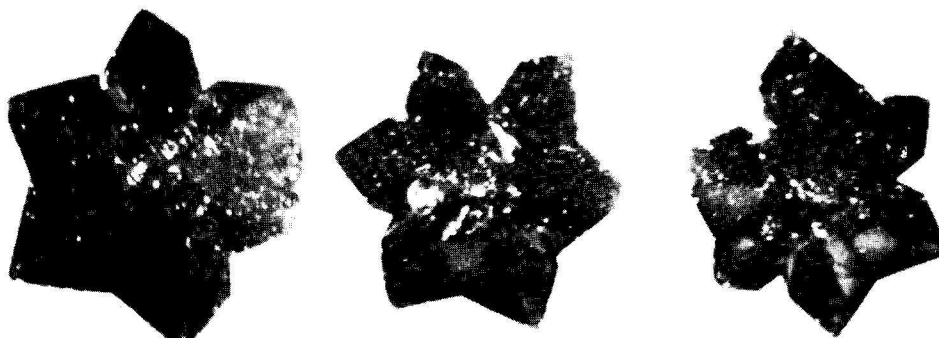
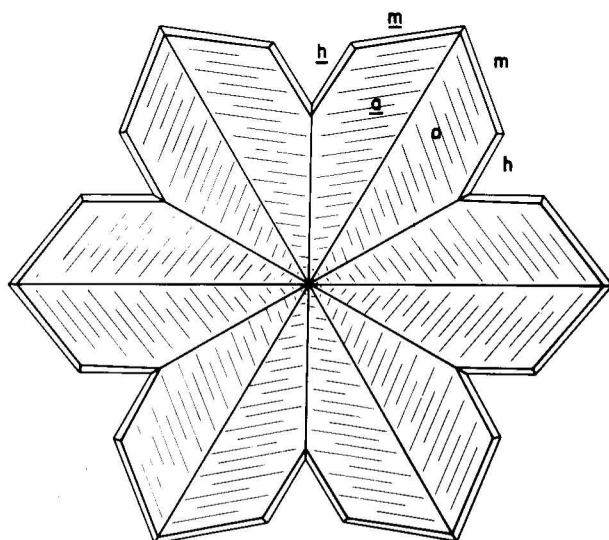


FIG. 1. — a : Cristaux maclés d'hémihédrite sulfatée. (Photo N. Bariand).



b : Projection orthographique de la maclé. Les cristaux, étant hémihédres, alternent suivant la succession : droit-gauche-droit-gauche, etc, a {100}, m {110}, h {101}.

l'hémihédrite. En ce qui concerne l'iranite; des diagrammes de poudre ont montré l'identité entre le produit de synthèse et les cristaux de l'étude originale (Bariand et Herpin, 1963) dont la formule  $\text{Pb}(\text{CrO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  est par conséquent incorrecte. L'examen des diverses analyses montre aussi que le rapport Cr/Si, théoriquement égal à 3, est en fait toujours légèrement supérieur à cette valeur, aussi bien dans l'hémihédrite que dans l'iranite.

Par ailleurs, depuis leur première description, un certain nombre de localités ont été trouvées pour ces espèces. Quelques analyses partielles ont donc été réalisées aussi bien pour ces nouveaux échantillons que pour les échantillons types. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau II et mettent parfaitement en évidence la série continue qui s'étend entre l'iranite et l'hémihédrite. D'autre part, si les minéraux de synthèse contiennent des groupements (OH), il faut noter que F peut se substituer en grande partie à (OH) dans les hémihédrites naturelles; il ne nous semble cependant pas nécessaire d'introduire un nouveau nom pour distinguer les termes fluorés des termes hydroxylés.

### Hémihédrite sulfatée.

Étant donné l'identité des charges des radicaux ( $\text{CrO}_4$ ) et ( $\text{SO}_4$ ) ainsi que la similitude des rayons ioniques de  $\text{Cr}^{6+}$  et  $\text{S}^{6+}$  nous avons essayé des synthèses où le nitrate de plomb a été remplacé par du sulfate de plomb.

Les cristaux d'hémihédrite obtenus forment des étoiles à six branches associant douze cristaux maclés (Figure 1).

Dans chaque branche, deux cristaux sont maclés par pseudo-symétrie suivant (104); les deux cristaux adjacents de deux branches voisines sont maclés suivant (012).

Malheureusement des défauts de polissage des échantillons n'ont pas permis d'obtenir des analyses aussi précises que dans le cas de l'hémihédrite pure; on constate cependant que la teneur en  $\text{SO}_3$  peut atteindre au minimum 6%. La formule peut alors s'écrire  $\text{ZnPb}_{10}[(\text{Cr}, \text{S})\text{O}_4]_6(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$  avec un rapport Cr/S voisin de 1,6.

Il faut noter que le remplacement de  $\text{Cr}^{6+}$  par  $\text{S}^{6+}$  a aussi été observé, bien qu'à une échelle moins importante, dans la phoenicochroïte  $\text{Pb}_2(\text{CrO}_4)\text{O}$  de Seh-Changi (Iran), isostructurale avec la lanarkite  $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ ; la teneur en  $\text{SO}_3$  y atteint 0,91% pour une teneur en  $\text{CrO}_3$  de 17,05% (Poullen, 1976).

