

La bariandite, nouvel oxyde hydraté de vanadium (IV) et (V)

par FABIEN CESBRON et HÉLÈNE VACHEY.

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

Résumé. — La bariandite $V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot 12H_2O$ a été trouvée dans les grès minéralisés du gisement d'uranium et de vanadium de Mounana, Gabon, associée à la duttonite $VO(OH)_2$ et à la lenoblite $V_2O_4 \cdot 2H_2O$. Elle est monoclinique pseudo-orthorhombique avec $a = 11,70 \text{ \AA}$, $b = 3,63 \text{ \AA}$, $c = 29,06 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ 30'$ et $Z = 2$; groupe spatial Cc ou $C2/c$. Son diagramme de poudre la distingue de la corvusite $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5 \cdot nH_2O$: $14,20$ (FFF) 002 ; $5,72$ (mF) $200-20\bar{2}$; $3,480$ (F) $110-11\bar{1}$; $3,430$ (F) $111-11\bar{2}$; $2,852$ (mF) $400-40\bar{4}$.

Les cristaux sont allongés suivant $[010]$ et présentent un clivage parfait (001) ; la densité est égale à 2,7 et les indices de réfraction supérieurs à 1,85. L'analyse chimique a donné: $V_2O_5 = 63,26 \%$, $V_2O_4 = 14,19 \%$, $Fe_2O_3 = 0,17 \%$, $Al_2O_3 = 3,75 \%$, $3,75 \%$, $H_2O = 18,11 \%$, total = $100,08 \%$.

A $20^\circ C$ la composition $V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot 12H_2O$ est obtenue sous une pression partielle de vapeur d'eau comprise entre 14 et 5 mm Hg. La courbe d'analyse thermique différentielle présente deux pics endothermiques à 100 et $135^\circ C$ correspondant à la déshydratation et un autre à $676^\circ C$ dû à la fusion de V_2O_5 .

Bariandite a new hydrated vanadium oxide IV and V.

Abstract. — Bariandite $V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot 12H_2O$ was found in mineralized sandstones of the uranium-vanadium deposit at Mounana, Gabon, associated with duttonite $VO(OH)_2$ and lenoblite $V_2O_4 \cdot 2H_2O$. It is monoclinic, pseudo-orthorhombic, with $a = 11.70 \text{ \AA}$, $b = 3.63 \text{ \AA}$, $c = 29.06 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ 30'$, and $Z = 2$; space group: Cc or $C2/c$. Bariandite is distinguishable from corvusite $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5 \cdot nH_2O$ by its powder pattern: 14.20 \AA (vvs) 002 ; 5.72 (m) $200-20\bar{2}$; 3.480 (s) $110-11\bar{1}$; 3.430 (s) $111-11\bar{2}$; 2.852 (m) $400-40\bar{4}$.

Crystals are elongated on $[010]$ with a perfect cleavage (001) . The measured specific gravity is 2.7 and the refractive indices greater than 1.85. The chemical analysis gave: $V_2O_5 = 63.26 \%$, $V_2O_4 = 14.19 \%$, $Fe_2O_3 = 0.17 \%$, $Al_2O_3 = 3.75 \%$, $H_2O = 18.11 \%$, sum = 100.08% .

At $20^\circ C$, composition $V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot 12H_2O$ is obtained, under partial pressure of water vapour, between 14 and 5 mm Hg. Differential thermal analysis curve shows two endothermic breaks at $100^\circ C$ and $135^\circ C$ (dehydration) and another at $676^\circ C$ corresponding to melting of V_2O_5 .

INTRODUCTION.

Cet oxyde hydraté de vanadium, monoclinique, de formule $V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot 12H_2O$ a été rencontré à la partie supérieure de la zone dite « des mine-

rais noirs » du gisement d'uranium de Mounana, Gabon, en compagnie de duttonite $VO(OH)_2$ et de lenoblite $V_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Cesbron et Vachey, 1970). Nous montrerons que la bariandite forme une espèce distincte bien que voisine structura-

lement de la corvusite à laquelle elle avait été assimilée initialement (Geffroy *et al.*, 1964).

Ce nom est donné en l'honneur de Pierre Bariand, Conservateur de la collection du Laboratoire de minéralogie et de cristallographie de la Faculté des sciences de Paris (1).

