

## La krautite $\text{MnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , une nouvelle espèce minérale

par FRANÇOIS FONTAN, MARCEL ORLIAC et FRANÇOIS PERMINGEAT,

Laboratoire de minéralogie et cristallographie, associé au C. N. R. S., Université Paul-Sabatier, Toulouse.

**Résumé.** — La nouvelle espèce minérale, approuvée par la Commission internationale et dédiée à F. Kraut, a été trouvée sur des échantillons de collection provenant de deux des gisements aurifères de Transylvanie : Sacarimb (= Nagyag) (gisement type) et Cavnic. Elle est monoclinique :  $a = 8,00 \text{ \AA}$  ;  $b = 15,93 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,79 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 96^\circ 32'$  ;  $Z = 8$ . Principales raies du diagramme de poudre : 7,96 (9), 7,09 (2), 4,85 (2), 3,84 (7), 3,27 (5), 3,17 (7), 2,73 (3), 2,48 (8). Cristaux en minces lamelles (010) (clivage parfait), rose très pale, non pléochroïques :  $n_p = 1,620$  sur  $b$ ,  $n_m = 1,639$ ,  $n_g = 1,686$  à  $16^\circ$  de la trace de (101) dans l'angle obtus avec (101) (clivages nets)  $2V \sim + 65^\circ$ ,  $d_{mes} = 3,31 \pm 0,01$ ,  $d_{calc} = 3,29 \pm 0,03$ . L'analyse chimique donne la formule  $\text{MnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  qui est confirmée par la synthèse du minéral. Les essais thermiques montrent une déshydratation continue à partir de  $170^\circ \text{C}$ , conduisant au pyroarséniate. La krautite se distingue aisément de tous les arsénates manganésifères naturels actuellement connus.

*Krautite  $\text{MnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new mineral species.*

**Abstract.** — The new mineral species, approved by the International Commission and named in honour of Dr F. Kraut, has been found on collection samples from two of the gold deposits of Transylvania : Sacarimb (= Nagyag) (type deposit) and Cavnic. It is monoclinic :  $a = 8.00 \text{ \AA}$  ;  $b = 15.93 \text{ \AA}$  ;  $c = 6.79 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 96^\circ 32'$  ;  $Z = 8$ . Main powder diagram lines : 7.96 (9), 7.09 (2), 4.85 (2), 3.84 (7), 3.27 (5), 3.17 (7), 2.73 (3), 2.48 (8). Crystals as thin lamellae (perfect cleavage), very pale pink, non pleochroic :  $n = 1.620$  on  $b$ ,  $\beta = 1.639$ ,  $\gamma = 1.686$  at  $16^\circ$  of (101) trace in the obtuse angle with (101) (distinct cleavages)  $2V \sim + 65^\circ$ ,  $d_{mes} = 3.31 \pm 0.01$ ,  $d_{calc} = 3.29 \pm 0.03$ . A chemical analysis has given the formula  $\text{MnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , which has been confirmed by the synthesis of the mineral. Thermic analysis shows a regular dehydration beginning at  $170^\circ \text{C}$  and giving directly the pyroarsenate. Krautite is easy to distinguish from all the other natural manganeseferous arsenates.

### HISTORIQUE, ÉTYMOLOGIE ET CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS.

Le nouveau minéral a été repéré en 1958, et retrouvé récemment sur les échantillons de collection étiquetés de la façon suivante :

— « Hoernesite manganésifère de Nagyag, Transylvanie », collection de l'École nat. sup. des Mines (legs de la collection Bertrand), Paris ;

— « Hoernesite manganésifère de Nagyag, Transylvanie », collection de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris, deux échantillons portant les numéros 100329 et 132295 ;

— « Hoernesite manganésifère de Nagyag, Transylvanie », Muséum de Vienne (Autriche), échantillon J 8927 ;

— « Hoernesite, Kapnik, Transylvanie », National Museum of natural History (Smithsonian Institution), Washington, USA, échantillon R 10961.