Des essais de remplacement de Cr par S dans l'iranite n'ont pas abouti à des résultats tangibles.

### C. Propriétés cristallographiques.

Les cristaux d'hémihédrite synthétiques obtenus, de l'ordre de 0,5 mm, sont brun orangé à brun foncé; parfois maclés, ils sont le plus souvent bien formés (Figure 2a) et les formes suivantes ont été observées. Rappelons, par ailleurs, qu'il s'agit de cristaux hémihédres.

(010) et (0 $\bar{1}$ 0), (100) et ( $\bar{1}$ 00), (001), (110), (1 $\bar{1}$ 0), (210), ( $\bar{2}\bar{1}$ 0), (102), (101), (0 $\bar{1}$ 1), (0 $\bar{1}$ 2), (021), (1 $\bar{1}$ 1), (111), ( $\bar{1}\bar{1}$ 1), ( $\bar{1}$ 21), (122), ( $\bar{1}$ 32).

Les paramètres de l'hémihédrite et de l'iranite synthétiques, ainsi que ceux de l'hémihédrite sulfatée, ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips. Ces valeurs sont comparées dans le tableau III à celles des cristaux naturels publiés dans les descriptions originales. Comme Williams et Anthony (1970) d'une part, et Bariand et Herpin (1963) d'autre part ont choisi des orientations différentes de la maille triclinique, les valeurs correspondantes obtenues par le calcul sont indiquées par le sens de la flèche. Les matrices de transformation pour passer d'un repère à l'autre sont les suivantes :

$$\begin{array}{l} \text{hémihédrite} \rightarrow \text{iranite} : \begin{vmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & \bar{1} & \bar{1} \end{vmatrix} \\ (\text{W} - \text{A}) \quad (\text{B} - \text{H}) \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{iranite} \rightarrow \text{hémihédrite} : \begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix} \\ (\text{B} - \text{H}) \quad (\text{W} - \text{A}) \end{array}$$

On constate une variation assez faible des angles et des paramètres (moins de 1/100 en valeur relative) ce qui semble normal étant donné les rayons ioniques de  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivement égaux à 0,74 et 0,72 Å. Quant à

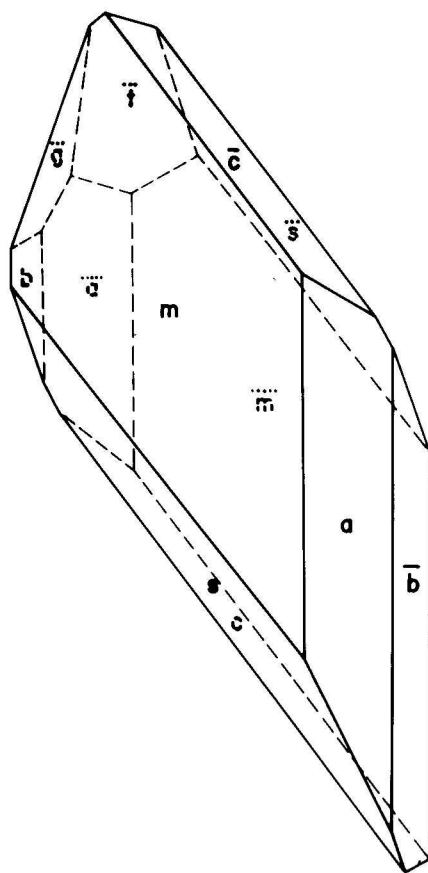
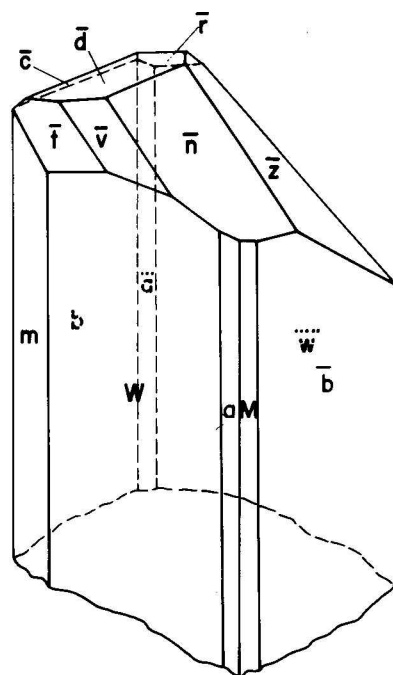


FIG. 2. — a : Cristal d'hémihédrite synthétique.  
b : Cristal d'iranite synthétique. Les notations correspondant aux symboles attribués aux faces sont données dans Williams et Anthony (1970).

l'hémihédrite sulfatée, elle présente la maille la plus petite conformément à la taille plus réduite de  $\text{S}^{6+}$  par rapport à celle de  $\text{Cr}^{6+}$ .

