

La lenoblite, nouvel oxyde hydraté de vanadium (IV)

PAR FABIEN CESBRON ET HÉLÈNE VACHEY,

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

Résumé. — La lenoblite trouvée dans le gisement d'uranium de Mounana, Gabon, associée à la duttonite $\text{VO}(\text{OH})_2$, se distingue des autres oxydes de V^{4+} par son diagramme de poudre dont les raies principales sont : 7,46, mF ; 4,59 FFF ; 3,722 FF ; 2,528 F.

L'analyse chimique : Fe_2O_3 0,35 %, Al_2O_3 1,16 %, V_2O_4 69,45 %, V_2O_5 10,27 %, H_2O 17,93 %, insol. 0,50 %, total 99,66, conduit à la formule $\text{V}_2\text{O}_{4,12} \cdot 2,09\text{H}_2\text{O}$ mais l'étude de l'oxydation montrant la formation d'une phase hydratée amorphe, la formule de la lenoblite non altérée est très vraisemblablement $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les comportements thermiques de la lenoblite, de la duttonite et de $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ artificiel, différent des deux composés précédents, sont très voisins ; les courbes d'analyse thermique différentielle montrent les phénomènes suivants : déshydratation, oxydation de V^{4+} en V^{5+} , cristallisation puis fusion de V_2O_5 .

Les paramètres de la duttonite associée sont : $a = 8,77 \text{ \AA}$, $b = 3,94 \text{ \AA}$, $c = 5,93 \text{ \AA}$ et $\beta = 90^\circ 20'$; le groupe spatial est $I2/c$.

Abstract. — Lenoblite, which occurs associated with duttonite $\text{VO}(\text{OH})_2$ in the uranium deposit at Mounana, Gabon, is distinguishable from the others oxides of V^{4+} by its powder pattern ; the principal spacings are 7.46 ms, 4.59 vvs, 3.722 vs, 2.528 Å s.

The chemical analysis is Fe_2O_3 0.35 %, Al_2O_3 1.16 %, V_2O_4 69.45 %, V_2O_5 10.27 %, H_2O 17.93 %, insol. 0.50 %, total 99.66 % which leads to the formula $\text{V}_2\text{O}_{4,12} \cdot 2.09\text{H}_2\text{O}$ but since an oxidation study showed the formation of an amorphous hydrated phase, the formula of unaltered lenoblite is very probably $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

The thermal behaviours of lenoblite, of duttonite and of synthetic $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are very similar. Differential thermal analysis curves show the following phenomena : dehydration, oxidation of V^{4+} to V^{5+} , crystallization, then fusion of V_2O_5 .

The parameters of the associated duttonite are $a = 8.77 \text{ \AA}$, $b = 3.94 \text{ \AA}$, $c = 5.93 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 20'$, space group $I2/c$.

INTRODUCTION.

Le gisement d'uranium de Mounana, Haut-Ogooué, Gabon, qui a déjà fourni un certain nombre de vanadates nouveaux, présente une zone particulièrement riche en vanadium. C'est dans celle-ci et plus précisément dans la partie supérieure de la zone de cémentation qu'ont été récoltés un certain nombre d'oxydes de vanadium dont la lenoblite, oxyde de vanadium (IV) hydraté de formule $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cette espèce sera comparée à deux autres oxydes ayant une composition et un comportement thermique très voisins : le composé artificiel $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (G. Gain, 1906) et surtout

la duttonite $\text{VO}(\text{OH})_2$ (ou $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), minéral rare qui accompagne toujours la lenoblite et n'était connu, semble-t-il, jusqu'ici que dans les gisements du plateau du Colorado (M. E. Thompson *et al.*, 1956 et 1957).

Le nom de lenoblite est donné en l'honneur d'André Lenoble († 1968), ancien Chef du Laboratoire de Minéralogie du C. E. A et ancien Chef du Département des prospections et recherches minières du C. E. A. (1).

(1) Ce nouveau minéral a été accepté par le Comité français de nomenclature puis soumis à la Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux qui l'a accepté par 14 oui, 2 non et 1 abstention (vote du 27 février 1970, liste 1970).

MORPHOLOGIE.

La lenoblite se présente en placages microcristallins de 1 à 2 mm d'épaisseur dans les fissures des grès et généralement recouverte par une couche de duttonite, ou en masses plus compactes sillonnées de fines veinules de duttonite. Lors de sa découverte, la couleur était bleu azur. Elle est ensuite devenue progressivement verdâtre à cause de l'oxydation superficielle.