Le gisement type est le célèbre gisement d'or de Sacarimb, autrefois connu sous le nom de Nagyag

(Transylvanie, Roumanie). L'échantillon type est celui de l'École nat. sup. des Mines de Paris, sur lequel ont été effectués les essais qui nous ont permis de définir la nouvelle espèce.

Les échantillons étudiés ne contiennent, en tout, que quelques dizaines de milligrammes de cette dernière. Cependant, s'il existe, dans des collections à travers le monde, des échantillons d'arsénates provenant de gisements du district aurifère de Transylvanie, il est probable que certains d'entre eux contiennent de la krautite, en particulier s'ils sont étiquetés « hoernesite manganésifère » ou simplement « hoernesite ».

Le nom de krautite est proposé en hommage à François Kraut, sous-directeur honoraire au Muséum nationale d'Histoire naturelle (Paris) (1).

(1) La nouvelle espèce et le nom ont été approuvés par le Comité français de Nomenclature et par la Commission des nouveaux Minéraux et des Noms de Minéraux de l'Association internationale de Minéralogie (vote du 23 août 1974, par 16 voix contre 0).

## ASPECT MACROSCOPIQUE.

La krautite se présente en fines lamelles à clivage parfait, ne dépassant pas 2 mm de plus grande dimension, empilées en éventails ou en agrégats palmés, à la manière des micas. Elles n'ont pas de faces cristallines mesurables au goniomètre. Leur couleur est rose pâle.

L'échantillon type a une forme grossièrement ovoïde ; il mesure  $2,5 \times 1,0$  cm. Il est constitué d'un agrégat assez friable, vacuolaire, de carbonates d'une couleur allant du rose pâle (rhodochrosite) au jaunâtre par altération. Il contient des petits grains incolores de quartz et de nombreuses tablettes noires, éparses, de nagyagite, présentant un clivage parfait très brillant et atteignant 2 mm de plus grande dimension. Sur la surface de la gangue, et dans ses cavités, se trouvent des encroûtements dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre. Ils sont généralement formés de pharmacolite incolore, blanche ou un peu jaunâtre, à éclat gras, en petits sphérolites jointifs, et localement de krautite en fines lamelles empilées.

Les autres échantillons sont de très petits fragments formés de carbonates plus ou moins altérés et désagrégés, et plus ou moins riches en quartz et en krautite. L'échantillon provenant de Kapnik (1) contient en outre de petits grains rouges de réalgar et des sphérules noirs d'un produit d'altération.

## CARACTÈRES CRISTALLOGRAPHIQUES.

La krautite est monoclinique avec :

$$\begin{aligned} a &= 8,00 \pm 0,02 & ; & & b &= 15,93 \pm 0,05 & ; \\ c &= 6,79 \pm 0,02 \text{ \AA} & ; & & \beta &= 96^\circ 32' \pm 5' & ; \\ V &= 860 \pm 7 \text{ \AA}^3 & ; & & Z &= 8 \end{aligned}$$

On remarque que  $b$  a une valeur très voisine de  $2a \sin \beta = 15,90$ , ce qui provoque des superpositions de raies possibles dans les diagrammes de poudre. En outre, faute de bons monocristaux, le groupe spatial n'a pas pu être déterminé ; il semble seulement que l'axe binaire soit un axe hélicoïdal  $z_1$ . Dans ces conditions, nous estimons préférable de conserver des marges d'erreur assez larges pour les paramètres, plutôt que de céder à la tentation d'une précision qui risque d'être illusoire.

Les paramètres ont été déterminés, en première approximation, par des diagrammes de Weissenberg sur des lamelles de krautite naturelle. Mais ces diagrammes étaient de qualité médiocre.

Plusieurs diagrammes de poudre en chambre de 240 et 360 mm ont été obtenus sur la krautite naturelle, extraite de chacun des cinq échantillons examinés. Ils ont de nombreuses raies assez larges et plus ou moins floues. Des comparaisons visuelles

directes ont montré qu'ils sont identiques entre eux et pratiquement identiques aux diagrammes obtenus, dans les mêmes conditions, sur le produit synthétique.