	1	2	3	4	5
a	9,509 Å	9,497 Å	9,467 Å	9,543 Å	9,54 Å
b	11,452	11,443	11,386	11,403	11,435
c	10,849	10,841	10,828	10,740	10,844
α	120°27'	120°30'	120°31'	120°26'	115°30'
β	92°04'	92°06'	91°42'	92°30'	86°17'
γ	55°51'	55°50'	56°05'	55°33'	56°12'
	↑	↓	↑	↑	↑
a	9,965 Å	9,953 Å	9,949 Å	9,899 Å	10,02 Å
b	9,509	9,497	9,467	9,543	9,54
c	9,926	9,910	9,857	9,910	9,89
α	110°29'	110°28'	110°24'	111°03'	104°30'
β	56°06'	56°10'	56°17'	65°40'	66°00'
γ	108°00'	107°58'	108°14'	108°12'	108°30'

TABLEAU III. — Paramètres de l'hémihédrite et de l'iranite.

1. Hémihédrite synthétique.
2. Hémihédrite naturelle (Williams et Anthony, 1970).
3. Hémihédrite sulfatée.
4. Iranite synthétique.
5. Iranite naturelle (Bariand et Herpin, 1963).

Le diagramme de poudre indexé de l'hémihédrite synthétique est donné dans le tableau IV.

## II. BELLITE

### A. Composition chimique.

Au cours de ces synthèses nous avons obtenu plusieurs fois, avec les mêmes quantités de réactifs utilisées pour l'obtention de l'hémihédrite mais semble-t-il sous des conditions légèrement réductrices, des prismes hexagonaux {10.0} rouge sang avec une terminaison pyramidale ou des dipyramides hexagonales {10.1} donnant un cliché de poudre extrêmement voisin de celui de la mimétite.

Il était alors logique de penser à un composé  $Pb_5(CrO_4)_3Cl$  de structure type apatite puisque, selon Shannon et Prewitt (1969), les rayons ioniques de  $As^{5+}$  et de  $Cr^{5+}$  en coordination tétraédrique sont respectivement de 0,335 et 0,35 Å, et donc très voisins. Bien entendu le radical  $(CrO_4)^{3-}$  nécessaire pour équilibrer les charges requiert alors la présence de l'ion  $Cr^{5+}$ .

En effet, différents composés où le chrome semble bien être sous la valence 5 sont connus, comme par

d <sub>obs</sub>	I	hkl	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	I	hkl	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	I	hkl	d <sub>calc</sub>
8,77	2	001	8,768	2,622	9	34 $\bar{1}$	2,622	1,981	3	1 $\bar{1}$ 3	1,982
7,39	1	100	7,375	2,615	8	301	2,617			01 $\bar{5}$	1,981
5,528	7	111	5,517			32 $\bar{2}$	2,614			20 $\bar{3}$	1,980
5,430	6	0 $\bar{1}$ 2	5,420	2,574	12	213	2,574	1,961	9	402	1,962
4,889	53	120	4,886	2,559	17	1 $\bar{1}$ 4	2,559			41 $\bar{1}$	1,960
4,694	27	122	4,694			302	2,558	1,949	4	23 $\bar{5}$	1,949
4,401	23	11 $\bar{2}$	4,401	2,524	9	32 $\bar{2}$	2,522	1,945	4	401	1,946
4,369	29	220	4,369	2,459	8	300	2,459			2 $\bar{3}$ 2	1,945
4,160	7	1 $\bar{1}$ 0	4,164			1 $\bar{1}$ 3	2,457			314	1,944
3,924	24	201	3,922	2,443	5	240	2,443	1,928	7	15 $\bar{1}$	1,929
3,834	6	020	3,832	2,426	7	2 $\bar{2}$ 2	2,428			10 $\bar{4}$	1,926
3,693	23	13 $\bar{2}$	3,696			340	2,424	1,924	6	21 $\bar{4}$	1,924
		200	3,688	2,360	8	430	2,359			1 $\bar{4}$ 2	1,923
3,655	9	23 $\bar{1}$	3,652	2,329	18	04 $\bar{2}$	2,329	1,913	18	2 $\bar{5}$	1,913
3,594	8	22 $\bar{2}$	3,593	2,306	9	1 $\bar{3}$ 1	2,305			450	1,912
3,532	9	02 $\bar{3}$	3,532	2,294	4	1 $\bar{2}$ 1	2,295	1,901	14	423	1,901
3,505	20	01 $\bar{3}$	3,501	2,261	2	204	2,261			31 $\bar{3}$	1,900
3,486	19	202	3,482	2,247	9	35 $\bar{2}$	2,247	1,882	10	30 $\bar{2}$	1,883
3,473	19	23 $\bar{2}$	3,471	2,233	2	04 $\bar{4}$	2,234			3 $\bar{3}$ 3	1,882
3,406	31	12 $\bar{3}$	3,404	2,193	23	44 $\bar{2}$	2,194			54 $\bar{1}$	1,881
3,335	11	11 $\bar{3}$	3,335			35 $\bar{3}$	2,193	1,872	6	26 $\bar{3}$	1,872
		212	3,335	2,182	16	440	2,184			540	1,871
3,304	100	1 $\bar{2}$ 2	3,306			223	2,183	1,856	3	023	1,856
3,177	39	111	3,178	2,168	4	3 $\bar{1}$ 1	2,169	1,842	7	400	1,844
3,166	58	320	3,167			224	2,168			36 $\bar{5}$	1,844
3,115	70	103	3,113			43 $\bar{2}$	2,168			014	1,841
3,103	23	012	3,100	2,154	4	04 $\bar{1}$	2,155	1,826	12	231	1,827
3,093	14	130	3,091			03 $\bar{5}$	2,153			46 $\bar{2}$	1,826
3,071	7	21 $\bar{2}$	3,071	2,139	9	02 $\bar{5}$	2,141			221	1,825
3,043	10	20 $\bar{1}$	3,043			031	2,138	1,811	12	520	1,812
3,003	21	33 $\bar{1}$	3,005	2,128	9	341	2,127			11 $\bar{5}$	1,812
		1 $\bar{2}$ 3	3,004			13 $\bar{5}$	2,127			54 $\bar{2}$	1,810
2,935	54	021	2,935	2,081	20	2 $\bar{2}$ 0	2,082	1,796	4	44 $\bar{4}$	1,796
2,922	22	23 $\bar{3}$	2,924			15 $\bar{2}$	2,081			2 $\bar{2}$ 5	1,796
		003	2,923	2,070	3	15 $\bar{4}$	2,069			032	1,795
2,856	41	24 $\bar{2}$	2,857	2,048	2	130	2,048	1,789	6	55 $\bar{2}$	1,790
2,784	40	22 $\bar{3}$	2,784	2,034	6	1 $\bar{1}$ 5	2,035			1 $\bar{4}$ 1	1,790
2,763	7	1 $\bar{2}$ 0	2,763			45 $\bar{1}$	2,032			311	1,790
2,721	20	14 $\bar{2}$	2,721	2,017	15	44 $\bar{3}$	2,017			321	1,788
		2 $\bar{1}$ 3	2,721			12 $\bar{5}$	2,017	1,782	7	224	1,783
2,705	17	231	2,703	2,009	16	04 $\bar{5}$	2,010			131	1,782
2,683	11	24 $\bar{3}$	2,681			13 $\bar{5}$	2,011			541	1,782
2,664	3	14 $\bar{3}$	2,665	2,000	9	441	2,002			235	1,781
2,651	4	122	2,650			24 $\bar{5}$	1,999				
2,641	5	31 $\bar{1}$	2,642			432	1,998				

