

voisins, se déposent en milieu calme et subissent une alternance saisonnière de dessèchement et d'humidification.

Ceci semble bien s'accorder aux résultats minéralogiques obtenus sur les échantillons d'argiles des Grès de Nubie. On y observe la

prédominance de la kaolinite en plaquettes bien formées (milieu calme) et l'existence fréquente de particules enroulées en tubes (alternance de lessivages et dessiccations. A. Oberlin et C. Tchoubar, 1957).

## BIBLIOGRAPHIE

OBERLIN, A. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 1658.

OBERLIN, A. et TCHOUBAR, C. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 1624.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.  
(1958). LXXXI, 4-10.

# Sur les autunites naturelles et synthétiques

PAR H. BRICHARD ET H. BRASSEUR.

Institut de Cristallographie et de Minéralogie de l'Université de Liège.

**Sommaire.** — L'étude de l'autunite naturelle et de l'autunite synthétique montre qu'elles s'identifient toutes deux avec la métaautunite I décrite par G. et J. D. H. Donnay (1955).

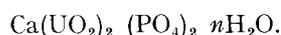
Plongée dans l'eau, l'autunite s'hydrate et prend la forme de l'autunite décrite par Beintema (1938).

L'étude de la déshydratation de l'autunite naturelle et de l'autunite synthétique indique que la molécule de la métaautunite I contient 6 molécules d'eau à la température ordinaire.

## I. — INTRODUCTION.

L'autunite ou uranite de calcium est un minéral secondaire se rencontrant surtout dans les veines hydrothermales et les pegmatites. Elle provient de l'altération de l'uraninite ou d'autres minéraux contenant de l'uranium.

A l'état naturel, l'autunite se présente sous forme de petits cristaux tabulaires, de couleur variant entre le vert serin et le jaune soufre. Les cristaux présentent un clivage basal, ressemblant quelque peu à celui du mica. Dans la littérature, il existe quelque confusion au sujet des données concernant les propriétés et la composition en eau de l'autunite qui a pour formule :



L'autunite naturelle est quelquefois de caractère négatif, uniaxe mais habituellement, elle est d'un caractère biaxe anormal et négatif. Selon les données de Dana (1951), la biaxialité dépend de la teneur en eau des cristaux et  $2V$  diminue si la teneur en eau diminue. Dans la substance biaxe,  $2V$  varie de  $0^\circ$  à  $35^\circ$  et habituellement est  $10-30^\circ$  avec  $r \gg v$ ;  $Z = c$  et  $Y$  est parallèle à l'une des diagonales des lames carrées. La métaautunite I, tétragonale, produit de déshydratation montre aussi un caractère biaxe et  $2V$  diminue jusqu'à  $0^\circ$  lorsque la teneur en eau diminue;  $Z = c$  et  $Y$  est perpendiculaire aux côtés des lames. Les indices de réfraction dans les deux hydrates augmentent lorsque la teneur en eau diminue.

La question de la teneur en eau de l'autunite a été étudiée en détail par Beintema (1938).

Cet auteur donne les conclusions suivantes :

1) l'autunite existerait sous trois formes qui différencieraient entre elles par leur teneur en eau et qui sont appelées respectivement autunite, métaautunite I et métaautunite II.

2) La teneur en eau de ces différentes espèces — surtout des deux dernières — n'est pas constante ; elle varie avec la température et la tension de vapeur du laboratoire. Les caractéristiques de ces trois espèces seraient :

Pour mesurer avec précision les distances séparant l'origine et les différentes raies de diffraction, on incorpore à l'échantillon, une substance étalon telle que NaCl (10-15 %) dont les distances réticulaires sont connues *a priori*. Cette substance donne sur le cliché notamment deux raies de Debye-Scherrer :

$$d_{211} = 2.823 \text{ \AA}$$

$$d_{221} = 1.996 \text{ \AA}$$

	FORMULE	SYMÉTRIE	DIMENSIONS DE LA MAILLE-UNITÉ
Autunite. . . . .	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	quadr.	$a_0 = 6.98 \text{ \AA}, c_0 = 20.63 \text{ \AA}, a : c = 1 : 2.952$
Métaautunite I . . . .	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\frac{3}{4} - 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	—	$a_0 = 5.98 \text{ \AA}, c_0 = 8.42 \text{ \AA}, a : c = 1 : 1.206$
Métaautunite II . . . .	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{O}-6\text{H}_2\text{O}$	orthorh.	$a_0 = 6,45 \text{ \AA}, b_0 = 6.97 \text{ \AA}, c_0 = 8.65 \text{ \AA}$

3) La transformation de l'autunite en métaautunite I serait réversible ; celle de la métaautunite I en métaautunite II serait irréversible.

