

La mapimite et l'ojuelaïte, deux nouveaux arséniates hydratés de zinc et de fer de la mine Ojuela, Mapimi, Mexique

par FABIEN CESBRON (*), MIGUEL ROMERO S. (**)
et SIDNEY A. WILLIAMS (***),

(*) Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S.,
Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France.

(**) Laboratorio de Mineralogía de IDISA, 7 Norte 356, Tehuacan, Puebla, Mexique.

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

Résumé. — Ces deux nouveaux arséniates hydratés de zinc et de fer, associés à de la scorodite, de l'adamite et de la smithsonite sur une gangue de limonite, proviennent de la mine Ojuela, Mapimi, État de Durango, Mexique. Ils ont été nommés respectivement mapimite et ojuelaïte en l'honneur du district minier et de la mine d'origine.

Mapimite. — Ce minéral se présente en plaquettes aplaties sur {001} et limitées par {110}; il est monoclinique Cm avec $a = 11,425$; $b = 11,296$; $c = 8,667 \text{ \AA}$ et $\beta = 107^\circ 44'$, avec $Z = 2$. Les raies principales du diagramme de poudre sont : 8,24 (100) 001; 7,83 (94) 110; 4,662 (61) 021; 3,883 (46) 22 $\bar{1}$; 3,451 (36) 310; 3,331 (36) 022; 3,217 (41) 22 $\bar{2}$; 2,826 (37) 20 $\bar{3}$; 2,451 (35) 420.

Biaxe positif avec $2V = 50^\circ$ et $n_p = 1,672$; $n_m(b) = 1,678$; $n_g = 1,712$; l'angle $a \wedge n_g$ est égal à 13° . La dispersion $r < v$ est importante et le pléochroïsme fort : jaune clair pâle selon n_p , bleu de Prusse profond selon n_g et jaune verdâtre selon n_m . La couleur est variable du fait du trichroïsme et varie dans les bleus, bleu vert, verts etc. La densité calculée est égale à 3,00 pour une valeur mesurée de 2,95.

L'analyse chimique par voie humide a donné : ZnO 15,8; FeO 0,9; Fe₂O₃ 25,6; As₂O₅ 35,6; H₂O 21,6; total 99,5 % et conduit à la formule Zn₂Fe³⁺(AsO₄)₃(OH)₄ · 10H₂O.

La courbe d'ATD, assez complexe, montre deux départs d'eau principaux à 190 et 343 °C, une recristallisation à 638 °C et un phénomène endothermique complexe à 1 000, 1 025 et 1 057 °C marquant la fusion et le départ de As₂O₃ après réduction.

Ojuelaïte. — Elle se présente en fibres allongées suivant c et est monoclinique $P2_1/c$ avec $a = 10,247$; $b = 9,665$; $c = 5,569 \text{ \AA}$ et $\beta = 94^\circ 22'$, avec $Z = 2$. Les raies principales du diagramme de poudre sont : 10,23 (65) 100; 7,03 (82) 110; 4,83 (78) 020; 4,251 (54) 210; 4,251 (100) 111; 2,901 (62) 221; 2,871 (90) 31 $\bar{1}$; 2,630 (63) 102.

Biaxe positive avec $2V_{\text{calc.}} = 73^\circ$ et $n_x(b) = 1,696$; $n_m = 1,730$ et $n_y(c) = 1,798$. La bissectrice de l'angle obtus des axes optiques est selon b . Pléochroïque dans les tons jaunes, elle présente une couleur chartreuse (RHS 2-C). Les densités mesurées et calculées sont égales à 3,39.

Les résultats de l'analyse chimique par voie humide : ZnO 14,6; Fe₂O₃ 27,5; As₂O₅ 40,5; H₂O 16,8; total 99,4 % conduisent à la formule ZnFe³⁺(AsO₄)₂(OH)₂ · 4H₂O.

La courbe d'ATD est similaire à celle de la mapimite : départs d'eau 198 et 250 °C, recristallisation à 607 °C; fusion et départ de As₂O₃ à 984 et 1 057 °C.

Mots clés : mapimite, ojuelaïte, arséniates de fer et zinc, nouveaux minéraux, Mapimi (Mexique).

Mapimite and ojuelaite, two new hydrated zinc-iron arsenates from the Ojuela Mine, Mapimi, Mexico.

