

La schubnérite, nouveau vanadate de fer hydraté ⁽¹⁾

PAR FABIEN CESBRON,

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

Résumé. — La schubnérite, de formule $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a été découverte dans le gisement d'uranium de Mounana, Gabon. La symétrie triclinique, observée à l'aide d'un goniomètre à deux cercles, a été confirmée par une étude aux rayons X : $a = 6,59 \text{ \AA}$; $b = 5,43$; $c = 6,62$; $\alpha = 125^\circ$; $\beta = 104^\circ$; $\gamma = 84^\circ 43'$ groupe spatial : $P\bar{1}$; $Z = 1$. Les valeurs principales de d_{hkl} la distinguent de la fervernite $\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 6,41 (F) 100, 5,15 (FF) 011, 4,47 (FFF) 010, 3,21 (FFF) 012, 3,19 (FF) 200-112, 3,07 (F) 201, 2,68 (mF) 210-102.

La schubnérite présente les formes (100), (100) et (001) ; elle est maclée sur (212). Sa densité est égale à 3,28. Les pouvoirs réflecteurs de la face (010) sont $R'_p = 16,26 \%$ et $R'_g = 13,78 \%$, les indices correspondants étant égaux à 2,35 pour n'_g et à 2,18 pour n'_p : $\lambda = 520 \text{ nm}$.

L'analyse chimique a donné les pourcentages suivants : $\text{V}_2\text{O}_4 = 16,95$; $\text{V}_2\text{O}_5 = 31,40$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 41,05$; $\text{H}_2\text{O} = 10$; total = 99,40 %.

L'analyse thermique différentielle présente un pic endothermique à 238° C marquant la déshydratation, un autre à 883° C dû à la fusion et un pic exothermique à 441° C certainement dû à l'oxydation de V^{4+} . La déshydratation débute vers 180° C avec une vitesse de chauffe de 100° C/h.

Le nom est donné en l'honneur de H. J. SCHUBNEL.

Abstract. — Schubnelite $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was found in the uranium-deposit of Mounana, Gabon. Symmetry, studied with a two-circle goniometer, is triclinic and was confirmed by X-ray methods : $a = 6.59 \text{ \AA}$, $b = 5.43$, $c = 6.62$, $\alpha = 125^\circ$, $\beta = 104^\circ$, $\gamma = 84^\circ 43'$, space-group is $P\bar{1}$ and $Z = 1$. Schubnelite is distinguishable from fervernite $\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ by its powder pattern of which the principal lines are : 6.41 (s) 100, 5.15 (v.s.) 011, 4.47 (vv.s) 010, 3.21 (vv.s) 012, 3.19 (v.s) 200-112, 3.07 (s) 201, 2.68 (ms) 210-102.

Schubnelite shows (010), (100) and (001) forms and is twinned on (212). The measured specific gravity is 3.28. The reflectivities of the (010) face are 16.26 % and 13.78 % and the corresponding refractive indices are 2.35 and 2.18 for $\lambda = 520 \text{ nm}$.

The chemical analysis gave : $\text{V}_2\text{O}_4 = 16.95 \%$; $\text{V}_2\text{O}_5 = 31.40 \%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 41.05 \%$; $\text{H}_2\text{O} = 10 \%$; total = 99.40 %.

The differential thermal analysis curve shows an endothermic peak at 238° C (dehydration), another at 883° C (melting) and an exothermic peak at 441° C (probably oxidation of V^{4+} to V^{5+}). Dehydration starts at 180° C with a heating velocity of 100° C/h.

The name is for H. J. SCHUBNEL, mineralogist.

INTRODUCTION.

Ce vanadate de fer hydraté a été trouvé tout à fait à la base de la zone d'oxydation du gise-

ment d'uranium de Mounana, Gabon, en compagnie d'un minéral voisin de la fervernite $\text{Fe}_4\text{V}_4\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Le nom est donné en l'honneur de H.-J. Schubnel, minéralogiste et gemmologiste, du Bureau de recherches géologiques et minières ⁽²⁾,

(1) Cet article fait partie d'une thèse de Doctorat d'État, enregistrée au C. N. R. S. sous le n° A. O. 4465, et soutenue le 15 juin 1970 devant la Faculté des sciences de Paris.