TABLEAU IV. — Diagramme de poudre de l'hémihédrite synthétique. Chambre Guinier-de-Wolff Nonius; radiation  $CuK\alpha_1$ ;  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ .



exemple  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{OH})$ . Par ailleurs, Banks *et al.* (1971) ont montré l'existence du radical  $(\text{CrO}_4)^{3-}$  en étudiant les spectres RPE de chlorapatites dopées au chrome et obtenues par voie sèche dans un flux de  $\text{CaCl}_2$  en excès. Il en serait de même du composé  $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3(\text{OH})$  obtenu par Johnson (1960); ce dernier pensait avoir obtenu en fait le composé  $10 \text{CaO} \cdot 4 \text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  où le chrome intervenait avec les valences 6 et 3 mais il est très vraisemblable qu'il s'y trouvait plutôt sous la valence 5 car le fait que l'analyse ait donné 35,6 % de  $\text{CrO}_3$  et 13,25 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (par différence !) n'est pas significatif, une dismutation du type  $3 \text{Cr}^{5+} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+}$  intervenant lors de la mise en solution.

Comme il est possible de tester  $\text{Cr}^{6+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  à l'aide de réactifs appropriés, nous avons tenté l'essai : seul  $\text{Cr}^{6+}$  était présent. D'autre part, la présence d'un trouble lors de la mise en solution a suggéré la présence de silice. Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau V ; la teneur en chlore, trop élevée semble due à une erreur analytique mais, étant donné les quantités de produit disponible, il n'a pas été jugé utile de recommencer la détermination, le problème ne portant pas sur cet élément.

	1	2
PbO	80,15%	80,66%
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	10,50	10,34
$\text{SiO}_2$	6,42	6,32
Cl	4,00	2,56
Total	101,07	100,58
-0=Cl	0,50	0,58
Total	100,17	100,00

TABLEAU V. — Composition chimique de la bellite.

1. Bellite de synthèse ; analyste : M. Duggan.
2. Pourcentages théoriques pour  $\text{Pb}_{10}(\text{CrO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}_2$ .

Le rapport Cr/Si est égal à 0,98 et la formule correspond à  $\text{Pb}_{10}(\text{CrO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}_2$ . Dans une structure de type apatite, 6 tétraèdres  $(\text{PO}_4)^{3-}$  sont donc remplacés par 3  $(\text{CrO}_4)^{2-} + 3 (\text{SiO}_4)^{4-}$ , ce qui est équivalent du point de vue des charges.