MORPHOLOGIE PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Bien cristallisée, la bariandite se présente en fibres atteignant 3 mm de long (fig. 1), de cou-

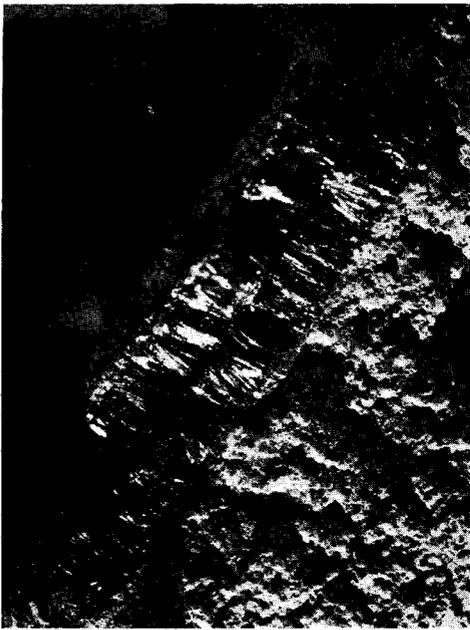


FIG. 1. — Placages de cristaux de bariandite ($\times 3$).

gés suivant [010] et aplatis suivant (001) qui est un clivage parfait.

La densité mesurée à l'aide d'une balance de Westphal, est égale à environ 2,7.

La bariandite est pratiquement opaque au microscope polarisant ; cependant des lamelles très fines présentent un pléochroïsme allant du brun verdâtre suivant la direction [010] au vert bouteille dans la direction perpendiculaire. L'extinction est droite et les indices supérieurs à 1,85. Observée au microscope métallographique, la bariandite présente un pouvoir réflecteur inférieur à celui de la duttonite ainsi qu'un fort pléochroïsme de réflexion dans les gris bruns ; entre nicols croisés, elle est remarquable par les réflexions internes vertes qu'elle présente (Geffroy *et al.*, 1964).

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les paramètres a et b de la bariandite ont été mesurés par la méthode du cristal tournant et le groupe spatial étudié à l'aide d'une chambre de Weissenberg. La valeur de c a été obtenue à partir de la mesure de $d_{00.14}$ sur un diffractogramme, la réflexion voisine 20.1 du quartz servant d'étalon interne. Les valeurs ainsi déterminées sont rassemblées dans le tableau I et le dépouillement du diagramme de poudre, obtenu par la méthode Seemann-Bohlin, est donné dans le tableau II.

Pour presque chaque valeur observée de d_{hkl} on obtient deux plans ($h k l$) présentant des distances calculées très voisines : ceci est dû au fait que la symétrie est pseudo-orthorhombique, la

TABLEAU I.

Paramètres de la bariandite de Mounana.

$a = 11,70 \pm 0,03 \text{ \AA}$		$V = 1\ 209 \text{ \AA}^3$
$b = 3,63 \pm 0,01$	$\beta = 101^\circ 30' \pm 20'$	$Z = 2$
$c = 29,06 \pm 0,05$		groupe spatial Cc ou $C2/c$

leur noir brillant et remplissant les fissures des grès. Ces cristaux, très déformables, sont allon-

maille correspondante ayant les dimensions suivantes :

$$\begin{aligned} a' &= a = 11,70 \text{ \AA} \\ b' &= b = 3,63 \\ c' &= [102] = 56,95. \end{aligned}$$

(1) Description approuvée par l'I. M. A. par 15 voix pour, 2 non et 1 abstention (vote du 9. 12. 70).

TABLEAU II.

Dépouillement du diagramme de poudre de la bariandite de Mounana.

(Méthode Seemann-Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence, double monochromateur, radiation K α du cuivre.)