En 1955, G. et J. D. H. Donnay, dans une étude sur les minerais d'uranium, se sont intéressés particulièrement à la métaautunite. Pour eux, cette dernière serait la forme stable dans les conditions de laboratoire. Ils lui attribuent la formule suivante :



D'après les radiogrammes de précession, ils en déduisent une symétrie tétragonale et les dimensions de la maille-unité sont :

$$a = 19.82 \pm 0.3 \text{ \% } \text{ \AA} \quad c/a = 0.4282,$$

$$c = 8.49 \pm 0.3 \text{ \% } \text{ \AA}$$

groupe de recouvrement : 4/m 2/m 2/m.

En vue de vérifier si la déshydratation apportait des changements importants dans la structure de l'autunite, nous avons étudié l'autunite naturelle, synthétisé l'uranite de calcium et étudié les produits d'hydratation et la déshydratation.

## II. — ÉTUDE DE L'AUTUNITE NATURELLE.

### a) Étude roentgenographique.

Tous les clichés représentent des radiogrammes de poudre obtenus en utilisant la méthode de Guinier. La radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) est monochromatisée par réflexion sur un cristal de quartz courbé. La caméra est du type Nonius, avec un diamètre de 57.3 mm.

D'après le spectre de l'autunite naturelle, nous avons déterminé les distances réticulaires qui figurent dans la 3<sup>e</sup> colonne du tableau I.

A l'aide des valeurs de G. et J. D. H. Donnay, relatives à la métaautunite ( $a = 19.82 \text{ \AA}, c = 8.49 \text{ \AA}$ ), nous avons calculé les distances réticulaires par la formule classique.

Ces distances réticulaires figurent dans la 2<sup>e</sup> colonne du tableau I tandis que les caractéristiques correspondantes y figurent dans la première.

D'autre part, nous avons effectué le même calcul en utilisant les dimensions de la maille-unité de l'autunite données par Beintema ( $a = 6.98, c = 20.63 \text{ \AA}$ ). Les distances réticulaires calculées sur la base de cette maille et les caractéristiques correspondantes sont rassemblées dans les 5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> colonnes du tableau I.

En conclusion, en comparant ces trois séries de valeurs, nous constatons que notre autunite est très semblable à celle de Donnay ; par contre, elle diffère de celle de Beintema. Nous pouvons donc affirmer que nous sommes en présence d'un échantillon de métaautunite I et non pas d'autunite. Ceci confirmerait ce que G. et J. D. H. Donnay ont affirmé dans leur article, à savoir que la forme stable dans les conditions de laboratoire serait la métaautunite I :  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2-6 \text{ H}_2\text{O}$ .

### b) Étude de la déshydratation.

L'autunite perd facilement une grande quantité d'eau en dessous de 100° C et, à température ordinaire, son contenu d'eau dépend probablement du degré hygrométrique de l'air ambiant.

TABLEAU I.

Données du radiogramme de Debye-Scherrer de l'autunite naturelle.  
 Comparaison avec les données de Donnay et celles de Beintema.

MÉTAAUTUNITE DE DONNAY		AUTUNITE NATURELLE		AUTUNITE DE BEINTEMA	
<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	Int.	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>hkl</i>
	8.49			10.315	002
001	7.80	8.52	moy.		
011	7.26				
111	6.13			6.98	010
211					
				5.78	012
230	5.50				
221	5.40	5.41	forte		
031	5.21				
				5.16	004
040	4.955	4.95	forte		
				4.94	110
				4.45	112
240	4.43				
002	4.245	4.26	forte		
				4.15	014
				4.01	113
222	3.63	3.63	t. faible		
				3.57	114
				3.55	015
440	3.50	3.51	t. forte		
				3.49	020
042	3.22	3.24	t. forte		
621	2.94	2.94	forte	2.95	007
				2.72	017
213	2.70	2.705	t. t. faible		
641	2.615	2.62	t. t. faible		
				2.53	117
323	2.52	2.52	faible		
				2.49	215
080	2.48	2.48	moy.		
				2.47	220
423	2.385	2.38	moy.		
523	2.24	2.25	moy.	2.25	027
480	2.22	2.215	forte	2.21	130
613	2.14	2.14	forte	2.14	217
623	2.10	2.10	t. t. faible	2.10	313
633	2.04	2.05	moy.		
653	1.89	1.89	moy.	1.89	227-1-1-10
10-3-1	1.85	1.85	t. t. faible	1.85	219
862	1.80	1.795	t. t. faible		
833	1.79				
10-2-2	1.77	1.77	faible	1.77	317
544	1.75	1.75	moy.	1.75	325-1-1-11
923-763	1.71	1.71	moy.	1.72	0-0-12
10-6-1	1.67			1.67	0-1-12
		1.66	faible		
215	1.66				
734	1.64	1.65	faible	1.645	330
315	1.63	1.63	faible	1.63	039
12-1-1					
981	1.62	1.615	faible	1.62	327
10-2-3	1.60	1.60	faible	1.61	045