Avec ce produit synthétique ont été en outre réalisés des diagrammes en chambre Guinier-de Wolff (1) et un avec un double monochromateur croisé. Ce dernier diagramme est donné dans le tableau I avec le calcul des valeurs de  $d$  correspondant à des paramètres affinés par la méthode des moindres carrés ; pour les  $hkl$  il subsiste évidemment des incertitudes puisque le groupe spatial n'a pas pu être déterminé.

Sur le tableau I a également été porté un diagramme de la krautite de l'échantillon type. Malgré quelques différences avec le diagramme du produit synthétique, dans les intensités des raies et les valeurs de  $d$ , l'identité ne peut être mise en doute. Seule reste sujette à discussion la représentativité des valeurs affinées des paramètres, c'est pourquoi nous avons préféré nous en tenir, pour la krautite, aux valeurs moins précises indiquées ci-dessus.

Les lamelles de krautite ne montrent pas de faces cristallines nettes, en dehors du plan d'aplatissement (010), qui est un clivage micacé. Les synthèses n'ayant pas non plus fourni de monocristaux assez développés, il n'a pu être effectué que des mesures approximatives d'angles, en frottis, à la platine du microscope ; elles ont donné des valeurs correspondant, à 1° près, aux angles calculés suivants :

$$\begin{aligned} \bar{1}01 \wedge 101 &= 80^\circ 34' & ; \\ \bar{1}01 \wedge 100 &= 53^\circ 31' & ; & \quad \bar{1}01 \wedge 001 = 43^\circ 1' \end{aligned}$$

## CARACTÈRES PHYSIQUES ET OPTIQUES.

La densité de la krautite de Sàcàrimb, déterminée par immersion dans de la liqueur de Clerici diluée est :  $d_{mes} = 3,30 \pm 0,02$ . Des mesures au pycnomètre sur 2 à 3 g du composé artificiel ont donné :  $d'_{mes} = 3,31 \pm 0,01$ . Ces valeurs correspondent bien, dans la limite des marges d'erreurs, à la densité calculée :  $d_x = 3,29 \pm 0,03$ .

La krautite est fragile, cassante ; sa poussière est blanche, très légèrement teintée de rose. Sa dureté est inférieure à 4. Elle possède trois clivages : (010) micacé, ( $\bar{1}01$ ) bon, (101) net.

Les cristaux artificiels (fig. 1) sont des paillettes aplaties sur (010), extrêmement minces (5 à 6  $\mu\text{m}$  au plus d'épaisseur), généralement un peu allongées suivant la trace de ( $\bar{1}01$ ), atteignant au maximum 0,3 mm de longueur ; leur contour est formé par les traces de ( $\bar{1}01$ ) (101) (100) et parfois (001) ; aucune facette oblique sur (010) n'a été observée. Les fragments naturels écrasés reposent généralement, en frottis, sur (010) ; leurs contours sont constitués,

(1) Par S. Wilhelm (Labor. minér. crist., Paris VI) sur des prises allant de 0,2 à 1,5 mg, avec une chambre spécialement aménagée par lui.

(1) Actuellement : Cavnic, Roumanie.

TABLEAU I.