$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$	$h k l$	$d_{calc.}$
14,20	FFF	0 0 2	14,23		
7,08	mf	0 0 4	7,12		
5,72	mF	2 0 0	5,733	2 0 $\bar{2}$	5,728
4,98	fff	2 0 2	4,984	2 0 $\bar{4}$	4,976
4,73	fff	0 0 6	4,746		
4,06	dfff	2 0 4	4,085	2 0 $\bar{6}$	4,077
3,540	ff	0 0 8	3,559		
3,480	F	1 1 0	3,461	1 1 $\bar{1}$	3,460
3,430	F	1 1 1	3,411	1 1 $\bar{2}$	3,410
3,206	mf	1 1 3	3,190	1 1 $\bar{4}$	3,189
3,047	f	1 1 4	3,041	1 1 $\bar{5}$	3,040
2,913	ff	4 0 $\bar{2}$	2,925		
2,852	mF	4 0 0	2,866	4 0 $\bar{4}$	2,864
		0 0 .10	2,848		
2,697	dmf	4 0 2	2,707	4 0 $\bar{6}$	2,704
2,632	mf	3 1 0	2,632	3 1 $\bar{3}$	2,631
2,593	mf	3 1 1	2,588	3 1 $\bar{4}$	2,587
2,523	f	3 1 2	2,527	3 1 $\bar{5}$	2,525
2,458	fff	3 1 3	2,451	3 1 $\bar{6}$	2,449
2,360	fff	0 0 .12	2,373		
		2 0 .10	2,369	2 0 . $\bar{12}$	2,366
		3 1 4	2,365	3 1 $\bar{7}$	2,363
2,018	fff	1 1 .11	2,016		
1,939	mF	5 1 0	1,938	5 1 $\bar{5}$	1,937
1,904	fff	1 1 .12	1,904	1 1 . $\bar{13}$	1,903
		3 1 9	1,899	3 1 . $\bar{12}$	1,897
1,827	mF	4 0 .10	1,845	4 0 . $\bar{14}$	1,841
1,810	f	0 2 0	1,815		
		3 1 .10	1,813	3 1 .13	1,810
		0 2 1	1,811		
1,665	fff	2 2 4	1,658	2 2 $\bar{6}$	1,658
		0 2 7	1,657		
1,621	ff	2 2 5	1,629	2 2 $\bar{7}$	1,628
		0 2 8	1,617		
1,542	f	4 2 $\bar{2}$	1,542		
		4 2 $\bar{1}$	1,540		
1,511	mf	3 1 .14	1,512		
1,502	f	4 2 2	1,507	4 2 $\bar{6}$	1,507

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

COMPOSITION CHIMIQUE.

Afin d'éliminer les impuretés déposées parfois à l'extrémité des fibres, seule la partie centrale

a été analysée. La méthode analytique a été la même que celle utilisée pour la lenoblite (Cesbron et Vachey, 1970) ; les résultats sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III.
Analyse chimique
de la bariandite de Mounana.

	POURCENTAGES	RAPPORTS MOLÉCULAIRES	
V ₂ O ₅ ...	63,26	0,348	4,07
V ₂ O ₄ ...	14,19	0,086	I
Fe ₂ O ₃ ...	0,17	0,005	0,48
Al ₂ O ₃ ...	3,75	0,037	
H ₂ O.....	18,11	1,005	11,75
Total..	100,08		

Degré d'oxydation $x = 4,80$.

La maille de la bariandite contient donc deux fois le groupement V₂O₄ · 4V₂O₅ · 12H₂O en négligeant Al₂O₃ et Fe₂O₃ considérés comme impuretés, ce qui est le cas pour tous les oxydes naturels de vanadium. D'ailleurs des analyses effectuées sur divers échantillons ont donné des teneurs variant de 0,48 à 0,77 % pour Fe₂O₃ et de 2,18 à 4,17 % pour Al₂O₃. A moins de considérer un remplacement du vanadium par le fer ou l'aluminium, ces éléments ne peuvent rentrer comme constituants indépendants dans la formule, le groupe spatial requerrant la présence d'au moins quatre atomes équivalents.

COMPORTEMENT THERMIQUE.

a) Déshydratation.

La courbe de déshydratation isotherme (20° C) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (fig. 2) révèle que la composition V₂O₄ · 4V₂O₅ · 12H₂O est obtenue sous une pression de vapeur comprise entre 14 et 5 mm Hg, soit pour un domaine d'humidité relative compris entre 80 et 29 %. Pour des pressions supérieures, on observe une augmentation de la teneur en eau qui atteint 14H₂O pour 17,4 mm Hg. Nous ne pouvons malheureusement dépasser cette pression, il serait pourtant intéressant de suivre cette augmentation en fonction de pressions partielles plus élevées : la bariandite ne serait alors que la phase méta d'un composé plus hydraté.