Abstract. — These two new hydrated zinc-iron arsenates, associated with scorodite, adamite and smithsonite on a limonite matrix, are from the Ojuela Mine, Mapimi, State of Durango, Mexico. The names mapimite and ojuelaite respectively are for the mining district and the mine.

Mapimite. — Crystals, flattened on {001} and bounded by {110}, are monoclinic Cm with $a = 11,425$; $b = 11,296$; $c = 8,667 \text{ \AA}$ and $\beta = 107^\circ 44'$, with $Z = 2$. The strongest lines in the X-ray powder pattern are : 8,24 (100) 001; 7,83 (94) 110; 4,662 (61) 021; 3,883 (46) 22 $\bar{1}$; 3,451 (36) 310; 3,331 (36) 022; 3,217 (41) 22 $\bar{2}$; 2,826 (37) 20 $\bar{3}$; 2,451 (35) 420.

Optically biaxial positive with $2V = 50^\circ$ and $N_x = 1,672$; $N_y(b) = 1,678$; $N_z = 1,712$; angle $Z \wedge a$ is 13° . The dispersion $r < v$ is strong and the pleochroism also strong : clear pale yellow along N_x , deep Prussian blue along N_z and greenish yellow along N_y . The color, due to trichroism, is variable : blue, green blue, green etc. Density 3.00 (calc.), 2.95 (meas.).

Wet chemical analysis gave : ZnO 15.8; FeO 0.9; Fe₂O₃ 25.6; As₂O₅ 35.6; H₂O 21.6; total 99.5 %, corresponding to Zn₂Fe³⁺(AsO₄)₃(OH)₄ · 10H₂O.

The DTA curve is complex and shows two main losses of water at 190 and 343 °C, recrystallization at 638 °C and a complex endothermic phenomenon at 1 000, 1 025 and 1 057 °C corresponding to fusion and loss of As₂O₃ after reduction.

Ojuelaite. — Fibers are elongated parallel to *c*-axis and monoclinic $P2_1/c$ with $a = 10.247$; $b = 9.665$; $c = 5.569 \text{ \AA}$ and $\beta = 94^\circ 22'$, with $Z = 2$. The strongest lines in the X-ray powder pattern are : 10.23 (65) 100; 7.03 (82) 110; 4.83 (78) 020; 4.251 (100) 111; 2.901 (62) 221; 2.871 (90) 311; 2.630 (63) 102.

Optically biaxial positive with $2V(\text{calc.}) = 73^\circ$ and $N_x = 1.696$; $N_y = 1.730$; $N_z = 1.798$. Fibers show parallel extinction ($Z = c$) and give obtuse bisectrix figures viewed parallel to *b*-axis ($X = b$). Pleochroic in yellow with $Z = X > Y$. The color is near chartreuse (RHS 2-C). Density (calc. and meas.) 3.39.

Wet chemical analysis gave : ZnO 14.6; Fe_2O_3 27.5; As_2O_5 40.5; H_2O 16.8; sum 99.4 %, corresponding to $\text{ZnFe}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

The DTA curve is similar to the mapimite one : loss of water at 198 and 250 °C; recrystallization at 607 °C; fusion and loss of As_2O_3 at 984 and 1057 °C.

Key words : mapimite, ojuelaite, zinc-iron arsenates, new minerals, Mapimi (Mexico).

INTRODUCTION

Ces deux nouveaux arsénates hydratés de zinc et de fer ont été remarqués pour la première fois par l'un d'entre nous (M.R.) sur des échantillons provenant de la zone d'oxydation de la mine Ojuela, Mapimi, État de Durango, Mexique.

Le premier, observé sur deux échantillons de limonite d'environ $10 \times 6 \text{ cm}$, est associé à des cristaux bleu pâle de scorodite sur l'un et à des cristaux blancs et allongés de smithsonite sur l'autre; de rares cristaux d'adamite sont présents dans les deux cas. Le second a été observé dans des cavités de quatre échantillons de limonite massive imprégnée de smithsonite et d'adamite.

Ces deux nouveaux minéraux ont été nommés respectivement mapimite et ojuelaite en l'honneur de ce district minier et de ce gisement qui ont fourni tant de superbes spécimens d'arsénates de zinc : legrandite, adamite et koettigite. Les descriptions et les noms ont été approuvés avant publication par la Commission des nouveaux noms et des noms de minéraux de l'I.M.A.

