

## La mounanaïte, nouveau vanadate de fer et de plomb hydraté

PAR FABIEN CESBRON (1)

Laboratoire de minéralogie-cristallographie de la Faculté des sciences de Paris, associé au C. N. R. S.

ET JEAN FRITSCHÉ,

Centre scientifique et technique du B. R. G. M., Orléans.

**Résumé.** — La mounanaïte  $\text{PbFe}_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$  a été trouvée dans le gisement d'uranium et de vanadium de Mounana, Gabon, associée à la goethite, la francevillite, la curiënite et la vanuralite. Triclinique  $P\bar{1}$  avec  $a=5,55$ ,  $b=7,66$ ,  $c=5,56$  Å,  $\alpha = 111^\circ 01'$ ,  $\beta = 112^\circ 07'$ ,  $\gamma = 94^\circ 09'$  et  $Z = 1$ . La maille construite sur les rangées  $[10\bar{1}]$ ,  $[101]$  et  $[011]$  est pseudo-monoclinique et voisine de celle de la brackebuschite  $\text{Pb}_2(\text{Mn, Fe})(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Les raies principales du diagramme de poudre sont : 4,66 FFF (001), 4,56 FF (101), 3,26 F (120), 2,821 F (121), 2,767 FF (112), 2,597 mF (102), 2,320 mF (130), 1,711 F (310). Les cristaux sont presque tous maclés soit par rotation autour de  $[001]$ , soit sur  $(1\bar{1}1)$ . La densité est égale à 4,85.

L'analyse chimique, effectuée sur le produit synthétique dont le diagramme de poudre est identique à celui du produit naturel, a donné :  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 31,47;  $\text{PbO}$ , 39,82;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 25,20;  $\text{H}_2\text{O}$ , 3,56; total 100,05 %. La courbe d'A. T. D. présente un pic endothermique à  $490^\circ\text{C}$  (déshydratation) et un autre à  $635^\circ\text{C}$  (fusion).

Le nom de mounanaïte est donné pour rappeler celui du gisement.

**Abstract.** — The new mineral species mounanaïte  $\text{PbFe}_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$  was discovered in the uranium-vanadium deposit of Mounana, Gabon, with goethite, francevillite, curienite and vanuralite. Mounanaïte is triclinic,  $P\bar{1}$ , with  $a = 5.55$ ,  $b = 7.66$ ,  $c = 5.56$  Å,  $\alpha = 111^\circ 01'$ ,  $\beta = 112^\circ 07'$ ,  $\gamma = 94^\circ 09'$  and  $Z = 1$ . The pseudo-monoclinic cell determined by  $[10\bar{1}]$ ,  $[101]$  and  $[011]$  is very close to the cell of brackebuschite  $\text{Pb}_2(\text{Mn, Fe})(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The strongest X-ray lines are : 4.66 vvs (001) 4.56 vs (101), 3.26 s (120), 2.821 s (121), 2.767 vs (112), 2.597 ms (102), 2.320 ms (130), 1.711 s (310). The crystals are nearly all twinned, either by rotation around  $[001]$  or on  $(1\bar{1}1)$ . The measured specific gravity is 4.85.

Analysis of synthetic material, with X-ray powder pattern identical to that of natural material, gave :  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 31.47;  $\text{PbO}$ , 39.82;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 25.20;  $\text{H}_2\text{O}$ , 3.56; sum 100.05 %. The D. T. A. curve shows an endothermic peak at  $490^\circ\text{C}$  (dehydration) and other at  $635^\circ\text{C}$  (melting).

The name is for locality. Type material is preserved at the Faculté des sciences, Paris.

### INTRODUCTION.

Ce nouveau vanadate,  $\text{PbFe}_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$ , a d'abord été observé en très faibles quantités sur un échantillon de francevillite du gisement d'uranium et de vanadium de Mounana, Haut-Ogoué, Gabon. Il a ensuite été retrouvé au cours de deux

(1) Ce travail fait partie d'une thèse de doctorat d'État qui traitera des minéraux de vanadium du gisement de Mounana.

missions effectuées ultérieurement en 1963 et 1964.