La duttonite, beaucoup plus abondante, forme des amas de cristaux lamellaires aplatis suivant (001) avec un clivage parfait suivant

(100). Les cristaux sont brun clair mais ils verdissent également par altération superficielle.

Ces deux minéraux semblent provenir d'une précipitation en milieu réducteur à partir de solutions oxydées venant des niveaux plus élevés du gisement dont la zone d'oxydation a une puissance d'environ 40 m (J. Geffroy *et al.*, 1964).

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

N'ayant pu isoler de cristaux de lenoblite, il n'a pas été possible d'en déterminer les paramètres; par contre, ceux de la duttonite

TABLEAU I. — Diagrammes de poudre et paramètres des oxydes hydratés de V^{4+} de formule $V_2O_4 \cdot 2H_2O$.

LENOBLITE (Mounana)		DUTTONITE (Mounana)		DUTTONITE (Colorado)			$V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (artificiel)	
				Thompson <i>et al.</i> , 1957			Bernard et Cartillier, 1961	
$d_{obs.}$	I	$d_{obs.}$	I	$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{obs.}$	I
7,46	mF	4,39	FFF	4,40	100	2 0 0	6,62	90
4,59	FFF	3,610	FF	3,61	85	1 1 0	5,12	90
4,05	f	3,292	f	3,29	13	0 1 1	4,34	30
3,722	FF	2,977	ff	2,98	6	0 0 2	3,56	20
3,461	ff	2,648	f	2,64	13	$\bar{2}$ 1 1-2 1 1	3,20	90
2,802	f	2,625	ff	2,48	15	$\bar{2}$ 0 2	2,93	80
2,528	F	2,481	mf	2,454	15	2 0 2	2,66	30
2,480	ff	2,456	mf	2,202	7	4 0 0	2,46	100
2,418	ff	2,202	ff	1,974	14	0 2 0	2,43	20
2,280	mf	1,978	mf	1,860	5	$\bar{3}$ 1 2	2,26	10
2,237	fff	1,859	f	1,838	21	1 2 1- $\bar{4}$ 1 1-3 1 2	2,01	10
2,204	mf	1,839	mF	1,801	3	2 2 0	1,92	10
2,022	fff	1,800	fff	1,779	7	$\bar{4}$ 0 2-0 1 3	1,84	5
1,939	fff	1,781	f	1,759	6	4 0 2	1,56	20
1,869	ff	1,760	f	1,656	2	2 1 3	1,51	40
1,820	f	1,609	fff	1,639	2	2 1 3	1,42	10
1,730	fff	1,579	ff	1,611	3	5 1 0		
1,682	ff	1,488	ff	1,580	6	$\bar{3}$ 2 1		
		1,464	f	1,542	3	$\bar{2}$ 2 2		
				1,491	4	0 0 4		
				1,468	6	6 0 0		
				DUTTONITE (Colorado) Thompson <i>et al.</i> , 1957				
		a	$8,77 \pm 0,03 \text{ \AA}$			$8,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$		
		b	$3,94 \pm 0,02$			$3,95 \pm 0,01$		
		c	$5,93 \pm 0,02$			$5,96 \pm 0,02$		
		β	$90^\circ 20' \pm 20'$			$90^\circ \pm 40'$		
	groupe spatial		$I2/c$			$I2/c$		

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

Diagrammes obtenus par la méthode Seemann-Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence, double monochromateur, radiation $CuK\alpha$.

ont été mesurés par les méthodes classiques du cristal tournant et de la chambre de Weissenberg. Le tableau I rassemble les différentes données concernant ces minéraux. Nous y avons joint des valeurs de d_{hkl} du dihydrate artificiel dont le système cristallin semble jusqu'ici inconnu et celles de la duttonite du Colorado.

Le diagramme de poudre de la lenoblite est donc bien différent, non seulement de ceux des autres oxydes de même formule, mais aussi de celui de la doloresite $3V_2O_4 \cdot 4H_2O$ (T. W. Stern *et al.*, 1957) que nous n'avons pas jugé utile de reproduire ici.

COMPOSITION CHIMIQUE.