(2) Ce nouveau minéral a été approuvé par le Comité français de nomenclature puis soumis à la Commission inter-

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les cristaux qui ne dépassent guère 0,5 mm sont allongés suivant $[00\bar{1}]$ et presque tous maclés. Leur examen au goniomètre à deux

berg a confirmé la symétrie triclinique ; les valeurs des paramètres et des angles sont données dans le tableau I. Les valeurs de d_{hkl} , obtenues par la méthode Seemann-Bohlin par transmission, sont reportées dans le tableau II. La macle, qui affecte presque tous les cris-

TABLEAU I.

Paramètres de la schubnelite de Mounana.

$a = 6,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\alpha = 125^\circ \pm 20'$	groupe spatial $P\bar{1}$ $V = 188 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$
$b = 5,43 \pm 0,02$	$\beta = 104^\circ \pm 20'$	
$c = 6,62 \pm 0,02$	$\gamma = 84^\circ 43' \pm 20'$	

cercles a mis en évidence une symétrie triclinique : ils présentent les faces (010) et (100) bien développées, (001) très petite et surtout une grande face courbe $(\bar{h}kl)$ qui les termine en

taux, est une macle par pseudo-symétrie (fig. 2) : on peut la concevoir soit par une rotation autour de la rangée $[10\bar{1}]$ qui joue alors le rôle d'axe binaire de macle, soit par une symétrie par rapport au plan $(2\bar{1}2)$ qui est pratiquement per-



FIG. 1. — Cristaux de schubnelite.

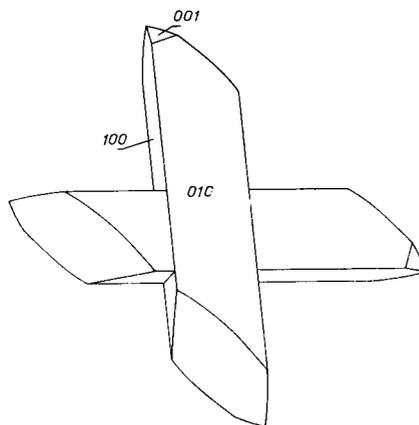


FIG. 2. — Macle de la schubnelite.

biseau. La figure 1 représente des cristaux de schubnelite.

L'étude à l'aide d'une chambre de Weissen-

pendiculaire à la rangée précédente (macles complémentaires). Notons d'ailleurs que ce plan contient les rangées $[10\bar{1}]$ et $[02\bar{1}]$ et que la maille définie par les rangées $[10\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$ et $[02\bar{1}]$ est pseudo-monoclinique avec :

$$\begin{aligned}
 a' &= [02\bar{1}] = 10,93 \text{ \AA} \\
 b' &= [10\bar{1}] = 8,13 \\
 c' &= [10\bar{1}] = 10,41 \\
 \alpha' &= [10\bar{1}] \wedge [10\bar{1}] = 90^\circ 16' \\
 \beta' &= [10\bar{1}] \wedge [02\bar{1}] = 93^\circ 18' \\
 \gamma' &= [02\bar{1}] \wedge [10\bar{1}] = 90^\circ 53'
 \end{aligned}$$

nationale des nouveaux noms et des noms de minéraux de l'IMA qui l'a approuvé par 19 voix contre 1. Vote du 2 juin 1970.

TABLEAU II.

Dépouillement du diagramme de poudre de la schubnérite de Mounana.(Méthode Seemann-Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence, double monochromateur, radiation $K\alpha$ du cuivre.)

$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$
6,41 Å	F	1 0 0	6,383	2,576	fff	0 $\bar{2}$ 2	2,567
5,28	f	0 0 1	5,276	2,535	f	2 $\bar{1}$ 1	2,537
5,15	FF	0 $\bar{1}$ 1	5,134			1 2 $\bar{2}$	2,524
4,63	ff	1 0 $\bar{1}$	4,626	2,262	f	1 $\bar{2}$ 2	2,261
4,47	FFF	0 1 0	4,440			1 0 2	2,260
3,58	fff	1 1 0	3,550	2,240	ff	$\bar{2}$ 1 1	2,248
3,21	FFF	0 $\bar{1}$ 2	3,210	2,218	fff	0 2 0	2,220
3,19	FF	2 0 0	3,192	2,181	fff	2 2 $\bar{2}$	2,175
		1 1 $\bar{2}$	3,192	2,151	f	1 1 $\bar{3}$	2,155
3,07	F	2 0 $\bar{1}$	3,063			$\bar{3}$ 0 1	2,154
2,73	mf	0 1 1	2,718	2,138	f	1 $\bar{2}$ 0	2,136
2,68	mF	2 $\bar{1}$ 0	2,666	2,109	fff	1 2 $\bar{3}$	2,106
		1 0 $\bar{2}$	2,665	2,093	ff	0 $\bar{1}$ 3	2,094
2,660	ff	0 $\bar{2}$ 1	2,659			2 2 $\bar{1}$	2,092
		$\bar{1}$ 1 1	2,653			3 1 $\bar{1}$	2,086
2,633	f	0 0 2	2,638	2,066	fff	0 2 $\bar{3}$	2,067
		1 $\bar{1}$ 2	2,626			1 2 0	2,060
2,598	f	2 1 $\bar{2}$	2,596	2,011	fff	3 1 $\bar{2}$	2,009