Le nom de mounanaïte est donné à cette nouvelle espèce minérale pour rappeler le nom du gisement, localité type d'un certain nombre de minéraux de vanadium — francevillite, chervé-tite, vanuralite, curiënite — d'autres étant encore à l'étude.

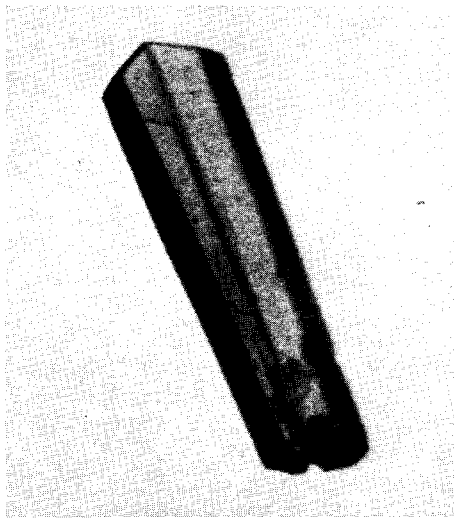
Cette espèce a été approuvée par la *Commission française de nomenclature* puis soumise à la

Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux de l'I.M.A. qui l'a approuvé par 15 voix contre 0 (vote du 31 décembre 1968).

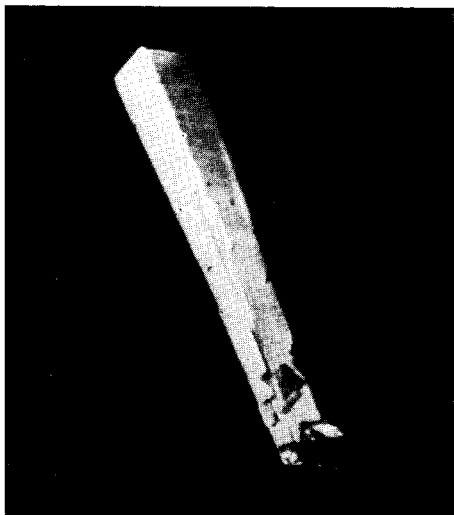
#### CARACTÈRES MACROSCOPIQUES.

La mounanaïte se présente principalement sous deux formes :

— en cristaux brun-rouge mesurant rarement plus de trois dixièmes de millimètre et la plupart



a



b

FIG. 1. — Cristaux de mounanaïte (0,2 mm) maclés par rotation autour de  $[00\bar{1}]$ . *a* : lumière naturelle ; *b* : lumière polarisée.

du temps maclés (fig. 1) ; ils sont associés surtout à la francevillite et à la curiérite, principalement dans la partie supérieure de la zone d'oxydation ; — en enduits très minces et microcristallisés dans les fissures des bancs de grès à la base de la zone d'oxydation.

Sur un échantillon la mounanaïte pulvérulente est située entre une couche de goëthite presque entièrement transformée en mounanaïte et une couche superficielle de cristaux de vanuralite ; elle est alors intimement mélangée à des oxydes de fer dont il est impossible de la séparer. Nous reparlerons en détail de cet échantillon à propos des propriétés chimiques.

#### PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

##### a) Formes cristallines.

Les cristaux, tricliniques, sont habituellement allongés suivant le paramètre *c* et aplatis suivant  $(010)$ . Quelques-uns d'entre eux, non maclés, ont pu être étudiés à l'aide d'un goniomètre à deux cercles. Malheureusement les résultats sont peu précis, les cristaux étant toujours déformés : en particulier la face  $(010)$  est souvent concave, les autres présentant au contraire une légère convexité. Les résultats sont donnés dans le tableau I et comparés avec ceux calculés à partir des va-

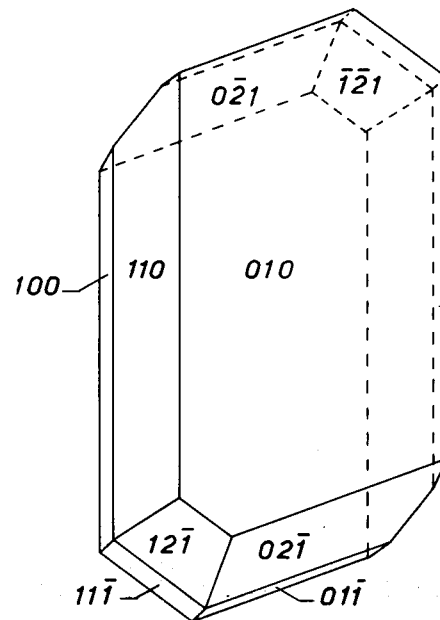


FIG. 2. — Formes de la mounanaïte ; la face  $(011)$ , rare, n'est pas représentée.



à première vue ils présentent cependant suffisamment de différences pour qu'il ne puisse y avoir d'ambiguïtés dans l'identification de ces deux minéraux. Eu particulier il faut noter, dans le diagramme de la mounanaïte, l'absence de la

raie à 8,26 Å ainsi que la présence de deux raies très fortes à 4,66 et 4,56 Å, le diagramme de poudre de la brackebuschite ne présentant qu'une raie faible à 4,62 Å.

Le diagramme de poudre de la mounanaïte

TABLEAU II.

## Diagrammes de poudre de la mounanaïte et de la brackebuschite.

Le diagramme n° 1 a été effectué par la méthode Seemann-Bohlin par transmission avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Chambre de 180 mm de circonférence, monochromateur à double courbure.

1				2			
$d_{hkl}$ obs.	I	$h k l$	$d_{hkl}$ calc.	$d_{hkl}$ obs.	I	$h k l$	
6,96	ff	0 1 0	6,943	8,26	1	1 0 0	
4,97	mf	1 0 0	4,992	4,95	8	1 1 0	
		0 1 $\bar{1}$	4,960				
4,66	FFF	0 0 1	4,685	4,62	2	1 0 1	
4,56	FF	1 0 $\bar{1}$	4,530				
4,19	f	1 1 $\bar{1}$	4,165	4,11	1/2	2 0 0	
3,63	fff	1 1 0	3,658	3,67	2	1 1 1	
3,48	ff	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,507	3,40	2	$\bar{2}$ 0 2	
3,26	F	1 $\bar{2}$ 0	3,237	3,25	10	$\bar{1}$ 1 2	
3,06	f	1 2 $\bar{1}$	3,042	3,08	5	0 1 2	0 2 0
2,821	F	1 $\bar{2}$ 1	2,810	2,98	6	$\bar{2}$ 1 2	$\bar{3}$ 0 1
2,767	FF	1 1 $\bar{2}$	2,756	2,76	8	2 1 1	3 0 0
2,597	mF	1 0 $\bar{2}$	2,595	2,61	1	1 1 2	
2,568	mf	0 $\bar{1}$ 2	2,568				
2,552	mf	2 $\bar{1}$ 0	2,551				
2,486	mf	0 2 $\bar{2}$	2,480	2,51	2	$\bar{2}$ 2 1	$\bar{3}$ 1 2
2,344	fff	0 0 2	2,343	2,38	1	$\bar{1}$ 2 2	0 0 3
		1 1 1	2,338				
2,320	mF	1 $\bar{3}$ 0	2,323	2,33	2	0 2 2	
2,309	fff	0 3 0	2,314				
		2 $\bar{2}$ 0	2,305				
2,286	ff	1 $\bar{3}$ 1	2,288	2,27	2	$\bar{2}$ 2 2	$\bar{3}$ 0 3
		2 1 $\bar{2}$	2,282				
2,170	f	$\bar{2}$ 2 1	2,176				
2,127	fff	2 2 $\bar{1}$	2,136	2,13	4	$\bar{3}$ 2 1	
		1 3 $\bar{2}$	2,119				
2,061	fff	2 2 $\bar{2}$	2,082	2,07	4	$\bar{4}$ 1 1	4 0 0
		$\bar{2}$ 1 2	2,044	2,04	1/2	$\bar{3}$ 2 2	
1,980	ff	0 1 2	1,983	1,979	1	0 3 1	$\bar{1}$ 3 1 $\bar{1}$ 2 3
		2 $\bar{2}$ 1	1,975				
1,924	ff	$\bar{1}$ 3 1	1,921	1,909	3	$\bar{2}$ 0 4	$\bar{1}$ 0 4
1,860	f	1 $\bar{3}$ 2	1,865	1,872	3	$\bar{4}$ 1 3	1 0 3
1,845	f	3 0 $\bar{1}$	1,838	1,839	3	$\bar{3}$ 0 4	2 3 0
		1 2 $\bar{3}$	1,838				
1,818	f	$\bar{3}$ 1 1	1,823	1,802	3	$\bar{4}$ 2 1	
1,762	ff	2 1 $\bar{3}$	1,767				
		3 0 $\bar{2}$	1,763				
1,743	ff	1 4 $\bar{2}$	1,740				
1,711	F	3 $\bar{1}$ 0	1,714	1,720	6	2 1 3	
1,658	f	0 3 $\bar{2}$	1,653				