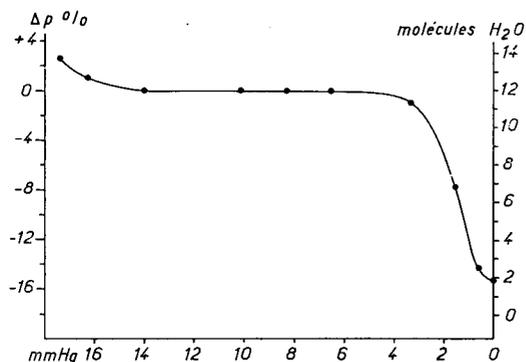


FIG. 2. — Courbe de déshydratation isotherme (20° C) de la bariandite en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

Pour des pressions plus basses, la bariandite se déshydrate rapidement et atteint la composition V₂O₄ · 4V₂O₅ · 2H₂O en atmosphère sèche.

La figure 3 indique la déshydratation de la bariandite sous la pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de 100° C/h (électrobalance CAHN RG, prise de 2,71 mg). Une première rupture de pente s'observe vers 60° C (point A) où la composition est alors V₂O₄ · 4V₂O₅ · 7H₂O, puis une deuxième vers 90° C (point B) où la composition est V₂O₄ · 4V₂O₅ · 3H₂O

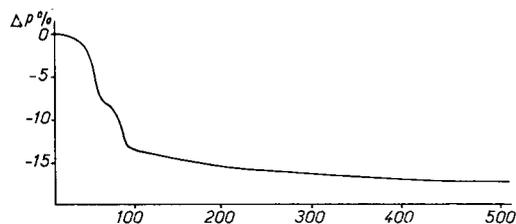


FIG. 3. — Courbe de déshydratation de la bariandite avec une vitesse de chauffe de 100° C/h ; prise de 2,71 mg.

La courbe d'analyse thermique différentielle effectuée sur 5 mg avec une vitesse de chauffe de 600° C/h présente deux pics endothermiques correspondant aux deux principaux départs d'eau, un troisième à 676° C marquant la fusion de V₂O₅. La formation de V₂O₅, mis en évidence par un diagramme de poudre, est d'ailleurs progressive, aucun pic exothermique ne décelant l'oxydation de V⁴⁺ (fig. 4).

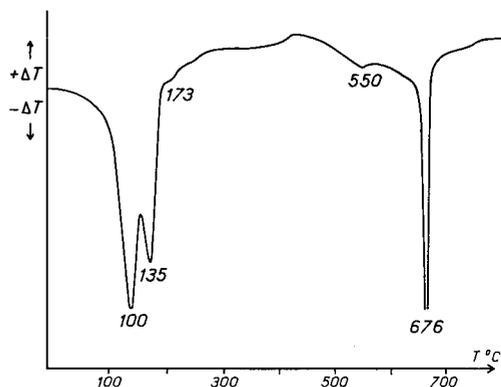


FIG. 4. — Courbes d'analyse thermique différentielle de la bariandite sous la pression ordinaire.

b) Réhydratation.

Des expériences de réhydratation ont été menées avec une thermobalance ADAMEL sur des prises de 150 mg avec une vitesse de chauffe de 150° C/h. La température désirée étant atteinte, la chauffe était stoppée, la réhydratation mesurée une fois l'équilibre atteint, puis un diagramme de poudre et une mesure du degré d'oxydation x étaient effectués :

- 140° C : perte de 14,6 %
 - réhydratation totale après refroidissement ;
 - diagramme de poudre de bariandite ;
 - degré d'oxydation $x = 4,82$;
- 270° C : perte de 16,2 % ;
 - réhydratation de 13,5 % ;
 - diagramme de poudre de bariandite ;
 - degré d'oxydation $x = 4,87$;
- 370° C : déshydratation presque totale ;
 - aucune réhydratation ;
 - la structure de la bariandite est pratiquement détruite, les raies caractéristiques de V_2O_5 , floues, commencent à apparaître.
 - degré d'oxydation $x = 4,99$.

Le processus d'oxydation est donc tout à fait différent de celui de la lenoblite (Cesbron et Vachey, 1970) — formation d'une phase amorphe avec adsorption d'eau — et serait plutôt analogue, tout au moins pour le début à celui décrit par H. T. Evans et M. E. Mrose (1955) pour la transformation de la montroséite VO(OH) en paramontroséite VO₂ : oxydation sans changement notable de la structure.

COMPARAISON AVEC LA CORVUSITE.

Trouvée au Colorado par E. P. Henderson et F. L. Hess (1933), la corvusite $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5 \cdot nH_2O$ n'a pas été très étudiée et le nom a été fréquemment utilisé depuis pour désigner les oxydes plus ou moins bien définis dérivant de l'oxydation de la montroséite (« corvusite-like » minerals).