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

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES.

La densité a été mesurée par immersion de plusieurs cristaux soigneusement triés dans de l'iodure de méthylène : elle est comprise entre 3,28 et 3,29 g/cm³.

Les cristaux, assez fortement magnétiques, sont noir brillant mais les esquilles obtenues par frottis sont transparentes et légèrement pléochroïques : leur couleur passe du brun jaunâtre au brun verdâtre. Les indices étant supérieurs à 2, il n'a pas été possible de les mesurer

TABLEAU III.

Pouvoirs réflecteurs R'_g et R'_p de la face (010) de la schubnérite et indices de réfraction correspondants.

λ nm	420	440	460	480	500	520
R'_g	19,52	18,36	17,68	17,30	16,32	16,28
R'_p	17,30	15,78	15,10	14,70	14,28	13,78
n'_g	2,58	2,50	2,45	2,43	2,36	2,35
n'_p	2,43	2,32	2,27	2,25	2,22	2,18
λ nm	540	560	580	600	620	640
R'_g	15,78	15,60	15,54	15,60	15,04	14,88
R'_p	13,38	13,22	13,22	13,04	12,64	12,56
n'_g	2,32	2,31	2,30	2,31	2,27	2,26
n'_p	2,15	2,14	2,14	2,13	2,10	2,10

par la méthode classique du liseré de Becke. Par contre les pouvoirs réflecteurs R'_g et R'_p de la face (oro) ont été mesurés dans l'air par comparaison avec un étalon de SiC (1). Les indices n'_g et n'_p ont été calculés à partir des pouvoirs réflecteurs en utilisant les formules de Fresnel pour l'incidence normale et en négligeant l'absorption (R. Caye, 1970).

Les différentes valeurs sont reportées dans le tableau III et les courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs sont données sur la figure 3.

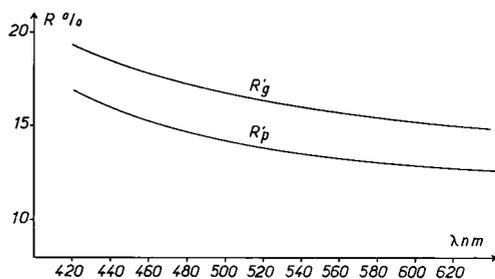


Fig. 3. — Courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs de la face (oro) de la schubnelite.

Pour une longueur d'onde de 520 nm (jaune), les indices n'_g et n'_p (2,35 et 2,18) sont du même ordre de grandeur que ceux de la fervanite : $n_g = 2,224$ et $n_p = 2,186$ (Hess et Henderson, 1931).

COMPOSITION CHIMIQUE.

Les cristaux de schubnérite adhérant par leur base à de la goéthite ou de la fervanite, il était difficile d'en obtenir suffisamment pour une analyse quantitative complète. Une première analyse a donc été obtenue grâce à la microsonde électronique, les corrections ayant été faites en tenant compte de la teneur en eau (10 %) obtenue par déshydratation de 1,32 mg de schubnelite avec une électro-balance CAHN RG.

Les résultats sont donnés dans le tableau IV, le fer et le vanadium ayant été pris avec les valences 3 et 5. Sur la base de ces données, la formule de la schubnelite peut donc s'écrire $Fe_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$ ou $Fe_2V_2O_8 \cdot 2H_2O$. Cependant la densité calculée avec $Z = 1$ pour une telle formule est de 3,34 et par conséquent trop forte par rapport à la densité observée (3,29).

(1) Nous tenons à remercier vivement R. Caye, du Laboratoire de minéralogie du B. R. G. M., qui a bien voulu effectuer ces mesures.

TABLEAU IV.

Analyse de la schubnérite à la microsonde électronique.