La structure atomique de cette « bellite » est actuellement en cours de détermination.

### B. Propriétés cristallographiques.

Les paramètres obtenus avec une chambre de précession, ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir des  $d_{hkl}$  d'un diagramme de poudre effectué dans une chambre Guinier-de-Wolff utilisant la radiation  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre. Ils sont comparés dans le tableau VI à ceux de la bellite  $(\text{Pb}, \text{Ag})_5(\text{CrO}_4, \text{AsO}_4, \text{SiO}_4)_3\text{Cl}$  de Strunz (1958) et à ceux de la mimétite.

Cette dernière espèce est parfois considérée comme monoclinique pseudo-hexagonale avec  $a = 10,24$ ;  $b = 20,48$ ;  $c = 7,45 \text{ \AA}$  et  $\beta = 120^\circ$  (Keppler, 1968). l'examen des clichés de précession n'a pas révélé une

telle symétrie chez ce silico-chromate de plomb artificiel dont le diagramme de poudre indexé est donné dans le tableau VII.

	1	2	3
a	10,173 $\text{Å}$	10,13 $\text{Å}$	10,26 $\text{Å}$
c	7,408	7,39	7,44
V	663,9 $\text{Å}^3$	656,7 $\text{Å}^3$	678,3 $\text{Å}^3$
groupe spatial	$\text{P6}_3/\text{m}$		$\text{P6}_3/\text{m}$

TABLEAU VI. — Paramètres de la bellite et de la mimétite.

$d_{\text{obs}}$	l	hkl	$d_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}$	l	hkl	$d_{\text{calc}}$
5,089	8	11.0	5,086	2,302	7	30.2	2,301
4,405	32	20.0	4,405	2,222	10	11.3	2,221
4,195	42	11.1	4,193	2,203	7	40.0	2,203
3,784	2	20.1	3,786	2,097	32	22.2	2,097
3,705	8	00.2	3,703	2,040	15	31.2	2,040
3,416	32	10.2	3,415	2,022	7	32.0	2,021
3,330	42	21.0	3,330	1,984	21	21.3	1,984
3,036	99	21.1	3,037	1,950	22	32.1	1,950
2,995	100	11.2	2,995	1,922	19	41.0	1,922
2,936	62	30.0	2,937	1,894	21	40.2	1,893
2,835	1	20.2	2,835	1,853	11	00.4	1,852
2,731	1	30.1	2,730	1,741	3	11.4	1,740
2,544	3	22.0	2,543	1,707	5	41.2	1,706
2,477	1	21.2	2,477	1,665	5	42.0	1,665
2,445	1	31.0	2,443	1,652	5	33.1	1,653
2,320	2	31.1	2,321				

TABLEAU VII. — Diagramme de poudre de la bellite synthétique. Chambre Guinier-de-Wolff Nonius. Radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  :  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ .

### III. PHOENICOCHROITE

Observée semble-t-il pour la première fois par Lehmann (1767), la phoenicochroite est restée cependant très mal définie jusqu'à ce que Williams *et al.* (1970) donnent une description complète de cette espèce et de sa structure atomique.

Ce composé, de formule  $\text{Pb}_2\text{CrO}_4\text{O}$  et facile à obtenir par addition de nitrate de plomb à une solution de chromate de potassium, avait apparemment déjà été obtenu par Dulong (1812). Plus récemment, Charretton (1956) a montré qu'il était stable entre pH 9,5 et pH 11,5; au dessous, c'est la crocoïte qui est stable. L'association de la phoenicochroite et, ou de l'iranite (Chah Khuni et Seh-Changi, Iran), ou de l'hémihédrite (Rat Tail claim, Arizona), est donc caractéristique d'un milieu de formation basique.

La phoenicochroite obtenue dans ces conditions est toujours pulvérulente et ne fournit aucun cristal mesurable, même pour des essais réalisés à 230 °C. Nous avons cependant obtenu d'excellents cristaux, atteignant parfois 1 mm, en association avec l'hémihédrite et surtout l'iranite (Figure 3).

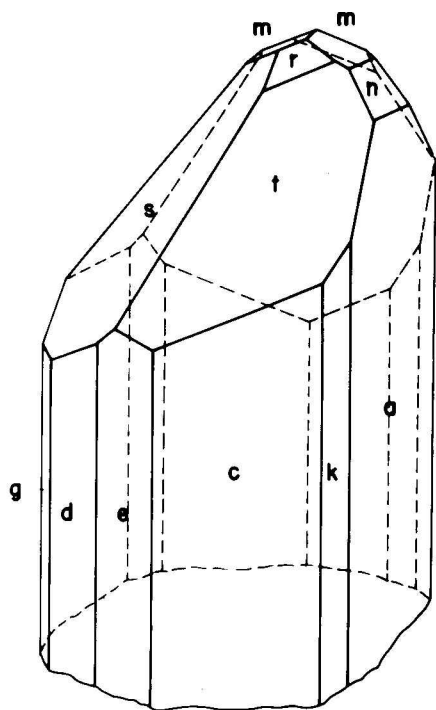


FIG. 3. — Cristal de phoenicochroïte.  $a \{100\}$ ,  $k \{201\}$ ,  $c \{001\}$ ,  $e \{101\}$ ,  $d \{201\}$ ,  $g \{401\}$ ,  $s \{311\}$ ,  $t \{112\}$ ,  $n \{310\}$ ,  $r \{111\}$ ,  $m \{110\}$ .