Une analyse microchimique effectuée peu de temps après sa découverte ayant montré que la lenoblite était un oxyde de vanadium hydraté, une détermination de la valence du vanadium par chromatographie (1) (H. Agrinier, 1966) avait montré la présence exclusive de V^{4+} . L'analyse quantitative ayant été réalisée quatre ans plus tard, une partie du V^{4+} était donc oxydée en V^{5+} . Nous insisterons cependant sur le fait que les diagrammes de poudre étaient absolument identiques dans les deux cas.

Pour l'analyse la partie superficielle de l'échantillon, exempt de duttonite, a été éliminée afin de ne conserver que la partie centrale moins oxydée.

La méthode analytique a été la suivante : attaque de 60 mg de lenoblite par H_2SO_4 2N et préparation de trois aliquotes ;

— dosage du vanadium : lors de l'attaque sulfurique, V^{4+} donne des ions vanadyl VO^{2+} et V^{5+} des ions vanadiques VO^{2+} . Les ions vanadiques sont dosés par le sel de Mohr N/80 préalablement titré avec la diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur. La solution précédente contenant tout le vanadium sous forme de V^{4+} , ce dernier est oxydé par $K_2S_2O_8$ et l'excès d'oxydant est chassé par ébullition. Après refroidissement, dosage du vanadium total comme précédemment. V^{4+} est obtenu par différence.

Le degré d'oxydation est défini par $z = \frac{4n + 5n'}{n + n'}$ où n est le nombre d'ions V^{4+}

dans le minéral et n' le nombre d'ions V^{5+} . Si v_1 est le volume de sel de Mohr nécessaire pour doser V^{5+} (premier dosage) et v_2 celui nécessaire pour doser le V total (deuxième dosage), le degré d'oxydation est donné par $z = 5 - \frac{v_2 - v_1}{v_2}$;

il n'est donc pas nécessaire de titrer le sel de Mohr si l'on ne désire que la valeur de z (1) ;

— dosage du fer : sur une aliquote le fer est dosé par colorimétrie à l'orthophénantroline ;
— dosage de l'aluminium : sur la dernière aliquote, extraction de l'aluminium par l'oxine et colorimétrie de l'oxinate, le vanadium ayant été préalablement complexé.

H_2O a été dosé par la méthode de Penfield sur une prise d'environ 20 mg.

Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Analyse chimique de la lenoblite de Mounana.

	I (%)	2	3
Fe_2O_3	0,35	0,0022	
Al_2O_3	1,16	0,0114	
V_2O_5	69,45	0,4210	I
V_2O_4	10,27	0,0567	0,14
H_2O	17,93	1,00	2,38
Insol. (SiO_2)	0,50		
Total.....	99,66		$z = 4,12$

1. — Analyse de la lenoblite de Mounana. H. Vachey.

2-3. — Rapports moléculaires après déduction de l'insoluble (quartz).

La lenoblite est donc une des formes hydratées de l'oxyde vanadeux de formule $V_2O_4 \cdot 2,4H_2O$ si l'on ne tient pas compte de l'oxydation d'une partie du V^{4+} survenue depuis la découverte de ce minéral, oxydation peu avancée ainsi qu'en témoigne le degré d'oxydation. En tenant compte des teneurs en V^{4+} et V^{5+} la formule peut s'écrire $V_2O_4 \cdot 0,14V_2O_5 \cdot 2,4H_2O$ soit $V_2O_{4,12} \cdot 2,09H_2O$, mais nous montrerons par

(1) Nous tenons à remercier H. Agrinier, du Laboratoire de minéralogie du C. E. A., qui a bien voulu réaliser cette chromatographie.

(1) Il existe une autre méthode dite méthode potentiométrique au Ce^{4+} . Voir en particulier D. Pouvalet (1963) et W. Riidorf *et al.*, (1956).

la suite que l'eau en excédent semble former avec le V_2O_5 résultant de l'oxydation du minéral une autre phase distincte et que la formule de la lenoblite non altérée est bien $V_2O_4 \cdot 2H_2O$.

COMPORTEMENT THERMIQUE.

a. Analyses thermogravimétriques.

— Ces analyses ont été effectuées sur des prises de l'ordre de 3 à 5 mg à l'aide d'une électrobalance CAHN RG, la vitesse de chauffe étant d'environ $100^\circ C/h$. Les courbes correspondant à la déshydratation de la lenoblite et de la duttonite sont données sur la figure 1 ; quant au dihydrate de synthèse, sa déshydratation a été étudiée en détail par Bernard et Cartillier (1961).