FFF : très très forte ; FF : très forte ; F : forte ; mF : moyennement forte ; mf : moyennement faible ; f : faible ; ff : très faible ; fff : très très faible.

1. — Mounanaïte, de Mounana, Gabon.

2. — Brackebuschite, Sierra de Cordoba, Argentine. Berry et Graham, 1948.

synthétique étant identique à celui de la mounanaïte naturelle, nous avons jugé inutile de le reproduire dans ce tableau.

### c) Macles.

La mounanaïte présente deux types de macles par pseudo-symétrie ; la première affecte la plupart des cristaux naturels, la seconde a été observée sur tous les cristaux synthétiques étudiés ainsi que sur quelques cristaux naturels.

*1<sup>er</sup> type.* — Il s'agit d'une macle par rotation autour de  $[001]$  qui joue le rôle d'axe binaire de macle (le plan pseudo-orthogonal à cette rangée est le plan  $(23\bar{6})$  ; la rangée  $[010]$  (7,66 Å) d'un des cristaux se trouve alors dans le prolongement de la rangée  $[011]$  (7,68 Å) de l'autre ( $[001] \wedge [010] = 111^\circ 01'$  et  $[001] \wedge [0\bar{1}\bar{1}] = 111^\circ 29'$ ). De tels cristaux maclés sont représentés sur la figure 1.

*2<sup>e</sup> type.* — Là, les deux individus se maclent par rapport au plan  $(1\bar{1}1)$  ; on constate que ce plan (qui contient les rangées  $[10\bar{1}]$  et  $[011]$ ) est justement le plan de symétrie de la maille pseudo-monoclinique type brackebuschite. Dans cette association la rangée  $[011]$  est commune (les cristaux synthétiques sont d'ailleurs allongés suivant cette direction) mais la rangée  $[001]$  (5,56 Å) de l'un des cristaux se superpose à la rangée  $[\bar{1}00]$  (5,55 Å) de l'autre ( $[011] \wedge [001] = 68^\circ 31'$  et  $[011] \wedge [\bar{1}00] = 69^\circ 50'$ ). La figure 4 en montre un exemple sur des cristaux naturels.