Le tableau VIII donne les coordonnées des pôles des faces observées, beaucoup de ces valeurs n'ayant jamais été publiées : en effet, la phoenicochroïte se présente rarement en cristaux nets dans la nature et ceux-ci sont le plus souvent corrodés ou en masses informes. Les formes les plus communes sont  $\{201\}$  souvent très développée et qui correspond à un clivage parfait,  $\{100\}$  et  $\{001\}$ . La forme  $\{010\}$  a seulement été observée sur les cristaux de Beresov (URSS) et de Potter-Cramer (Arizona) par Williams *et al.* (1970).

Les tableaux IX et X donnent respectivement les paramètres et le diagramme de poudre de la phoenicochroïte de synthèse.

hkl	$\phi_1$	$\rho_1$	$\phi_2$	$\rho_2$	C	A
100	90°00'	90°00'	0°00'	90°00'	64°46'	0°00'
010	0°00'	90°00'	0°00'	0°00'	90°00'	90°00'
001	90°00'	25°14'	64°46'	90°00'	0°00'	64°46'
110	24°08'	90°00'	0°00'	24°08'	79°58'	65°52'
310	53°21'	90°00'	0°00'	53°21'	70°00'	36°39'
201	90°00'	57°58'	32°02'	90°00'	32°44'	32°02'
$\bar{1}01$	-90°00'	5°16'	95°16'	90°00'	30°30'	95°16'
$\bar{2}01$	-90°00'	33°15'	123°15'	90°00'	58°30'	123°15'
$\bar{4}01$	-90°00'	60°43'	150°43'	90°00'	85°57'	150°43'
111	39°27'	58°27'	44°01'	48°51'	45°15'	57°13'
$\bar{1}12$	16°47'	33°18'	79°16'	58°17'	34°33'	80°53'
$\bar{1}11$	-4°11'	51°36'	95°16'	38°36'	57°29'	93°17'
$\bar{3}11$	-44°06'	60°17'	140°39'	51°25'	79°01'	127°11'
$\bar{4}21$	-35°19'	72°02'	150°43'	39°06'	87°27'	123°22'

TABLEAU VIII. — Coordonnées des pôles des faces de la phoenicochroïte.

	1	2	3
a	14,014 Å	14,001 Å	13,914 Å
b	5,679	5,675	5,672
c	7,174	7,137	7,123
$\beta$	115°14'	115°13'	115°15'
V	514,3 Å <sup>3</sup>	513,0 Å <sup>3</sup>	508,4 Å <sup>3</sup>
(groupe spatial)	C 2/m	C 2/m	C 2/m

TABLEAU IX. — Paramètres de la phoenicochroïte.

1. Phoenicochroïte synthétique.
2. Phoenicochroïte de Potter-Cramer, Arizona. Williams *et al.* (1970).
3. Phoenicochroïte de Seh Changi (Iran). Poullen (1976).

$d_{obs}$	I	hkl	$d_{calc}$	$d_{obs}$	I	hkl	$d_{calc}$
6,48	15	001	6,463	2,187	3	31 $\bar{3}$	2,188
6,35	17	200	6,338	2,133	5	022	2,133
5,985	12	20 $\bar{1}$	5,972	2,113	10	420	2,115
4,442	14	11 $\bar{1}$	4,438			600	2,113
3,789	8	201	3,789	2,058	16	42 $\bar{2}$	2,058
3,740	2	111	3,737	2,019	1	312	2,019
3,545	6	31 $\bar{1}$	3,542	1,991	4	60 $\bar{3}$	1,991
3,391	100	310	3,390	1,951	5	511	1,951
3,231	13	002	3,231	1,877	10	113	1,877
2,985	73	40 $\bar{2}$	2,987	1,869	18	71 $\bar{2}$	1,870
2,884	20	31 $\bar{2}$	2,882			222	1,869
2,841	45	020	2,839	1,859	5	421	1,860
2,652	3	311	2,652	1,828	2	13 $\bar{1}$	1,829
2,594	4	021	2,600	1,819	1	22 $\bar{3}$	1,820
		220	2,591	1,779	7	40 $\bar{4}$	1,778
2,565	6	22 $\bar{1}$	2,564	1,771	7	62 $\bar{2}$	1,771
2,512	13	51 $\bar{1}$	2,512	1,754	4	20 $\bar{4}$	1,755
2,482	15	202	2,482	1,748	1	80 $\bar{2}$	1,747
2,460	6	401	2,461	1,728	14	330	1,728
2,371	7	20 $\bar{3}$	2,371	1,718	5	80 $\bar{1}$	1,718
2,315	10	510	2,315	1,695	6	620	1,695
2,273	13	221	2,272	1,666	10	13 $\bar{2}$	1,666
2,266	12	60 $\bar{2}$	2,265	1,647	3	33 $\bar{2}$	1,646
2,205	1	42 $\bar{1}$	2,204				

TABLEAU X. — Diagramme de poudre de la phoenicochroïte synthétique.