Lenoblite (fig. 1 a) : la déshydratation débute à basse température avec un premier point d'inflexion vers $115^\circ C$ (perte de l'eau en excédent) : on atteint alors la composition $V_2O_4 \cdot 2H_2O$. Vers $245^\circ C$ la perte maximale apparente est de 12,7 %. Au-delà de cette température, l'augmentation de poids due à l'oxydation l'emporte sur la perte due à la déshydratation et la courbe remonte pour se stabiliser à un palier correspondant à une perte apparente de 11,6 %, valeur en bon

accord avec la perte apparente théorique : $18,02\%$ (perte en H_2O) — $6,73\%$ (gain dû à l'oxydation de $69,80\%$ de V_2O_4) = $11,29\%$.

Duttonite (fig. 1 b) : cette courbe est très voisine de la précédente, mais avec un départ à basse température moins important. La perte apparente observée est de 11,5 %. Or, pour la composition théorique $VO(OH)_2$ on devrait avoir une perte égale à 18 % (perte en eau) — $7,90\%$ (oxydation de V_2O_4) = $10,1\%$; la perte observée, plus importante, ne peut s'expliquer que par un début d'oxydation de la duttonite qui se traduit d'ailleurs extérieurement par un verdissement des cristaux.

b. Analyses thermiques différentielles.

— Ces analyses ont été effectuées avec un appareillage du type Mazières (Bureau de Liaison) sur des prises de 4 mg, la vitesse de chauffe étant de $600^\circ C/h$. L'oxyde artificiel a été obtenu par la méthode de E. Parisi (1926) : V_2O_5 en suspension aqueuse est réduit par un courant de SO_2 qui complexe en même temps le V^{4+} formé ; la solution, portée à l'ébullition, se décompose en donnant $V_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Bien que d'allure générale assez voisine, les courbes obtenues (fig. 2 a, b et c) se différencient aisément ; de plus, divers essais ont montré leur bonne reproductibilité.

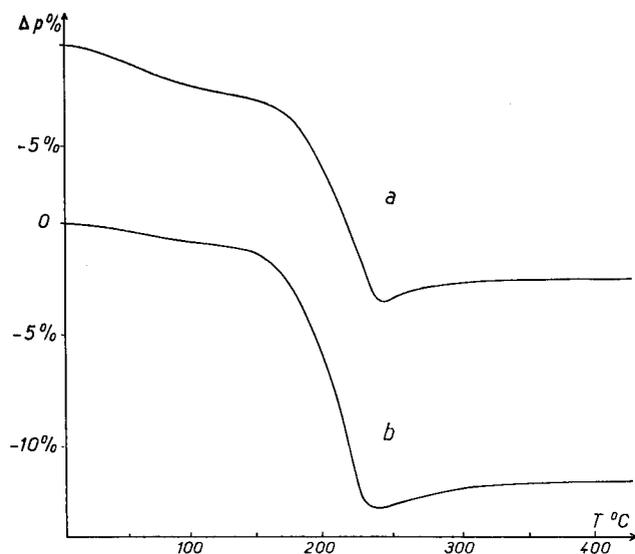


FIG. 1. — Courbes thermogravimétriques de la lenoblite (a) et de la duttonite (b). Prises de l'ordre de 4 mg, vitesse de chauffe de $100^\circ C/h$.

Lenoblite (fig. 2 a) : le premier accident endothermique vers $75^\circ C$ correspond à la perte d'eau à basse température observée précédemment sur la courbe thermogravimétrique : il s'agirait d'eau adsorbée dont on peut faire varier la teneur en maintenant la lenoblite un certain temps dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau (gain de 4,6 % à $22^\circ C$). La déshydratation proprement dite est marquée par un pic endothermique à $262^\circ C$ suivi immédiatement par un pic exothermique à $289^\circ C$ indiquant la fin de l'oxydation de V^{4+} en V^{5+} (remontée de la courbe thermogravimétrique). Ce pic est suivi par un large effet exothermique marquant vraisemblablement la cristallisation de V_2O_5 qui a été mis en évidence par un diagramme de poudre. Le dernier pic endothermique à $679^\circ C$ indique la fusion de V_2O_5 .