Nous avons tracé les diagrammes représentant la perte de poids de l'autunite naturelle en fonction de la température jusqu'à 250° C. Ces résultats ont été obtenus à l'aide d'une étuve à dessiccation.

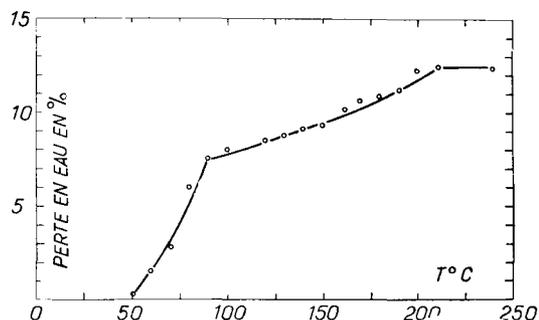


FIG. 1. — Déshydratation de l'autunite naturelle.

Le diagramme de la figure 1 où l'ordonnée représente la perte en % du poids total présente deux points anguleux très nets, l'un vers 90° C, l'autre, vers 215° C. L'eau contenue dans la métaautunite se distribuerait donc en 2 groupes : une première partie correspond à un départ assez brusque de 4 molécules d'eau entre 50 et 90° C. Une deuxième partie s'échappe graduellement jusqu'à 215° C, point correspondant à la perte des deux dernières molécules d'eau.

Les observations selon lesquelles la métaautunite I perd 7,7 % de son eau à 90° C confirment les données de Beintema sur la transformation de la métaautunite I en métaautunite II par chauffage au-dessus de 80° C.

c) *Étude de l'hydratation.*

Si l'on plonge l'autunite naturelle dans l'eau, à température ordinaire, on constate que la métaautunite se transforme en autunite. En effet, nous avons pris un radiogramme de poudre du produit hydraté et nous constatons que les distances réticulaires ne peuvent s'interpréter que si les dimensions de la maille sont celles données par Beintema :

$$c = 20.63 \text{ \AA} \quad a = 6.98 \text{ \AA}$$

Le tableau II donne, dans la 2<sup>e</sup> colonne, les valeurs des *d* mesurés tandis que la 3<sup>e</sup> colonne donne les valeurs des *d* calculés à partir de la maille de l'autunite.

Remarquons cependant que, dans le tableau, il existe trois raies qui ne peuvent pas s'interpréter par la structure de Beintema : ce sont 5.43, 4.28 et 3.24 Å et une 4<sup>e</sup> très floue qui se situe vers 8.58 Å. Ces raies sont très faibles sur le cliché ; d'autre part, elles correspondent aux raies les plus intenses de la métaautunite I.

La présence de métaautunite dans le produit hydraté peut s'interpréter de deux façons possibles :

soit que la transformation de la métaautunite en autunite n'a pas été totale,

soit que le phénomène est réversible et que le temps nécessaire pour isoler le produit hydraté est suffisant pour la déshydrater partiellement.

TABLEAU II.

**Données du radiogramme de Debye-Scherrer de la métaautunite naturelle hydratée (autunite).**

MÉTAAUTUNITE HYDRATÉE		AUTUNITE DE BEINTEMA	
Int.	<i>d</i> <sub>exp.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>hkl</i>
faible	10.31	10.315	002
moyenne	6.64	6.61	011
t. t. faible	5.43	métaautunite I	
forte	4.955	4.94	110
forte	4.46	4.45	112
t. faible	4.28	métaautunite I	
faible	3.56	3.55	015
forte	3.51	3.49	020
forte	3.32	3.31	022
t. faible	3.24	métaautunite I	
faible	3.10	3.09	211
t. t. faible	2.90	2.89	024
moyenne	2.86	2.84	213
moyenne	2.48	2.47	220
forte	2.41	2.40	222
faible	2.33	2.33	030
forte	2.22	2.21	130
moyenne	2.17	2.16	312
moyenne	2.04	2.03	314
moyenne	1.88	1.88	0-0-11
moyenne	1.77	1.77	0-2-10
moyenne	1.75	1.75	325