POURCENTAGES	POURCENTAGES	RAPPORTS MOLÉCULAIRES
V = 29,1	V ₂ O ₅ = 51,95	1
Fe = 28,2	Fe ₂ O ₃ = 40,32	0,9
	(H ₂ O = 10)	1,9
	Total	102,27

D'autre part, la valence du vanadium n'étant pas certaine, nous avons donc trié quelques milligrammes de schubnelite la plus pure possible pour une analyse par voie humide (analyste : H. Vachey) : V⁴⁺ et V⁵⁺ ont été dosés par le sel de Mohr sur une prise de 8,13 mg comme dans le cas de la lenoblite (F. Cesbron et H. Vachey, 1970), puis le vanadium total (contrôle de l'analyse précédente) et le fer ont été dosés par colorimétrie (attaque de 5,56 mg puis séparation en deux aliquotes). Les résultats sont reportés dans le tableau V ; le fer a été mis sous forme de Fe₂O₃.

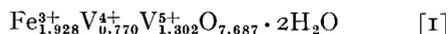
TABLEAU V.

Analyse chimique de la schubnérite par voie humide.

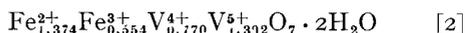
POURCENTAGES	RAPPORTS MOLÉCULAIRES	POURCENTAGES
V ₂ O ₄ = 16,95	0,102	V _{total} = 28,15
V ₂ O ₅ = 31,40	0,173	Fe _{total} = 28,71
Fe ₂ O ₃ = 41,05	0,257	
H ₂ O = 10	0,556	
Total	99,40	

La maille triclinique doit contenir nécessairement un nombre entier d'atomes métalliques (quatre), d'atomes d'oxygène et de molécules d'eau (deux). En tenant compte des proportions en Fe et V nous avons 1,928 atomes de fer et 2,072 atomes de vanadium ; or le rapport V₂O₄ : V₂O₅ étant connu, ce dernier chiffre se compose de 0,770 atomes de V⁴⁺ et de

1,302 atomes de V^{5+} . En prenant tout le fer avec la valence 3 nous pouvons écrire :



Cette formule donne bien une densité calculée de 3,29, mais si le nombre de cations est bien égal à 4 et si les charges sont équilibrées, par contre le nombre d'atomes d'oxygène n'est plus entier à moins d'admettre qu'il y a bien 8 atomes d'oxygène dans la maille et que l'excès de charges négatives est équilibré par des impuretés (traces de manganèse décelées à la microsonde). On peut aussi prendre 7 atomes d'oxygène et en répartissant le fer en Fe^{2+} et en Fe^{3+} on arrive à la formule :



Cette dernière est compatible avec une maille triclinique à condition d'admettre que le cristal n'est pas centré (le groupement V_2O_7 , n'est pas symétrique par rapport à un centre alors que V_2O_8 l'est comme dans la carnotite par exemple) ce que ne semble pas indiquer la morphologie du cristal. De plus la densité calculée est dans ce cas beaucoup trop faible, étant égale à 3,18.

Il semble que la formule $Fe_2V_2O_8 \cdot 2H_2O$ soit préférable, d'autant plus que l'existence du plan $(2\bar{1}2)$ contenant deux rangées pseudo-orthogonales avec les dimensions 8,13 et 10,41 Å fait penser au plan de groupements V_2O_8 (deux pyramides à base carrée ayant une arête en commun) que l'on retrouve dans de nombreux vanadates : carnotite, vanuralite, curiënite, francevillite, etc. Il reste alors à expliquer le déficit de charges positives.

La détermination de la structure qui doit être entreprise incessamment devrait nous permettre de lever ce doute et de voir si la schubnéélite possède bien des groupements V_2O_8 .

COMPORTEMENT THERMIQUE.

L'analyse thermogravimétrique, effectuée sur 1,32 mg, est donnée par la courbe de la figure 4 ;

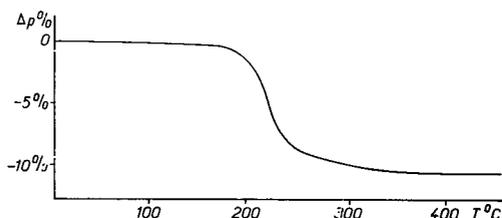


FIG. 4. — Analyse thermogravimétrique de la schubnéélite. Prise de 1,32 mg, vitesse de chauffe de 100° C/h.

avec une vitesse de chauffe de 100° C/h, la déshydratation débute vers 180° C.

La courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 5), réalisée avec une prise de 3,5 mg et une vitesse de chauffe de 600° C/h présente un pic endothermique (238° C) important dû à la déshydratation, un pic exothermique à 441° C très certainement dû à l'oxydation de V^{4+} et enfin un pic endothermique à 883° C marquant la fusion du produit.

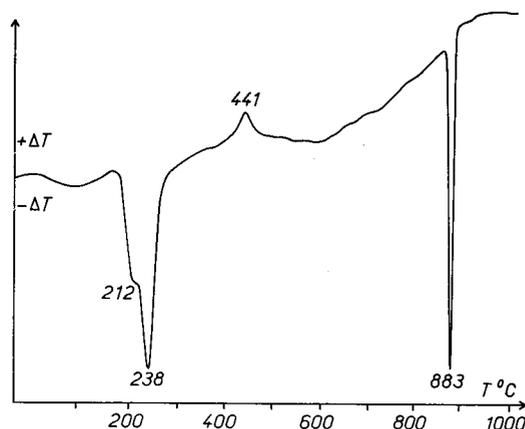


FIG. 5.

Courbe d'analyse thermique différentielle de la schubnéélite. Prise de 3,5 mg, vitesse de chauffe de 600° C/h.

On est en droit de penser que si la schubnéélite avait la formule [2], l'oxydation du fer ferreux devrait donner un crochet exothermique important et se traduirait aussi sur la courbe thermogravimétrique par une reprise de poids relativement importante (2,94 %), ce qui ne s'observe pas : ceci est donc un autre argument en faveur de la formule $Fe_2V_2O_8 \cdot 2H_2O$.

COMPARAISON AVEC LA FERVANITE.

Malgré cette incertitude sur la formule et que nous pensons bientôt pouvoir lever, la schubnéélite est bien distincte de la ferveite $Fe_4(VO_4)_4 \cdot 5H_2O$ découverte au Colorado par F. L. Hess et E. P. Henderson (1931) sous forme de fibres brun doré.

Ces auteurs se sont contentés de donner un schéma indiquant les positions des raies du diagramme de poudre mais cela suffit pour faire la distinction avec celui de la schubnéélite. Seules les raies importantes du diagramme de la fer-

vanite sont publiées : 6,46 (s) ; 8,83 (m) ; 2,94 (m) (Weeks et Thompson, 1954) et ne correspondent pas non plus, sauf peut-être pour la raie à 6,46 Å, avec celles de cette nouvelle espèce. De plus M. Ross (1959), à la suite d'une étude par diffraction électronique a confirmé la symétrie monoclinique observée par F. L. Hess et E. P. Henderson (1931) et a indiqué les valeurs suivantes : $a = 9,02$; $c = 6,65$ Å et $\beta = 103^{\circ} 20'$.

Le diagramme de poudre des cristaux fibreux accompagnant la schubnelite est donné dans le tableau VI. On retrouve, bien qu'un peu plus faibles, les valeurs de d_{hkl} données par A. D. Weeks et M. E. Thompson (1954) ; ces valeurs sont d'ailleurs identiques à celles obtenues à partir d'un échantillon de fervernite du Colorado (Collection du Laboratoire de minéralogie et de cristallographie de la Faculté des sciences de Paris).

TABLEAU VI.

**Diagramme de poudre
du minéral voisin de la fervernite
accompagnant la schubnéliste.**

d	I	d	I	d	I
8,79	FFF	3,22	F	2,91	ff
6,45	FF	3,15	mF	2,78	fff
3,69	fff	2,99	mf		
3,29	ff	2,93	mf		

Enfin, signalons qu'un essai de synthèse de la mounanaite (F. Cesbron et J. Fritsche, 1969) en milieu très acide avait donné un précipité ayant le même diagramme de poudre mais nous n'avons pas pu le reproduire jusqu'ici.

Manuscrit reçu le 16 février 1970.

BIBLIOGRAPHIE

- CAYE, R. (1970). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 249-254.
 CESBRON, F. et FRITSCHÉ, J. (1969). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 92, 196-202.
 CESBRON, F. et VACHEY, H. (1970). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* 93, 235-241.
 HESS, F. L. et HENDERSON, E. P. (1931). — *Amer. Mineralogist*, 16, 273-277.
 ROSS, M. (1959). — *Amer. Mineralogist*, 44, 322-341.
 WEEKS, A. D. et THOMPSON, M. E. (1954). — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1009-B.