Duttonite (fig. 2 b) : l'interprétation de la courbe est la même ; on peut cependant remarquer une plus faible proportion d'eau adsorbée, ce qui a déjà été observé sur la courbe

thermogravimétrique, et une cristallisation plus rapide et donc plus nette que dans le cas précédent (pic exothermique vers 331° C).

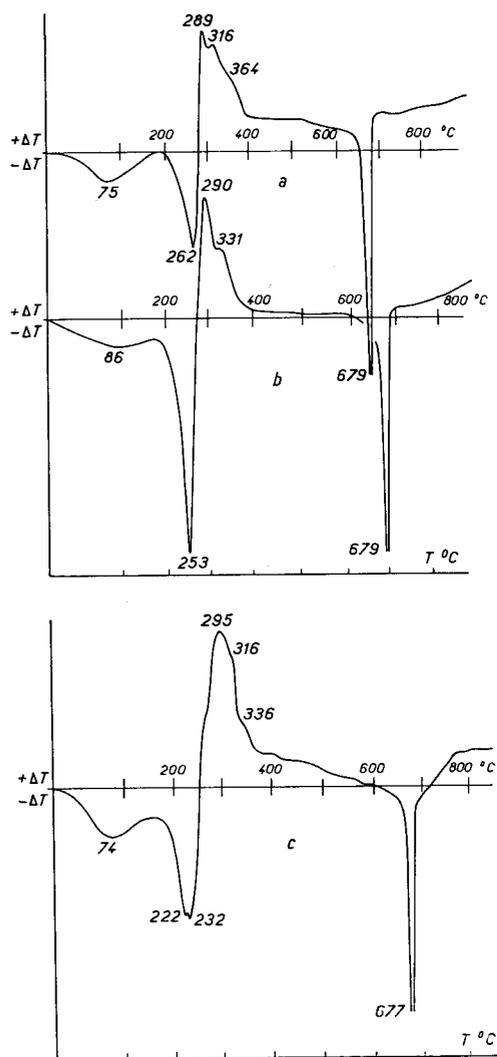


FIG. 2. — Courbes d'analyse thermique différentielle de la lenoblite (a), de la duttonite (b) et de $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ artificiel (c). Prises de 4 mg, vitesse de chauffe de 600° C/h.

Dihydrate de synthèse (fig. 2 c) : ici aussi on observe un départ d'eau à basse température (pic endothermique à 74° C) ; en effet la composition oscille autour de $V_2O_4 \cdot 2,34H_2O$ (F. Théobald, communic. pers.), la composition $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ n'étant obtenue qu'après avoir placé l'échantillon sous vide en présence d'anhydride phosphorique. (J. Bernard et A. Cartillier, 1961.)

ALTÉRATION.

La lenoblite, pulvérisée, s'oxyde assez rapidement en devenant vert foncé. Cette oxydation ne semble avoir lieu qu'en présence de vapeur d'eau, fait déjà signalé pour $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ synthétique par A. Cartillier (1961) et surtout par D. Pouvaret (1963) qui a montré que la vitesse d'oxydation augmente en fonction de la pression de vapeur d'eau et de la pression partielle d'oxygène.

Dans le cas de la lenoblite, cette oxydation s'accompagne d'une hydratation : après un mois en atmosphère humide le degré d'oxydation est passé de 4,12 à 4,45 et la teneur en eau de 18,02 % à 27,80 %. La courbe d'analyse thermique différentielle de la lenoblite au degré 4,45 est donnée sur la figure 3 a :

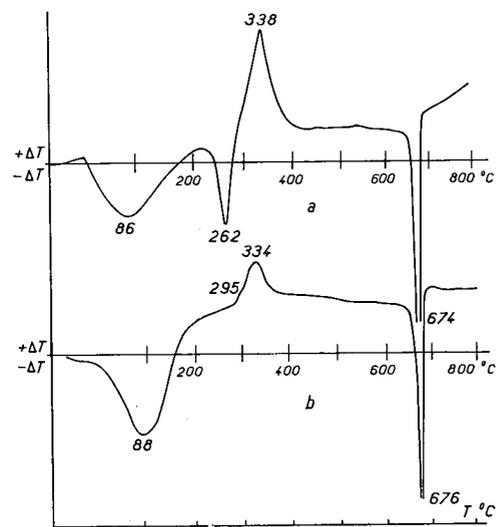


FIG. 3. — Courbes d'analyse thermique différentielle : a) lenoblite partiellement altérée, degré d'oxydation 4,45, b) duttonite très altérée, degré d'oxydation 4,85.