III. — ÉTUDE DE L'AUTUNITE SYNTHÉTIQUE.

a) *Synthèse de l'autunite.*

Fairchild (1929) a mentionné différentes méthodes de synthèse de l'autunite. Une de ces méthodes consiste à mélanger très lentement une solution de nitrate d'uranium et de cal-

cium à de l'acide phosphorique, par diffusion à travers un grand volume d'eau. Un autre procédé consiste à précipiter le composé à partir d'une solution de phosphate dicalcique (ou un mélange de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en proportions pour former  $\text{CaHPO}_4$ ) par un effet de sel, le  $\text{CaCl}_2$  étant l'agent précipitant, l'analyse des cristaux obtenus montre qu'ils ont la même composition que l'autunite naturelle; seule, la teneur en eau est un peu plus faible que dans le minéral naturel (6-7  $\text{H}_2\text{O}$  contre 8-10  $\text{H}_2\text{O}$ ).

D'autre part, en mélangeant une solution diluée de phosphate monocalcique avec du nitrate d'uranyle dans le rapport  $\text{Ca:U} = 1:2$ , Bergman (1925, 1926) obtient un produit qu'il considère comme une autunite naturelle, ce qui est en désaccord avec les essais effectués par Debray (1861). Une fois de plus, nous devons attribuer cette confusion à la variation

du nombre de molécules d'eau dans les différents produits synthétisés. La teneur en eau est responsable de l'allure spectrale tout à fait différente de l'autunite et de la métaautunite I. Notons encore que les ions H peuvent se substituer aux ions Ca sans changer le spectre de l'autunite.

La méthode de synthèse que nous avons utilisée est celle de Fairchild, quelque peu modifiée. On dissout 6 g de phosphate dicalcique  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans un volume de trois litres d'eau. Au mélange, on ajoute petit à petit une solution de 18,6 g d'acétate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dissous dans 400  $\text{cm}^3$  d'eau. La réaction est réalisée à chaud vers 70-80°C, selon le schéma suivant :

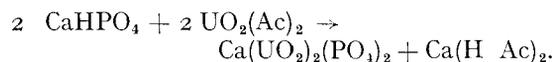


TABLEAU III.

**Comparaison des radiogrammes de poudre de l'autunite naturelle et de l'autunite synthétique.**

AUTUNITE NATURELLE Métaautunite I		AUTUNITE SYNTHÉTIQUE Métaautunite I + autunite			Int.
$d_{\text{obs.}}$	$hkl$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$hkl$	
		10.15	autunite		t. t. faible
8.52	001	8.465	8.50	001	forte
5.41	221	5.39	5.39	221	forte
4.95	040	4.92	4.93	040	forte
		4.42	4.41	240	t. t. faible
4.26	002	4.25	4.25	002	moy.
3.64	222	3.64	3.63	222	moy.
3.51	440	3.48	3.49	440	forte
		3.30	autunite		t. t. faible
3.23	042	3.23	3.22	042	forte
2.94	621	2.93	2.93	621	moy.
2.705	213	2.70	2.70	213	t. t. faible
2.62	641				
2.52	323	2.52	2.52	323	t. faible
2.48	080	2.47	2.465	080	faible
2.38	423	2.38	2.38	423	faible
2.25	523	2.24	2.24	523	faible
2.215	480	2.21	2.205	480	moy.
2.14	613	2.14	2.13	613	faible
2.10	623	2.10	2.10	623	t. faible
2.05	633	2.05	2.04	633	faible
1.89	653	1.89	1.885	653	t. faible
1.85	524				
1.795	862-961				
1.77	10-2-2	1.77	1.76	10-2-2	t. faible
1.75	544	1.75	1.75	544	t. faible
1.71	881-923	1.71	1.71	881-923	t. faible
1.66	10-6-1	1.66	1.66	10-6-1	t. faible
1.65	734	1.65	1.64	734	t. faible

L'uranylphosphate de Ca précipite sous forme d'une poudre jaune citron. On filtre le précipité et on le lave à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acidité.