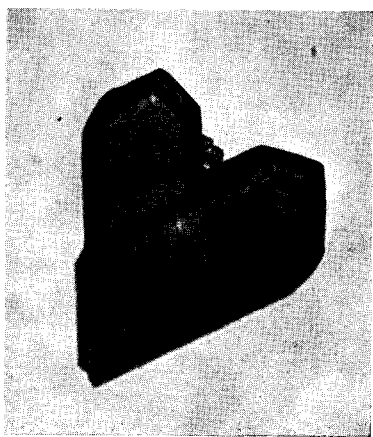


FIG. 4. — Cristaux de mounanaïte (0,15 mm) maclés sur  $(1\bar{1}1)$ .

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES.

La densité de la mounanaïte, mesurée par la méthode hydrostatique (immersion dans  $\text{CCl}_4$ ),

est égale à 4,85 ; la densité calculée pour une unité formulaire par maille est égale à 4,89.

Sous le microscope polarisant les teintes de polarisation sont masquées par la coloration brun rouge du minéral. Sur la face  $(010)$  l'extinction se fait à environ  $38^\circ$  de l'axe  $c$  ; le pléochroïsme étant assez marqué, la coloration va du brun rouge suivant cette direction au brun jaunâtre suivant la direction perpendiculaire. Les indices supérieurs à 2,09, n'ont pu être mesurés (l'indice le plus faible de la brackebuschite est égal à 2,28, Larsen et Bermann, 1934). La mounanaïte est biaxe, un des axes optique étant presque perpendiculaire (à  $3$  ou  $4^\circ$  près) à la face  $(010)$  mais l'existence des nombreuses macles gêne la détermination du signe.

### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

#### a) Analyse.

Ne possédant pas suffisamment de mounanaïte naturelle pour l'analyse chimique, celle-ci a été réalisée sur le produit de synthèse, l'examen des diagrammes de poudre et de Weissenberg ayant confirmé l'identité des deux composés. La méthode analytique a été la suivante (M<sup>me</sup> H. Vachey) :

- Pb : gravimétrie par le diéthylthiocarbamate,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}$  étant complexés par le mélange acide tartrique + CNK,
- V : spectrophotométrie par  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  étant complexé par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,
- Fe : volumétrie par  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ,
- $\text{H}_2\text{O}$  : dosage par la microméthode de Penfield.

L'échantillon M 35 provenant de la transformation de la goethite a été également analysé ; la méthode analytique a été la suivante (J. Fritsche) :

- Pb : séparation et détermination par électrolyse en milieu nitrique,
- V : colorimétrie à l'acide phosphotungstique,
- Fe : volumétrie par  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  et colorimétrie à l'orthophénantroline,
- $\text{H}_2\text{O}$  : dosage par la microméthode de Penfield.

Les résultats de ces analyses ainsi que ceux fournis par Doering (1880) sur la brackebuschite sont rassemblés dans le tableau III.

L'analyse I correspond bien à la formule  $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , soit  $\text{PbFe}_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$ .

TABLEAU III.

## Analyses chimiques de mounanaïte et de brackebuschite.

	1		2	3		4	
	%	Rapports mol.		%	%		Rapports mol.
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	31,47	1	31,31	22,70	0,125	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	25,32
PbO.....	39,82	1,03	38,30	27,80	0,124	PbO.....	61,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25,20	0,91	27,40	40,10		FeO.....	4,65
H <sub>2</sub> O.....	3,56	1,14	3,09	8,97		MnO.....	4,77
Total.....	100,05		100,00	99,57		ZnO.....	1,29
						CuO.....	0,42
						P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,18
						H <sub>2</sub> O.....	2,03
						Total.....	99,66

1. — Mounanaïte synthétique ; analyse : H. Vachey (Laboratoire de minéralogie, Fac. Sci., Paris).

2. — Composition théorique pour PbFe<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O.

3. — Mélange de mounanaïte et d'hydroxydes de fer, Mounana, Gabon. Analyse J. Fritsche.