le premier effet endothermique, bien plus important que dans le cas de la lenoblite au degré 4,12 (fig. 2 a), marque cette fixation d'eau. Le cliché de poudre, malgré un fond continu plus intense, présente encore les mêmes raies ; on voit seulement apparaître vers les petits angles un halo diffus correspondant à la raie la plus intense d'un composé encore à l'étude et dont le degré d'oxydation est de 4,94. Ce fait pourrait s'expliquer par la formation, au cours de l'altération, d'une phase

amorphe avec fixation d'eau (1). L'existence d'une telle phase est d'ailleurs admise par D. Pouvaret (1963) pour expliquer l'oxydation de l'hydrate de Gain. La présence d'une telle phase peut expliquer le résultat des deux expériences suivantes ;

— *Analyse thermique différentielle de la lenoblite au degré 4,12 sous courant d'azote* (fig. 4) : la lenoblite a été laissée durant quatre jours dans un courant d'azote débarrassé des traces de vapeur d'eau par barbotage dans H_2SO_4 concentré, puis chauffée. Le premier pic endothermique a pratiquement disparu (départ préalable de l'eau adsorbée en atmosphère sèche) ; le second marquant la déshydratation proprement dite est beaucoup plus important, l'oxydation de V^{4+} ne pouvant avoir lieu en atmosphère d'azote (disparition du pic exothermique à $280^\circ C$). Enfin le petit accident exothermique à $346^\circ C$ marquerait alors la cristallisation de cette phase amorphe (V_2O_5) et le pic endothermique à $671^\circ C$ sa fusion, V_2O_4 ne fondant qu'à haute température.

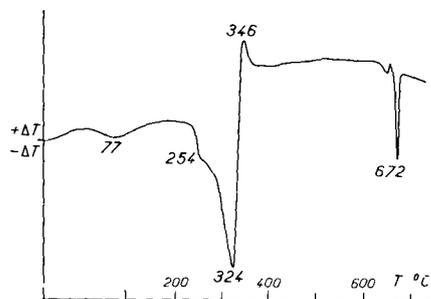


FIG. 4. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la lenoblite sous atmosphère d'azote.

— *Réhydratation de la lenoblite partiellement déshydratée et oxydée* : une analyse thermogravimétrique de lenoblite a été stoppée avant que l'oxydation ne devienne trop importante (fig. 5 a) puis l'échantillon a été refroidi ; on observe dès $50^\circ C$ une réhydratation (fig. 5 b) qui peut être même beaucoup plus importante que la perte précédente si l'opération est menée sous une atmosphère saturée en vapeur d'eau.

(1) Il convient de noter qu'ici le degré d'oxydation ne fait que traduire les résultats de l'analyse chimique globale : c'est donc le degré d'oxydation d'un mélange, la lenoblite et ses produits d'altération étant inséparables, et non celui d'une phase unique.

Si l'on chauffe à nouveau l'échantillon, la déshydratation est presque immédiate (fig. 5 c) : ce serait donc la phase amorphe dont le pourcentage a d'ailleurs augmenté (chauffage jusqu'à $225^\circ C$) qui serait à l'origine de cette fixation d'eau s'éliminant à basse température. Là aussi le cliché de poudre réalisé après réhydratation présentait les mêmes raies que celui du produit de départ. Le manque de matériel ne nous a malheureusement pas permis de poursuivre les expériences de façon systématique.

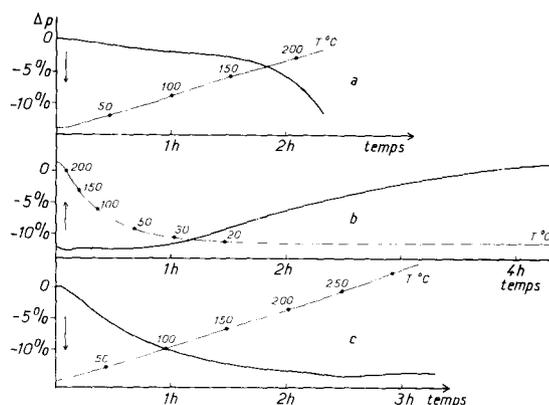


FIG. 5. — Courbes thermogravimétriques de la lenoblite : a) déshydratation par chauffage jusqu'à $225^\circ C$, b) réhydratation, c) nouvelle déshydratation.