Les échantillons types sont conservés dans les collections de M. Romero, du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Paris et du Smithsonian Institution.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Les cristaux de mapimite, monocliniques, forment des plaquettes d'aspect carré ou rectangulaire aplaties sur {001} et limitées par le prisme court {110}. La forme {111} est rare (Figure 1) et les

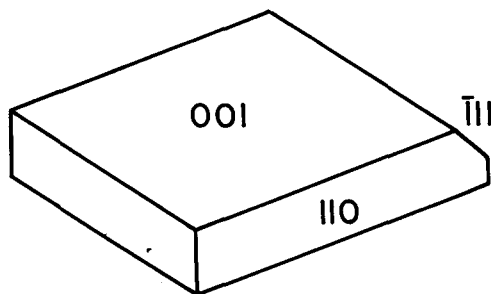


FIG. 1. — Cristal de mapimite.

cristaux peuvent atteindre 3 mm de large. Les coordonnées des pôles des différentes faces observées sont les suivantes :

$$\begin{aligned} (001) \varphi &= 90^\circ & \rho &= 17^\circ 44' \\ (110) \varphi &= 46^\circ 04' & \rho &= 90^\circ \\ (\bar{1}11) \varphi &= -31^\circ 51' & \rho &= 42^\circ 05' \end{aligned}$$

La forme des figures de corrosion sur la face (001), obtenues avec de l'acide chlorhydrique à 1 %, conduit à l'hémiedrie superposable du système monoclinique. Il existe aussi une macle polysynthétique par pseudo-symétrie, le plan d'accolement étant (001) : en effet la rangée [104] pseudo-axe de symétrie, fait avec la normale à ce plan un angle de $1,49^\circ$. Enfin, il existe deux clivages sur (001) et (010).

L'ojuelaite, également monoclinique, forme des fibres flexibles atteignant 4 mm, allongées suivant [001] et s'agglomérant à leur base jusqu'à former un revêtement massif sur la limonite; les masses fibreuses peuvent être très rigides. Un bon clivage a été observé sur {010}.

Les paramètres, mesurés avec une chambre de précession pour la mapimite et une chambre de Weissenberg pour l'ojuelaite, ont été affinés par la méthode des moindres carrés avec les valeurs d_{hkl} des diagrammes de poudre obtenus avec une chambre Guinier de Wolff Nonius (radiation $\text{CuK}\alpha_1$; $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$); un étalon interne de quartz a été utilisé. Les groupes spatiaux observés sont respective-

Mapimite		Ojuelaite	
$a = 11,425(6) \text{ \AA}$	$V = 1065,4 \text{ \AA}^3$	$a = 10,247(6)$	$V = 549,7 \text{ \AA}^3$
$b = 11,296(6)$	$Z = 2$	$b = 9,665(5)$	$Z = 2$
$c = 8,667(4)$	$\rho_{\text{obs}} = 2,95$	$c = 5,569(4)$	$\rho_{\text{obs}} = 3,39$
$\beta = 107^\circ 44'$	$\rho_{\text{calc}} = 3,00$	$\beta = 94^\circ 22'$	$\rho_{\text{calc}} = 3,39$
Groupe spatial Cm		Groupe spatial $P2_1/c$	

TABLEAU I. — Paramètres de la mapimite et de l'ojuelaite.

ment Cm pour la mapimite (étant donné les figures de corrosion mentionnées précédemment) et $P2_1/c$ pour l'ojuelaite.

Les résultats sont donnés dans le tableau I et le dépouillement des différents diagrammes de poudre dans les tableaux II et III.