Chambre Guinier-de Wolff Nonius.  
Radiation  $CuK\alpha_1$  :  $\lambda = 1,5405$  Å.

cochroïte de synthèse. Parmi les valeurs des paramètres, celles données par Poullen (1976) sont légèrement plus faibles mais il faut rappeler que la phoenicochroïte de Seh-Changi (Iran) contient près de 1 % de  $SO_3$  en remplacement de  $CrO_3$ .

#### IV. VAUQUELINITE-FORNACITE

La vauquelinite, phospho-chromate hydraté de cuivre et de plomb, a été observée par Macquart dès 1789 mais le phosphore n'y fut décelé qu'en 1867 par Nordenskiöld ; la fornacite, son équivalent arsenié, fut décrite par Lacroix en 1915 mais la première analyse n'a été donnée qu'en 1951 par Guillemin et Prouvost.

Nous avons obtenu ces deux minéraux, dans un domaine de température compris entre 180 et 230 °C, pour les compositions suivantes :

vauquelinite	fornacite
2 mM Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2 mM Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1 mM CuCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	1 mM CuCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
1 mM Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12 H <sub>2</sub> O	1 mM H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>
1 mM K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1 mM K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>

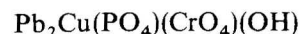
La vauquelinite a été obtenue pour des pH compris entre 2 et 8 cependant, au-dessus de pH 6,5, le composé est moins bien cristallisé et les raies du diagramme de poudre sont floues. Quant à la fornacite, elle a été obtenue entre pH 1,5 (avec de la crocoïte abondante) et pH 9,5. Ces deux minéraux sont donc stables dans une gamme de pH assez vaste.

	Vauquelinite		Fornacite	
	1	2	3	4
PbO	64,3 %	63,24 %	61,7 %	59,53 %
CuO	10,9	11,27	9,9	10,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,1	10,05		
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			16,3	15,32
CrO <sub>3</sub>	12,8	14,17	12,1	13,34
H <sub>2</sub> O	1,8	1,27	1,1	1,20
total	99,9	100,00	101,1	100,00
	5	6	7	8
a	13,760 Å	13,754 Å	8,093 Å	8,101 Å
b	5,817	5,806	5,923	5,893
c	9,554	9,563	17,594	17,547
β	94°34'	94°34'	110°00'	110°00'

TABLEAU XI. — Composition chimique et paramètres de la vauquelinite et de la fornacite.

- Composition de la vauquelinite de synthèse; analyste : H. Vachey.
- Pourcentages théoriques pour Pb<sub>2</sub>Cu(PO<sub>4</sub>)(CrO<sub>4</sub>)(OH).
- Composition de la fornacite de synthèse; analyste : H. Vachey.
- Pourcentages théoriques pour Pb<sub>2</sub>Cu(AsO<sub>4</sub>)(CrO<sub>4</sub>)(OH).
- Paramètres de la vauquelinite synthétique.
- Paramètres de la vauquelinite de Beresov, Fanfani et Zanazzi, 1968.
- Paramètres de la fornacite synthétique.
- Paramètres de la fornacite de Rénéville, Congo; Cocco et al., 1967.

La composition chimique des produits de synthèse conduit bien respectivement aux formules



et Pb<sub>2</sub>Cu(AsO<sub>4</sub>)(CrO<sub>4</sub>)(OH); elle est reportée, ainsi que les paramètres obtenus par affinement des valeurs de  $d_{hkl}$  des diagrammes de poudre, dans le tableau XI. Ces paramètres sont par ailleurs comparés à ceux obtenus sur des cristaux naturels par Fanfani et Zanazzi (1968) et par Cocco et al. (1967). Le diagramme de poudre indexé de la fornacite synthétique est donné dans le tableau XII.