La duttonite s'altère également rapidement en atmosphère humide. De la duttonite récoltée mouillée sur le gisement et conservée en tube fermé est passée au degré d'oxydation 4,85 ; le cliché de poudre ne montrait plus que quelques raies extrêmement diffuses. La teneur en eau n'avait que peu varié mais on peut remarquer sur la courbe d'analyse thermique différentielle présentée figure 3 b (à comparer avec la figure 2 b) qu'elle s'élimine alors à basse température. Le pic exothermique marquant l'oxydation de V^{4+} a pratiquement disparu et seul reste celui à $334^\circ C$, marquant la cristallisation de V_2O_5 à partir du produit amorphe.

CONCLUSION.

La lenoblite est donc un dihydrate de l'oxyde de vanadium (IV) bien différent structurellement des formes déjà connues, tant naturelles (duttonite) qu'artificielles (hydrate de Gain).

Rappelons d'ailleurs que V_2O_4 possède lui aussi plusieurs variétés polymorphiques : une forme quadratique (Goldschmidt, 1925 et 1926 ; S. Westman, 1961), une forme monoclinique (G. Anderson, 1954) et une forme orthorhombique, la paramontroséite (H. T. Evans et M. E. Mrose, 1955).

La fait le plus intéressant est que le diagramme de poudre reste identique lors de l'altération, tout au moins partielle, du minéral (du degré d'oxydation 4, pour le minéral frais, au degré 4,45 au moins puisque nous n'avons pas pu poursuivre les essais). Ce fait a déjà été signalé par Evans et Mrose (1955) à propos de l'altération de la montroséite VO(OH), dont ils ont étudié la structure, en paramontroséite VO₂ ; ces auteurs font intervenir une migration des atomes d'hydro-

gène à travers un empilement de type compact d'atomes d'oxygène qui reste pratiquement inchangé. Dans le cas de la lenoblite il semble plus probable que l'on ait en fait la formation d'une phase amorphe avec adsorption d'eau, ainsi qu'en témoignent les résultats des analyses thermiques.

Remerciements. Nous tenons à remercier vivement : le Laboratoire de Minéralogie du C. E. A. pour sa collaboration ; le professeur J. Bernard et F. Théobald du Laboratoire de chimie-physique de la Faculté des sciences de Besançon ; et tous ceux, trop nombreux pour être cités ici, qui nous ont accueillis si amicalement et aidés si efficacement sur le gisement de Mounana.

Manuscrit reçu le 18 décembre 1969.

BIBLIOGRAPHIE

- AGRINIER, H. (1966). — Rapport C. E. A. R-2791.
 ANDERSSON, G. (1954). — *Acta chem. scand., Danem.*, 8, 1599-1606.
 BERNARD, J. et CARTILLIER, A. (1961). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1358-1368.
 CARTILLIER, A. (1961). — Thèse, Besançon.
 EVANS, H. T. et MROSE, M. E. (1955). — *Amer. Mineralogist*, 40, 861-875.
 GAIN, G. (1906). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 143, 823.
 GEFFROY, J., CÉBRON, F., LAFFORGUE, P. (1964). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 259, 601-603.
 GOLDSCHMIDT (1925). — *Skr. norske Vidensk Acad., Oslo*, 7.
 PARISI, E. (1926). — *Gazz. chim. Ital.*, 843.
 POUVARET, D. (1963). — Thèse, Besançon.
 RÜDORF, W., WALTER, G., BECKER, H. (1950). — *Z. anorg. allg. Chem., Dtsch.*, 285, 287.
 STERN, T. W., STIEFF, L. R., EVANS, H. T., SHERWOOD, A. M. (1957). — *Amer. Mineralogist*, 42, 587-593.
 THOMPSON, M. E., ROACH, C. H., MEYROWITZ, R. (1956). — *Science, U. S. A.*, 123, 990.
 THOMPSON, M. E., ROACH, C. H., MEYROWITZ, R. (1957). — *Amer. Mineralogist*, 42, 455-460.
 WESTMAN, S. (1961). — *Acta chem. scand., Danem.*, 15, 217.