d_{obs}	I	hkl	d_{calc}	d_{obs}	I	hkl	d_{calc}
8,24	100	001	8,25	2,434	20	113	2,434
7,83	94	110	7,84	2,419	24	422	2,419
6,43	11	111	6,43	2,377	7	401	2,377
5,65	13	020	5,65	2,348	5	331	2,347
5,36	24	201	5,36	2,331	11	042	2,330
4,662	61	021	4,662	2,321	8	405	2,320
4,129	17	002	4,128	2,310	13	241	2,310
4,017	18	201	4,015	2,291	7d	242	2,289
3,914	15	220	3,919	2,160	9	204	2,160
3,883	46	221	3,885	2,114	5d	114	2,113
3,451	36	310	3,454	2,079	6	133	2,079
3,393	12	131	3,393	2,063	6	004	2,064
3,359	4	112	3,361	2,050	6d	314	2,053
3,331	36	022	3,332	2,020	10d	242	2,020
3,273	12	221	3,272	2,008	23	441	2,008
3,217	41	222	3,215	1,959	8	440	1,959
3,155	26	131	3,155	1,938	9	024	1,938
3,136	17	312	3,133	1,916	11	350	1,917
2,890	19	202	2,891	1,899	9	313	1,900
2,858	14	401	2,855	1,884	8	602	1,885
2,826	37	203	2,826	1,869	5	134	1,868
2,753	19	003	2,752	1,858	5	352	1,857
2,722	7	400	2,720	1,837	7	061	1,835
2,664	28	331	2,664	1,827	9	334	1,826
2,612	22	330	2,612	1,819	13	441	1,819
2,574	26	222	2,574	1,799	8	621	1,798
2,549	30	421	2,548	1,793	11	443	1,793
2,529	20	223	2,528	1,776	11	261	1,776
2,507	34	240	2,507	1,717	10d	333	1,716
2,497	13	241	2,498	1,701	11	623	1,702
2,473	27	023	2,473			512	1,701
2,465	24	332	2,465	1,693	12	403	1,694
2,451	35	420	2,451			315	1,693

TABLEAU II. — Diagramme de poudre de la mapimite. Chambre Guinier de Wolff Nonius; radiation $CuK\alpha_1$; $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

d_{obs}	I	hkl	d_{calc}	d_{obs}	I	hkl	d_{calc}
10,23	65	100	10,21	2,468	3	410	2,469
7,03	82	110	7,02	2,445	9d	212	2,439
5,11	12	200	5,11	2,429	31	321	2,429
4,83	78	020	4,83	2,351	14	140	2,351
4,521	54	210	4,516	2,298	14	212	2,297
4,367	16	120	4,369	2,261	7	420	2,258
4,251	100	111	4,249	2,214	32	041	2,215
3,655	8d	021	3,645	2,197	20	411	2,197
3,515	18	220	3,510	2,152	9	141	2,152
3,490	32	121	3,489	2,144	11	421	2,143
3,400	18	300	3,406	2,123	23	222	2,124
3,072	24	130	3,072	2,118	18	331	2,118
3,043	46	221	3,040	2,104	20	032	2,103
2,901	62	221	2,900	2,084	8	132	2,084
2,871	90	311	2,871	2,043	16	500	2,043
2,785	34	031	2,787	2,030	17	322	2,030
		320	2,784			312	2,029
2,726	35	230	2,725	1,997	9	510	1,999
2,665	15	012	2,669	1,970	12	340	1,970
2,630	63	102	2,629	1,920	8	431	1,920
2,552	5	400	2,554	1,900	13	150	1,900
2,522	21	202	2,522	1,893	11	341	1,832
2,487	5	231	2,487	1,822	18	521	1,821

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

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES

Mapimite.

Avec une dureté Mohs égale à 3, la mapimite a une densité calculée de 3,00 en bon accord avec la densité mesurée de 2,95.

Optiquement, le minéral est biaxe positif avec $2V_{mes.} = 50^\circ$ et les indices de réfraction sont les suivants : $n_p = 1,672$; $n_m(b) = 1,678$ et $n_g = 1,712$; l'angle $a \wedge n_g$ est égal à 13° . La dispersion $r < v$ est importante et le pléochroïsme fort : il varie du jaune clair pâle (selon n_p) au bleu de Prusse profond (selon n_g) en passant par le jaune verdâtre (selon n_m).

Macroscopiquement la couleur des cristaux est variable du fait de ce trichroïsme important : elle est variable dans les bleus, bleu vert, verts, etc. L'éclat est vitreux sur la cassure.

Ojuelaite.

La dureté Mohs est aussi égale à 3 et les densités mesurées et calculées toutes deux égales à 3,39.

L'ojuelaite est biaxe positive avec un angle $2V$ calculé égal à 73° . Les fibres présentent une extinction parallèle à l'axe c et l'on observe une bissectrice obtuse des axes optiques suivant b . Les indices de réfraction sont égaux à : $n_p(b) = 1,696$; $n_m = 1,730$ et $n_g = 1,798$. L'ojuelaite est pléochroïque dans les tons jaunes avec $Z = X > Y$; elle ressemble fortement à la strunzite ou la cacoxénite en lame mince.