## Diagramme de poudre de krautite naturelle et artificielle.

I. SÀCÀRÌMB		2. ARTIFICIELLE		$d_{calc}$	$h k l$
I	$d_{mes}$	I	$d_{mes}$		
10 fl	7,96	9	7,993	7,993 7,966	0 2 0
2	7,09	3	7,132		7,130
1	5,60	1	5,639	5,642	1 1 0
—	—	1 1/2	5,473	5,472	1 2 0
1/2 fl	5,13	1 1/2	5,167	5,177	1 0 1
2	4,85	4	4,881	5,163	1 1 1
—	—	1	4,164	4,888	0 2 1
3	3,96	2	3,990	4,170	1 0 1
7	3,84	10	3,862	3,997	1 2 1
2	3,54	1	3,573	3,983	0 4 0
—	—	1 1/2	3,525	3,865	2 0 0
5 fl	3,27	10	3,304	3,572	2 1 0
7	3,17	9	3,273	3,565	1 4 0
2 fl	3,07	1 1/2	3,116	3,527	2 2 0
1	2,94	1 1/2	3,033	3,308	2 1 1
1	2,83	1	2,962	3,295	0 1 2
3	2,730	4	2,855	3,273	2 2 1
1 fl	2,63	6	2,734	3,190	2 0 1
1/2 fl	2,57	2 1/2	2,621	3,183	2 3 0
4	2,480	—	2,590	3,114	1 1 2
2	2,435	3	2,574	3,029	0 2 2
1 fl	2,355	2	2,492	2,967	2 2 1
1	2,240	—	2,443	2,855	1 5 0
1/2 fl	2,205	—	2,444	2,855	0 3 2
—	—	—	2,381	2,736	2 0 2
1/2 fl	2,039	1 1/2	2,040	2,619	3 1 0
1	2,026	—	2,088	2,588	2 2 2
2	1,988	—	2,085	2,573	2 2 1
1	1,930	—	2,044	2,573	3 0 1
1	1,905	—	2,043	2,493	3 3 0
1	1,764	—	2,038	2,449	1 0 3
3	1,687	—	2,211	2,444	2 6 0
1 l	1,620	—	2,212	2,444	3 2 1
1	1,583	—	2,088	2,381	2 0 2
1 l	1,560	—	2,085	2,377	3 0 1
2	1,501	—	2,044	2,377	3 3 0
		—	2,043	2,237	1 0 3
		—	2,038	2,215	2 6 0
		—		2,214	3 0 2
		—		2,212	3 4 0
		—		2,093	0 6 2
		—		2,089	1 1 3
		—		2,085	2 4 2
		—		2,044	3 3 2
		—		2,043	3 5 0
		—		2,038	1 2 3

1. Méthode Debye-Scherrer ; chambre de 360 mm ; radiation  $FeK_{\alpha}$ . De nombreuses raies sont larges (l) et plus ou moins floues (fl). I = intensité relative estimée à l'œil.

2. Méthode Seeman-Bohlin ; chambre de 190 mm de circonférence ; radiation  $CuK_{\alpha}$  obtenue avec un double monochromateur croisé. I = intensité relative mesurée à l'aide d'un densitomètre optique (l'intensité de quelques raies très faibles n'a pu être mesurée à cause du bruit de fond de l'appareil). Les  $d$  ont été calculées avec  $a = 8,018$ ,  $b = 15,987$ ,  $c = 6,807$  Å ;  $\beta = 96,53^{\circ}$ . Les  $h k l$  donnés ici seront à contrôler en fonction du groupe spatial, lorsque celui-ci aura pu être déterminé. (Diagramme, mesures et calculs effectués au Labor. Minér. Crist. de l'Université de Nancy).

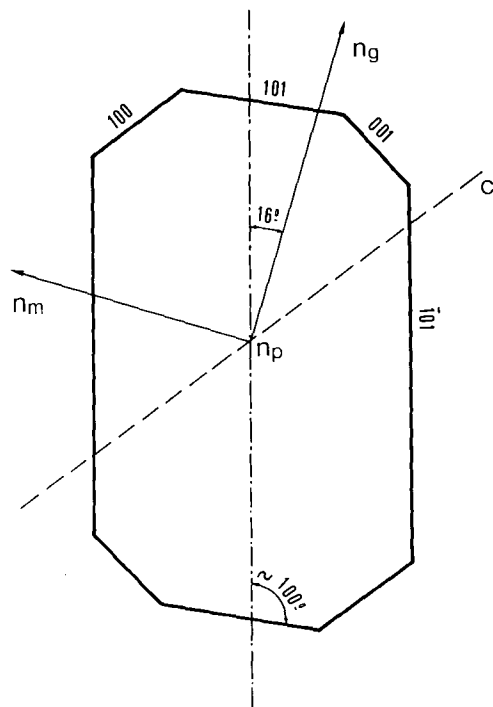


FIG. 1. — Lamelle de kraitite, aplatie sur le clivage micacé (010), et son orientation optique.

dans leurs parties rectilignes, par les traces du clivage ( $\bar{1}01$ ), qui détermine souvent un allongement, du clivage (101) et souvent de la face (100) qui est peut être aussi un clivage, mais difficile ; la facette (001) n'apparaît que rarement.