4. — Brackebuschite de Sierra de Cordoba, Argentine. Doering, 1880.

L'analyse 3 ayant été faite sur un mélange de mounanaïte et d'hydroxydes de fer amorphes, il ne peut être question d'établir une formule ; on remarquera cependant que le rapport V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PbO est bien égal à 1 comme dans le cas de la mounanaïte synthétique. Les faits nous ayant amené à postuler l'existence d'hydroxydes de fer amorphes mélangés à la mounanaïte de l'échantillon M 35 sont les suivants :

— identité du diagramme de poudre avec ceux donnés par les cristaux naturels et synthétiques ;

— identité des diagrammes de poudre des mêmes échantillons après chauffage à 520° C où la déshydratation est complète. Bien entendu, ces diagrammes sont différents de ceux donnés par les produits non chauffés. A cette température on n'observe pas encore la cristallisation d'oxydes de fer ; d'ailleurs le mélange se réhydrate lorsque la température s'abaisse (voir paragraphe suivant) ;

— présence de quelques nodules dont le cœur est encore formé de goethite ;

— densité plus faible, de l'ordre de 4,24, le rapport Fe/Pb étant plus élevé.

Ce fait qui n'est pas étonnant puisque l'altération a eu lieu à basse température montre une fois de plus combien il faut se méfier de ce genre de minéraux d'altération à l'état pulvérulent.

Quant à la différence avec la brackebuschite Pb<sub>2</sub>(Mn, Fe)(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, elle est ici bien marquée, le fer n'ayant pas le même état de valence, la teneur en plomb étant inférieure et l'eau étant combinée de façon différente.

## b) Synthèse.

La synthèse de la mounanaïte a été réalisée par action d'une solution aqueuse de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenue par solubilisation de cet oxyde dans de l'eau chaude additionnée d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (chassé ensuite par ébullition) et versée immédiatement dans une solution des nitrates de fer et de plomb. Il se forme un précipité amorphe qui cristallise partiellement si l'opération est faite dans un tube de pyrex scellé ensuite et porté à 180° C durant trois à quatre jours.

Différents essais, effectués afin de déterminer les meilleures conditions de cristallisation, ont montré qu'un excès de fer était nécessaire : le précipité obtenu à partir de 0,4 millimole de nitrate de plomb, 1 millimole de nitrate de fer et 0,8 millimole de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et séparé par décantation et lavage de la phase amorphe encore présente était parfaitement homogène, les cristaux atteignant le dixième de millimètre. Comme dans le cas de la curiënite et de la francevillite (Cesbron et Morin, 1968) qui accompagnent souvent la mounanaïte, le pH doit être fortement acide et de l'ordre de 1,1.

## COMPORTEMENT THERMIQUE.

L'analyse thermogravimétrique de la mounanaïte synthétique (fig. 5 a) montre bien le départ d'eau de constitution qui se termine vers 480° C. La figure 5 b montre les différents départs d'eau

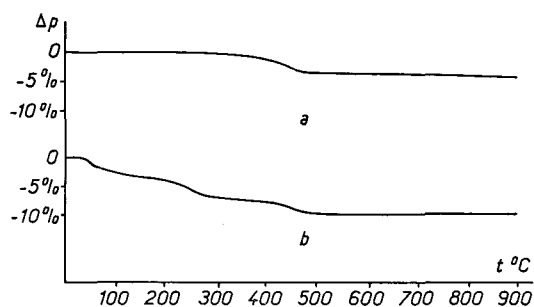


FIG. 5. — Courbes thermogravimétriques (loi de chauffe : 150° C/h ; prises de 200 mg) ; a : mounanaïte de synthèse ; b : mélange de mounanaïte et d'hydroxydes de fer amorphes

de l'échantillon M 35 déjà cité dans le paragraphe précédent : les deux premiers doivent être rapportés aux hydroxydes de fer, le troisième étant identique au départ présenté par le produit de synthèse. Signalons que différentes analyses, effectuées aussi bien avec une balance électromagnétique Cahn (1) (prise de l'ordre de quelques milligrammes) qu'avec une installation classique (200 mg) ont montré des pertes en eau