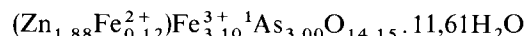
La couleur est presque chartreuse (RHS 2-C) d'après les tableaux de la « Royal Horticultural Society » et l'éclat est soyeux à terne ; la poussière est jaune clair pâle.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

A côté des éléments majeurs Fe, Zn et As, des traces de Mn, Mg et Ca ont été décelées dans la mapimite, et de Ca dans l'ojuelaite. L'analyse chimique par voie humide a donné les résultats rassemblés dans le tableau IV.

Zn et Fe^{3+} ont été dosés par absorption atomique, Fe^{2+} par colorimétrie, As par spectrophotométrie UV et H_2O par la méthode de Penfield (analyste : M. Duggan).

Ces résultats conduisent à la formule

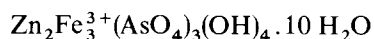


	Mapimite			Ojuelaite			
	1	2	3	1	2	4	
ZnO	15,8 %	1,88	} 2	16,90 %	14,6 %	1,02	14,50 %
FeO	0,9	0,12					
Fe_2O_3	25,6	1,55	1,5	24,87	27,5	0,98	1 28,47
As_2O_5	35,6	1,50	1,5	35,79	40,5	1,00	1 40,97
H_2O	21,6	11,61	12	22,44	16,8	5,29	5 16,06
total	99,5			100,00	99,4		100,00

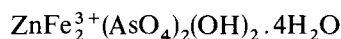
TABLEAU IV. — Analyses chimiques de la mapimite et de l'ojuelaite.

- 1) Compositions pondérales observées.
- 2) Rappports moléculaires.
- 3) Composition théorique pour $Zn_2Fe_3^{3+}(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 10 H_2O$.
- 4) Composition théorique pour $ZnFe_2^{3+}(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 4 H_2O$.

soit



pour la mapimite et à la formule



pour l'ojuelaite.

La mapimite et l'ojuelaite sont toutes deux aisément solubles dans les acides HCl et HNO₃ dilués et froids. Elles fondent facilement en donnant des scories, brun chocolat pour la mapimite et gris acier pour l'ojuelaite, avec dégagement de As₂O₃.

COMPORTEMENT THERMIQUE

Les courbes d'analyse thermopondérale d'une part (Figures 2 et 3) et d'analyse thermique différentielle d'autre part (Figure 4) de la mapimite et de l'ojuelaite ont un aspect général assez similaire. Elles montrent des pertes en eau assez complexes mais comprenant

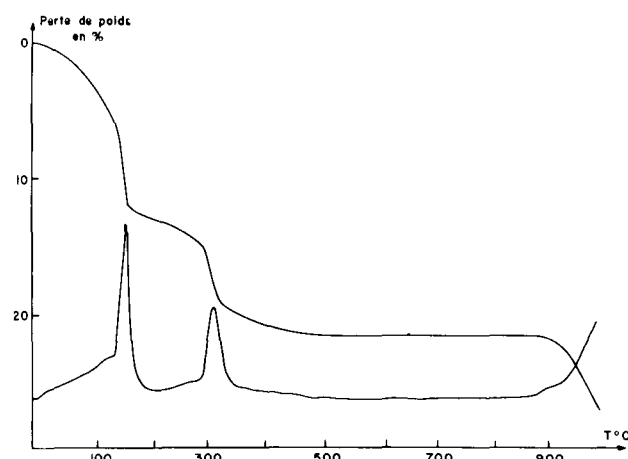


FIG. 2. — Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrique dérivée (DTG) de la mapimite. Vitesse de chauffe : environ 300 °C/h.

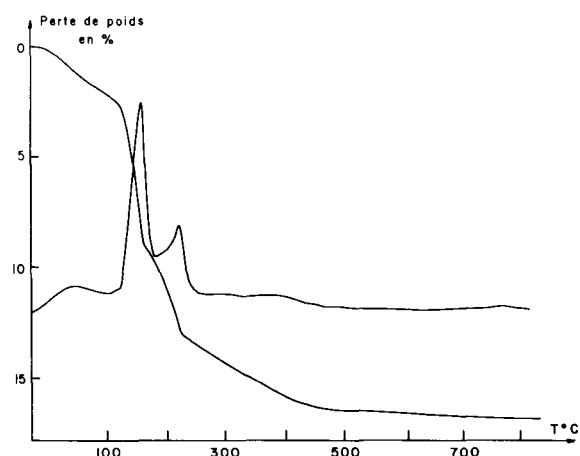


FIG. 3. — Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrique dérivée (DTG) de l'ojuelaite. Vitesse de chauffe : environ 300 °C/h.