L'orientation optique est indiquée sur la figure 1. Les lamelles (010) sont incolores. Elles présentent une extinction oblique à  $16 \pm 1^\circ$  de la trace du clivage ( $\bar{1}01$ ) dans l'angle obtus ( $100^\circ$  environ) avec (101) ; l'allongement est positif. Elles donnent, en lumière convergente, une hyperbole centrée avec un angle au centre très grand (bissectrice obtuse ?), floue par suite d'une dispersion croisée assez forte. Les teintes de polarisation restent cependant à peu près normales. Les très rares fragments reposant sur la tranche, observables sur frottis de la kraitite naturelle, ont une extinction droite et un allongement positif. Ces caractères optiques correspondent bien à une symétrie monoclinique.

Les indices de réfraction, mesurés en lumière jaune du sodium, sont, aussi bien pour la kraitite naturelle que pour le composé artificiel :

$$n_p = 1,620 \pm 0,02 \text{ sur } b ; \quad n_m = 1,639 \pm 0,02 ; \\ n_g = 1,686 \pm 0,02 \text{ à } 16^\circ \text{ de la trace de } (\bar{1}01)$$

dans l'angle obtus avec (101).

On en déduit, par le calcul, un signe optique positif avec  $2V = +65 \pm 5^\circ$ .

La loi de Gladstone et Dale permet de calculer un indice de réfraction « moyen »  $n = 1,651$  proche de la moyenne des indices mesurés :  $n = 1,648$ .

Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1975.

## CARACTÈRES CHIMIQUES.

Des essais qualitatifs microchimiques et à la microsonde électronique ont montré que les seuls constituants majeurs de la kraitite de Sàcàrimb sont, outre l'oxygène : Mn, As et  $H_2O$ , tandis que les seuls éléments mineurs détectés en très faible quantité sont : Ca et Mg.

Le tableau II donne les résultats d'une analyse chimique, qui correspondent étroitement à la formule théorique  $MnHASO_4 \cdot H_2O$ .

TABEAU II.

### Analyse chimique de la Kraitite de Sacarimb.

	1	2	3	4
MnO.....	33,0	465	1,99	33,32
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	53,7	234	1	53,98
H <sub>2</sub> O.....	12,8	711	3,04	12,70
Total.....	99,5			100,00

1. Analyse chimique par M. Orliac, sur 17 mg de kraitite de Sàcàrimb, soigneusement triée sous loupe binoculaire.

2 et 3. Millimoles et rapports tirés de l'analyse 1.

4. Composition théorique pour  $MnHASO_4 \cdot H_2O$ .

## SYNTHÈSE ET FORMATION NATURELLE.

Le composé  $MnHASO_4 \cdot H_2O$  a été signalé et caractérisé chimiquement depuis longtemps (Coloriano, 1886 ; Takahashi et Sasaki, 1953), mais ni ses propriétés optiques, ni son diagramme de poudre ne semblent avoir été publiés.

Nous l'avons obtenu de la façon suivante : la liqueur résultant de l'action d'un excès d'une solution d'acide arsénique à 10 g par 100 cm<sup>3</sup> sur du MnCO<sub>3</sub>, est filtrée, puis évaporée lentement à une température inférieure à 100° C. Il se dépose un précipité cristallin rose pâle, formé de minuscules paillettes.

L'homogénéité de ce précipité ainsi que sa composition chimique  $MnHASO_4 \cdot H_2O$  ont été vérifiées ; on s'est en particulier assuré que le manganèse est bien à l'état bivalent. Son identité avec la kraitite de Sàcàrimb est en outre démontrée par les diagrammes de poudre et les propriétés optiques.