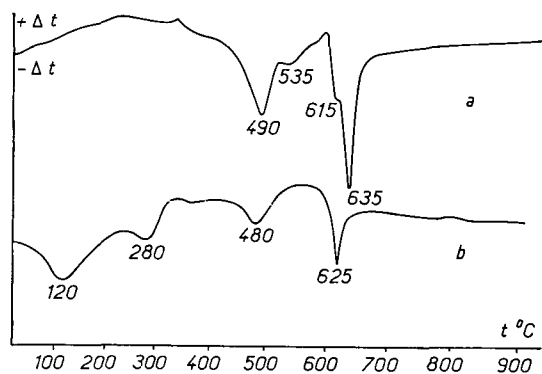


FIG. 6. — Courbes d'analyse thermique différentielle (loi de chauffe : 500° C/h ; prises de 150 mg ; diluant :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ; a : mounanaïte de synthèse ; b : mélange de mounanaïte et d'hydroxydes de fer amorphes.

(1) Nous remercions M. Manoli qui a bien voulu se charger de réaliser cette expérience.

variant entre 8,9 et 10,7 %, ce qui traduit une certaine hétérogénéité de l'échantillon M 35.

Les courbes d'analyse thermique différentielle montrent parfaitement ces différents départs d'eau, le dernier pic endothermique marquant la fusion du composé anhydre (températures données à  $\pm 5^\circ \text{C}$ ). Enfin, bien qu'aucun pic exothermique n'ait révélé l'existence d'une cristallisation, nous avons constaté la présence des raies de l'hématite (beaucoup plus intenses dans le cas de l'échantillon M 35) sur les diagrammes de poudre des deux échantillons après chauffage à 900° C.

#### CONCLUSION.

Les deux seuls vanadates hydratés de fer et de plomb connus actuellement sont la brackebuschite  $\text{Pb}_2(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et la mounanaïte  $\text{PbFe}_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$ . Ces minéraux présentent une certaine parenté structurale puisque la maille monoclinique de la brackebuschite peut être retrouvée dans le réseau triclinique de la mounanaïte : ceci se traduit donc par de nombreuses raies communes dans leurs diagrammes de poudre respectifs.

Parmi les différences les plus importantes permettant de distinguer la mounanaïte il convient de noter : d'une part la présence de raies supplémentaires dans le diagramme de poudre ainsi que la répartition différente des raies les plus intenses d'autre part une teneur en plomb beaucoup plus faible et une teneur en fer plus importante, ce dernier élément étant ici sous sa valence maximale.

Les échantillons sont conservés dans la collection du Laboratoire de minéralogie-cristallographie de la Faculté des sciences de Paris. Nous tenons à remercier vivement M<sup>me</sup> H. Vachey pour ses analyses, M<sup>lle</sup> M. C. Sichére qui nous a aidé pour les synthèses, ainsi que P. Sainfeld qui nous a aimablement communiqué les échantillons de brackebuschite de la collection de l'École des Mines de Paris.

Manuscrit reçu le 15 octobre 1968.

#### BIBLIOGRAPHIE

- BERRY, L. G. et GRAHAM, A. R. (1948). — *Amer. Mineralogist*, 33, 489.
- CESBRON, F. et MORIN, N. (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 453-459.
- Dana's *System of Mineralogy*, (1951). — Vol. 2., John Wiley, New York.
- DOERING (1883). — *Bol. Acad. nacion. Ci. Argent.*, 5, 501.
- LARSEN, E. S. et BERMAN, H. (1934). — *The Microscopic Determination of the Nonopaque Minerals*, 2nd edition. U. S. Geol. Surv. Bull.