d <sub>obs</sub>	I	hkl	d <sub>calc</sub>	d <sub>obs</sub>	I	hkl	d <sub>calc</sub>
8,28	9	002	8,269	2,441	7	31 $\bar{3}$	2,439
4,82	45	012	4,815			12 $\bar{4}$	2,439
4,50	5	11 $\bar{2}$	4,494	2,407	7	024	2,407
4,133	13	004	4,133	2,333	32	22 $\bar{3}$	2,335
4,012	13	20 $\bar{2}$	4,015			310	2,331
3,737	30	112	3,745	2,297	2	30 $\bar{6}$	2,298
3,490	14	11 $\bar{4}$	3,481	2,248	3	22 $\bar{4}$	2,246
3,451	6	20 $\bar{4}$	3,446	2,204	1	025	2,206
3,389	15	014	3,390	2,173	5	124	2,174
3,318	100	21 $\bar{2}$	3,324	2,131	1	22 $\bar{5}$	2,131
3,190	15	21 $\bar{3}$	3,195	2,085	15	12 $\bar{6}$	2,084
3,061	44	202	3,077	2,057	7	11 $\bar{8}$	2,057
2,992	37	211	2,986	2,004	10	223	2,005
2,964	51	020	2,962			31 $\bar{7}$	2,004
2,934	25	10 $\bar{6}$	2,932			22 $\bar{6}$	2,001
2,808	47	114	2,816	1,992	1	32 $\bar{2}$	1,994
2,791	16	022	2,788	1,970	1	32 $\bar{1}$	1,972
2,753	9	006	2,756	1,921	7	032	1,920
2,722	30	21 $\bar{5}$	2,724	1,896	19	40 $\bar{6}$	1,898
		12 $\bar{2}$	2,721	1,864	13	31 $\bar{8}$	1,865
2,669	2	121	2,669	1,835	6	21 $\bar{9}$	1,838
2,630	4	11 $\bar{6}$	2,628	1,827	4	132	1,828
2,523	8	122	2,525	1,815	2	32 $\bar{6}$	1,815
2,473	3	213	2,475	1,771	18	23 $\bar{2}$	1,772

TABLEAU XII. — Diagramme de poudre de la fornacite synthétique. Chambre Guinier-de Wolff Nonius. Radiation CuKα<sub>1</sub>; λ = 1,5405 Å.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tout spécialement Marjorie Duggan et Hélène Vachey qui ont analysé un certain nombre de ces chromates, C. Desnoyers et M. Khadem qui ont réalisé les analyses à la microsonde électronique et enfin M. C. Sichère qui nous a aidés dans la réalisation des synthèses.

Reçu le 3 janvier 1980  
 Accepté le 21 janvier 1980

## RÉFÉRENCES

- ADIB, D. et OTTEMANN, J. (1970). — Some new lead oxide minerals and murdochite from T. Khuni Mine, Anarak, Iran. *Mineral. Deposita*, 5, 86-93.
- ADIB, D., OTTEMANN, J. et NUBER, B. (1972). — Further data on khuniite from the Tschah Khuni Mine, Anarak, Iran. *Neues Jb. Miner. Monatsh.*, 328-335.
- BANKS, E., GREENBLATT, M. et MCGARVEY, B. R. (1971). — Electron spin resonance of CrO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in chlorapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. *Journ. Solid State Chem.*, 3, 308-313.
- BARIAND, P. et HERPIN, P. (1963). — Une nouvelle espèce minérale : l'iranite, chromate hydraté de plomb. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 86, 133-135.
- CHARRETON, B. (1956). — Contribution à l'étude de sels basiques très peu solubles. Application à quelques sels de plomb. Thèse, Paris.
- COCCO, G., FANFANI, L. et ZANAZZI, P. F. (1967). — The crystal structure of fornacite. *Zeit. Krist.*, 124, 385-397.
- DULONG, P. L. (1812). — Recherches sur la décomposition



- mutuelle des sels insolubles et des sels solubles. *Annales Chim.*, 82, 273-308.
- FANFANI, L. et ZANAZZI, P. F. (1968). — The crystal structure of vauquelinite and the relationships to fornacite. *Zeit. Krist.*, 126, 433-443.
- GUILLEMIN, C. et PROUVOST, J. (1951). — Étude de la série : fornacite-vauquelinite. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 74, 432-438.
- JOHNSON, W. (1960). — Two synthetic compounds containing chromium in different valency states. *Min. Mag. G.B.*, 32, 408-411.
- KEPPLER, U. (1968). — Monokliner mimetesit  $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ . *Neues Jb. Miner. Monatsh.*, 359-363.
- LEHMANN, J. G. (1767). — De nova minerae plumbi specie crystallina rubra. Lettre au Comte de Buffon, traduite dans *Neues Hamburg Mag.*, 7, 336-348.
- MCLEAN, W. J. et ANTHONY, J. W. (1970). — The crystal structure of hemihedrite. *Amer. Mineralogist*, 55, 1103-1114.
- PETTERD, W. F. (1905). — *Rep. Secr. Mines Tasmania*, p. 83.
- POULLEN, J. F. (1976). — Répartition du chrome dans la zone d'oxydation associée au gisement de plomb-zinc de Seh-Changi, Iran. Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Paris.
- SHANNON, R. D. et PREWITT, C. T. (1969). — Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.*, B25, 925.
- STRUNZ, H. (1958). — Bellit, ein chromat-apatit. *Naturwissenschaften*, 45, 127-128.
- WILLIAMS, S. A. et ANTHONY, J. W. (1970). — Hemihedrite, a new mineral from Arizona. *Amer. Mineralogist*, 55, 1088-1102.
- WILLIAMS, S. A., MCLEAN, W. J. et ANTHONY, J. W. (1970). — A study of phoenicochroite : its structure and properties. *Amer. Mineralogist*, 55, 784-792.