Il faut noter que si l'on chauffe la liqueur filtrée en tube scellé à 125° C, il se forme un autre arséniate, différent de la kraitite.

Cette méthode de préparation est certainement proche du processus naturel de formation de la kraitite. En effet, d'après l'examen des échantillons de Sàcàrimb et de Cavnic, il paraît évident que la kraitite est, comme la pharmacolite qui l'accompagne, un produit d'altération formé, à la tem-

pérature ordinaire, par l'action de solutions arséniques supergènes sur les carbonates de la gangue, riches en manganèse (rhodochrosite).

#### CARACTÈRES THERMIQUES.

Faute d'une quantité suffisante de krautite naturelle, les essais thermiques ont été effectués sur le produit synthétique.

La courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 2), dans l'air, ne met en évidence, jusqu'à 1000° C, qu'une seule transformation correspondant à la déshydratation. Elle débute vers 170° C. Le fort crochet endothermique qui lui correspond présente son maximum à 230° et se termine à 270° C.

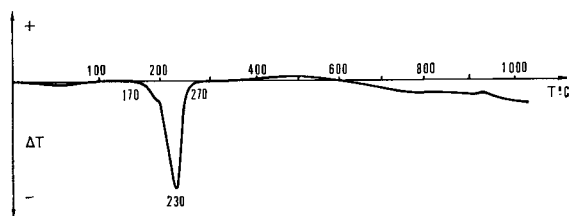


FIG. 2. — Courbe d'analyse thermique différentielle, dans l'air, de la krautite artificielle (prise de 83 mg, vitesse de chauffe : 8,3° C/mn).

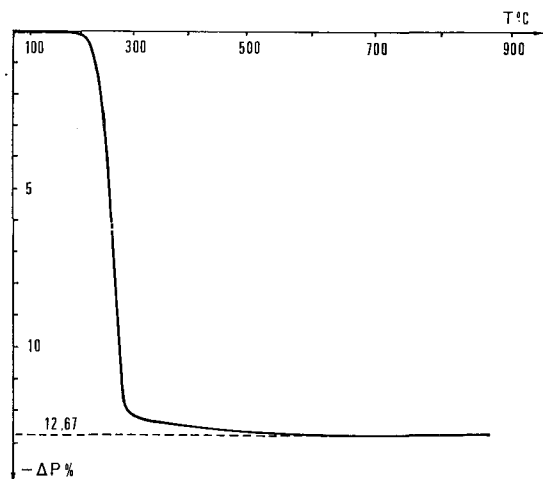


FIG. 3. — Courbe d'analyse thermopondérale, dans l'air, de la krautite artificielle (prise de 141,3 mg, vitesse de chauffe : 10° C/mn).

Il est dissymétrique ; il débute assez lentement et présente un point d'inflexion vers 190° tandis que la remontée est régulière et brutale. Avec une vitesse de chauffe deux fois moins rapide (4,5° C/mn) on retrouve l'inflexion vers 200° C. On pouvait dès lors penser à la formation d'un hydrate intermédiaire mais tous les essais pour l'obtenir à la thermobalance ont échoué.

La courbe d'analyse thermopondérale dans l'air (fig. 3) montre que la déshydratation débute très lentement vers 180° C, devient rapide vers 200° et

s'accélère encore vers 220° C. Elle se ralentit brusquement vers 290°, alors que la perte atteint à peu près 12 %. Elle se poursuit ensuite, en se ralentissant encore progressivement à partir de 450° et ne s'achève que vers 800°. La perte est alors de 12,67 % et correspond parfaitement à la valeur théorique (12,70 %) de la perte d'eau conduisant à la formation du pyroarséniate  $Mn_2As_2O_7$ . Dans l'argon, on obtient la même courbe d'analyse thermopondérale, ce qui confirme qu'il n'y a pas d'oxydation du manganèse dans l'air.