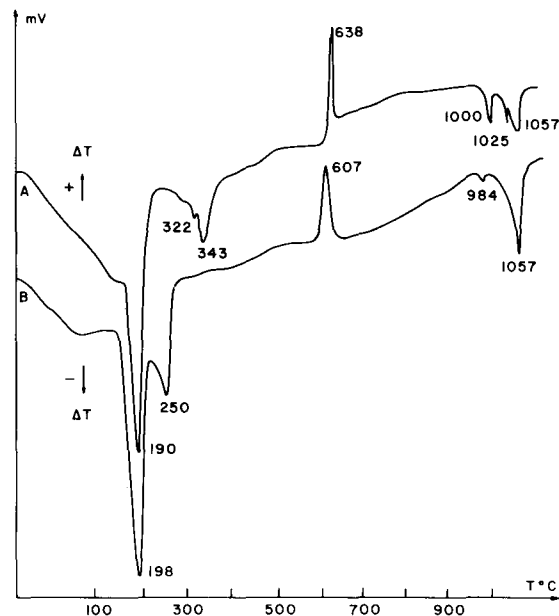


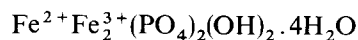
FIG. 4. — Courbes d'analyse thermique différentielle de la mapimite (A) et de l'ojuelaite (B). Vitesse de chauffe : environ 600 °C/h.

deux départs plus rapides, respectivement à 190 et 343 °C et à 198 et 250 °C. Les pics exothermiques à 638 et 607 °C représentent la cristallisation du produit anhydre. Enfin, le dernier groupe de pics endothermiques vers 1 000 °C marque la fusion et la décomposition avec départ de As₂O₃ après réduction.

La courbe thermopondérale de l'ojuelaite (Figure 3) ne montre pas ce départ de As₂O₃, la chauffe ayant été arrêtée avant afin d'éviter la pollution de l'enceinte de l'électrobalance.

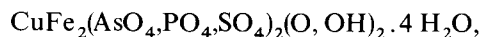
COMPARAISON AVEC D'AUTRES MINÉRAUX

L'ojuelaite est l'équivalent structural de la whitmorite



qui est également monoclinique $P2_1/c$ avec des paramètres voisins : $a = 10,00$; $b = 9,73$; $c = 5,471$ Å et $\beta = 93,8^\circ$ (Moore *et al.*, 1974).

Elle semble également voisine de l'arthurite



monoclinique $P2_1/c$ avec $a = 10,09$; $b = 9,62$; $c = 5,55$ Å^b et $\beta = 92,2^\circ$ (Davis et Hey, 1964). Cependant, si les diagrammes de poudre (une arthurite bien cristallisée de Majuba Hill a été utilisée) présentent une bonne coïncidence pour les raies les plus intenses, celle-ci dégénère rapidement pour des valeurs plus élevées de θ , suggérant des relations plus complexes entre les deux espèces. Il est cependant, possible qu'une solution solide partielle s'étende entre ces deux miné-

raux : selon P. J. Dunn (communic. pers.) un échantillon d'oujélaïte trouvé tout récemment à Sterling Hill, New Jersey, contiendrait quelques pour cent de CuO.

respectivement les premiers échantillons de mapimite et d'oujélaïte, ainsi que John S. White qui nous a confié pour étude deux exemplaires d'oujélaïte ; l'un de ces échantillons, retourné au Smithsonian, porte le n° NMNH 145 679. Nous remercions aussi Marjorie Duggan qui a réalisé les analyses, ainsi qu'Hélène Vachey qui a analysé en partie la mapimite.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tout spécialement John F. Withmire et Jack Amsbury qui nous ont procuré

Reçu le 30 septembre 1980
Accepté le 6 novembre 1980

RÉFÉRENCES

DAVIS, R. J. et HEY, M. H. (1964). — Arthurite, a new copper-iron arsenate from Cornwall. *Min. Mag.*, 33, 937-941.

MOORE, P. B., KAMPF, A. R. et IRVING, A. J. (1974). — Whitmoreite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{PO}_4]_2$, a new species : its description and atomic arrangement. *Am. Mineralogist*, 59, 900-905.