Les seules valeurs connues de d_{hkl} sont : 12,1 TF, 3,47 M, 1,83 f et 1,95 Tf (Weeks et Thompson, 1954).

M. Ross (1959), par diffraction électronique, a déterminé les valeurs suivantes : $a = 11,6$ Å et $b = 3,65$ Å et proposé la symétrie monoclinique.

Enfin, plus récemment, Ankinovitch (1963) a observé un oxyde de vanadium de formule $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5 \cdot nH_2O$ mais dont le diagramme de poudre est tout à fait différent (fiche A. S. T. M. n° 15-247).

Nous pensons que la bariandite doit être considérée comme une espèce distincte car :

— si des valeurs de d_{hkl} sont communes avec celles données par Weeks et Thompson (1954), il est par contre difficile d'assimiler la raie très forte à 14,2 Å de la bariandite avec celle à 12,1 Å de la corvusite. De plus les auteurs précédents notent que le diagramme de poudre de la corvusite est très pauvre en raies alors que celui de la bariandite indique un composé très bien cristallisé. Les diagrammes effectués sur des fragments des échantillons *originaux* U. S. N. M. nos 98-806 et 98-807 que E. Henderson a eu l'amabilité de nous faire parvenir dénotent aussi des produits mal cristallisés et sont également bien différents de celui de la bariandite ; les valeurs de d_{hkl} sont les suivantes, toutes les raies étant diffuses :

U. S. N. M. n° 98-806		U. S. N. M. n° 98-807	
12,8 Å	d FF	10,5 Å	d FF
10,8	d F	4,53	d
6,45	d	3,47	d
3,47	d	2,59	d
3,10	d	1,99	d

— les valeurs de a et de b fournies par M. Ross (1959) ne sont pas significatives car un bon nombre de composés naturels et artificiels présentent des valeurs identiques (tableau IV) ou du même ordre de grandeur. En particulier, la valeur de 3,60 Å correspond, dans la structure de V_2O_5 (Bystrom *et al.*, 1950), à la période d'une chaîne $(VO_3)_\infty$ formée par des bipyramides triangulaires distordues (polyèdre de coordination des atomes d'oxygène autour du vanadium) ayant

TABLEAU IV.

Barnésite.....	$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$a = 12,18 \text{ \AA}$	$b = 3,61 \text{ \AA}$
Corvusite.....	$\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$a = 11,60$	$b = 3,65$
Fernandinite.....	$\text{CaV}^{4+}\text{V}_9^{5+}\text{O}_{30} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$a = 11,69$	$b = 3,67$
Grantsite.....	$(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$a = 12,41$	$b = 3,60$
Hewettite.....	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$a = 12,56$	$b = 3,61$
Méta-hewettite.....	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$a = 12,25$	$b = 3,61$
Navajoite.....	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$a = 12,25$	$b = 3,65$
V_2O_5		$a = 11,51$	$b = 3,56$

des arêtes en commun. Suivant l'arrangement de ces chaînes entre elles, on obtient des structures différentes mais présentant cependant des caractéristiques communes; c'est aussi le cas pour les uranyl-vanadates (feuilletts).

Le diagramme de poudre restant identique

alors que le degré d'oxydation varie, nous proposons donc le nom de bariandite pour les oxydes de vanadium hydratés présentant un angle β égal à $101^\circ 30'$ et un espacement des feuilletts (001) donnant une raie très intense à $14,2 \text{ \AA}$.

BIBLIOGRAPHIE

- ANKINOVITCH (1963). — *Zap. Vses. Mineral. Obshch. S. S. S. R.*, 92, 5159.
- BYSTROM, A., WILHELM, K. A., BROTZEN, O. (1950). — *Acta chem. Scand.*, 4, 1119-1130.
- CESBRON, F. et VACHEY, H. (1970). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, n° 2.
- EVANS, H. T. et MROSE, M. E. (1955). — *Amer. Mineralogist*, 40, 861-875.
- GEFFROY, J., CESBRON, F. et LAFFORGUE, P. (1964). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 259, 601-603.
- HENDERSON, E. P. et HESS, F. L. (1933). — *Amer. Mineralogist*, 18, 195-205.
- ROSS, M. (1959). — *Amer. Mineralogist*, 44, 322-341.
- WEEKS, A. D. et THOMPSON, M. E. (1954). — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1009-B.
- WEEKS, A. D., THOMPSON, M. E. et SHERWOOD, A. M. (1955). — *Amer. Mineralogist*, 40, 207-212.