Le produit final, obtenu après chauffage jusque vers 900° C, est cryptocristallin, rose très pâle. Au microscope il paraît bien homogène, monophasé, sans aucune trace d'oxydes de manganèse. Son diagramme de poudre est différent de celui du pyroarséniate de calcium publié par R. Pierrot (1964) et de ceux des pyroarséniate de zinc, de cobalt et de nickel, répertoriés dans le fichier J. C. P. D. S. Par contre il correspond bien, compte tenu des intervalles réticulaires un peu plus grands, au diagramme du pyrophosphate de manganèse  $Mn_2P_2O_7$  (cf. fiche JCPDS, n° 3-555).

Pour tenter d'expliquer les particularités des courbes d'ATD et d'ATP, nous avons procédé à une série d'expériences de déshydratation, dans l'air, à température constante. À 150° et 160° C, aucune perte n'a été observée au bout de 7 h. À 175° C, il se produit une déshydratation très lente qui se poursuit jusqu'à la perte totale de l'eau ; après 24 h à cette température, la déshydratation n'est pas achevée, mais le produit donne un diagramme de poudre très net de pyroarséniate dans lequel subsiste la raie à 7,96 Å de la krautite. À 200° C, la déshydratation est continue et totale en une dizaine d'heures. Nous n'avons donc obtenu aucun des sels intermédiaires dont on pouvait supposer la formation au cours de la déshydratation. Par contre, nous pouvons préciser que, dans l'air, la krautite se déshydrate et se transforme en pyroarséniate de manganèse, à partir de  $170 \pm 5^\circ$  C.

#### COMPARAISON AVEC LES ARSÉNIATES NATURELS ET ARTIFICIELS.

Les étiquettes des échantillons de collection montrent que la krautite avait été initialement prise pour de la hoernesite, arséniate hydraté de magnésium  $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , définie par Haidinger en 1860. Certains chercheurs y décelèrent du manganèse mais, omettant sans doute de vérifier la teneur en magnésium et les propriétés optiques et ne disposant pas des rayons X, ils continuèrent à l'appeler « hoernesite » ou « hoernesite manganésifère ». De semblables confusions sont restées extrêmement courantes parmi les arséniate naturels, jusqu'à une date récente ; pour s'en convaincre il suffit de considérer les très grands progrès qui ont été réalisés dans la connaissance de ces espèces minérales à la suite des travaux de R. Pierrot (1964) s'appuyant sur les synthèses de H. Guérin et son équipe.

En fait on connaît à Långban des arséniate de formule générale  $(Mn, Mg)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , semblable à celle de la hoernesite à part la forte teneur en manganèse (15 à 23 %  $MnO$ ). O. Gabrielson (1951) a montré qu'ils sont isotopes de la bobierite (groupe spatial  $P2_1/c$ ) et non de la vivianite et de la hoernesite (groupe spatial  $C2/m$ ) ; il leur a cependant malencontreusement donné le nom de « manganèse-hoernesite » (et « hoernesite manganifère » lorsque  $Mn < Mg$ ).

La krautite se distingue immédiatement de la hoernesite et de la manganèse-hoernesite, non seulement par sa composition chimique (absence de  $Mg$ , teneur en  $H_2O$  bien inférieure : environ 13 % au lieu de 25 à 29 %  $H_2O$ ), mais aussi par ses propriétés optiques (notamment une réfringence plus forte :  $n_m = 1,639$  contre 1,571 et 1,589 respectivement), sa densité notablement plus élevée (3,3 contre 2,7 à 2,9) et son diagramme de poudre complètement différent.

Le seul arséniate (ou phosphate) naturel, connu jusqu'ici pour avoir une formule chimique du type  $M^{++}HASO_4 \cdot H_2O$ , est la haidingérite  $CaHASO_4 \cdot H_2O$ . Elle est orthorhombique  $Pcnb$  avec  $a = 6,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,14 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,93 \text{ \AA}$  (on peut remarquer une similitude avec les paramètres de la krautite :  $c = 6,79 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,93 \text{ \AA}$ ,  $a \sin \beta = 7,95$ ). Son diagramme de poudre est très différent de celui de la krautite.

Les arséniate de manganèse naturels bien définis, en dehors de la manganèse-hoernesite : allactite, arsénoclasite, chlorophoenicite, évéite, flinkite, hémafibrte, sarkinite et synadelphite, sont des arséniate basiques (cf. Moore, 1967). La krautite s'en distingue sans hésitation, non seulement par sa composition chimique, mais aussi par son diagramme de poudre.

Enfin divers minéraux de la Sjögrufvan (= Sjögruvan = « Mine du Lac ») (Grythyttan, Gouvernement d'Örebro, Suède), insuffisamment décrits et trop hâtivement considérés comme des arséniate de manganèse, représentant des espèces minérales distinctes, par L. J. Igelström, ont été récemment revus par P. B. Moore (1972). Celui-ci a démontré que le « chloroarsénian » est en réalité de l'allactite, le « rhodoarsénian » de la rhodonite, la « pleurasite » de la sarkinite, la « sjögrufvite » et « l'arséniopleite » de la caryinite. Nous avons examiné deux échantillons de la collection de minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle de Paris : l'un, n° 96141, étiqueté « Rhodoarsénian, Sjögrufvan, Suède » est en réalité de la rhodonite, l'autre, n° 96109, étiqueté « Pleurasite dans dolomie, Sjögrufvan, Suède » est

en réalité de la sarkinite ; ces résultats concordent avec ceux de P. B. Moore.

Un léger doute demeurerait encore à cause de l'elfstorpite de la Sjögruvan, très sommairement décrite par L. J. Igelström (1893) comme un arséniate hydraté de manganèse de couleur « jaune pâle », dont P. B. Moore (*communication orale*) n'a pas retrouvé d'échantillon représentatif dans les collections de Stockholm. Une enquête auprès des grands musées mondiaux a permis de retrouver deux échantillons qui peuvent être considérés comme des cotypes de l'elfstorpite : ils sont différents entre eux et aucun des deux ne correspond à la krautite (1).

En ce qui concerne les arséniate artificiels du type  $M^{++}HASO_4 \cdot H_2O$ , nous n'avons trouvé dans la littérature aucun diagramme de poudre analogue à celui de la krautite. Mais le Prof. H. Guérin nous a aimablement communiqué les arséniate correspondants de  $Mg$ ,  $Co$  et  $Ni$ , obtenus dans son laboratoire. Leurs diagrammes de poudre, leurs propriétés optiques et leurs formes cristallines sont analogues à ceux de la krautite, ce qui laisse à penser qu'ils en sont isotopes. Un travail en collaboration avec H. Guérin est en cours, visant à définir complètement ce groupe de composés et à obtenir des monocristaux se prêtant à une détermination de la structure.

#### REMERCIEMENTS.

Nous tenons à exprimer nos bien vifs remerciements aux Conservateurs des collections de minéralogie de l'École nationale supérieure des Mines de Paris (P. SAINFELD), du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris (H. J. SCHUBNEL), du National Museum of natural History de Washington (B. MASON) et du Muséum de Vienne (Autriche), qui nous ont fourni les échantillons pour l'étude ; au Professeur H. Guérin (Orsay) qui nous a aimablement communiqué ses arséniate de synthèse ; à M. S. WILHELM (Univ. Paris VI) et au Prof. J. PROTAS (Nancy) pour les travaux de radiocristallographie ; aux Prof. P. B. MOORE (Chicago), J. MOREAU (Louvain) et F. CESBRON (Univ. Paris VI) pour leurs renseignements et leurs suggestions.

*Manuscrit reçu le 11 octobre 1974.*

*Accepté pour publication le 15 octobre 1974.*

(1) Une étude est poursuivie en collaboration avec le Dr B. Mason (*National Museum nat. History, Washington*) et les Drs P. Embrey et M. H. Hey (*British Museum, Londres*), en vue d'éclaircir la véritable nature de l'elfstorpite.