b) *Étude roentgenographique.*

Pour établir l'identité avec l'autunite naturelle, nous avons enregistré un radiogramme de Debye-Scherrer. Les valeurs des distances réticulaires, calculées à partir des raies mesurées, sont rassemblées dans le tableau III. La ressemblance entre les deux spectres indique que nous sommes en présence d'un échantillon de métaautunite I dont la maille-unité aurait pour dimensions :

$$a = 19.72 \text{ \AA} + 0.3 \%$$

$$c = 8.50 \text{ \AA} + 0.3 \%$$

A partir de ces valeurs, nous avons calculé les distances réticulaires correspondant aux différents plans (*hkl*). L'examen du tableau III montre la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs observées, sauf pour les deux raies :

$$d = 10.15 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad d = 3.30 \text{ \AA}$$

qui correspondent à deux raies très intenses de l'autunite.

c) *Étude de la déshydratation.*

Par voie gravimétrique, la courbe (fig. 2) donnant la perte de poids en fonction de la température présente une allure fort semblable à celle de la métaautunite naturelle.

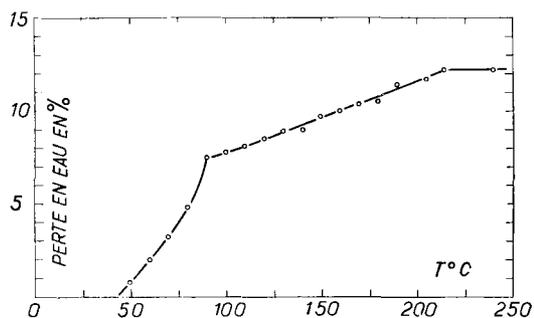


FIG. 2. — Déshydratation de l'autunite synthétique.

Nous constatons une légère différence au départ de la courbe mais nous savons qu'il est

très difficile de maintenir constante la teneur en eau initiale.

d) *Étude de l'hydratation.*

De même que nous avons plongé la métaautunite naturelle dans l'eau, nous avons hydraté la métaautunite synthétique à température ordinaire. Le radiogramme de poudre du produit hydraté est celui de l'autunite.

Dans le tableau IV, nous avons repris les valeurs des *d* mesurés ainsi que celles des *d* calculés d'après les données de Beintema.

Remarquons cependant que, comme pour la métaautunite naturelle, il existe 4 raies (8.58-5.425-4.28-3.23 Å) correspondant à la métaautunite I.

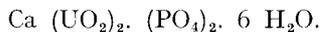
TABLEAU IV.

**Données du radiogramme de Debye-Scherrer de la métaautunite synthétique hydratée (autunite).**

MÉTAAUTUNITE HYDRATÉE		AUTUNITE DE BEINTEMA	
Int.	<i>d</i> <sub>exp.</sub>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	<i>hkl</i>
forte	10.18	10.315	002
t. faible	8.58	métaautunite I	
forte	6.63	6.61	011
t. faible	5.425	métaautunite I	
faible	5.17	5.16	004
forte	4.93	4.94	110
forte	4.45	4.45	112
t. faible	4.28	métaautunite I	
forte	3.56	3.55	015
forte	3.49	3.49	020
forte	3.31	3.31	022
t. faible	3.23	métaautunite I	
faible	3.09	3.09	211
moy.	2.89	2.89	024
moy.	2.85	2.84	213
moy.	2.82	2.82	116
moy.	2.72	2.715	017
moy.	2.50	2.49	215
moy.	2.47	2.47	220
forte	2.405	2.40	222
t. faible	2.325	2.33	030
t. t. faible	2.30	2.29	009
forte	2.21	2.21	140
moy.	2.035	2.03	314
t. faible	2.19	2.19	311
forte	2.165	2.16	312
moy.	2.15	2.14	217
t. t. faible	2.07	2.07	028
t. t. faible	1.94	1.94	230
t. faible	1.91	1.92	029

## CONCLUSIONS.

L'autunite naturelle est quadratique ( $a = 19,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,49 \text{ \AA}$ ) et s'identifie avec la métaautunite I conformément aux vues de G. et J. D. H. Donnay. La teneur en eau étant de 6 molécules, la formule s'écrirait :



L'autunite artificielle obtenue par la méthode

de Fairchild légèrement modifiée est identique à la métaautunite I.

Plongée dans l'eau, à température ordinaire, l'autunite synthétique, de même que l'autunite naturelle, se transforme en autunite identique à celle décrite par Beintema ( $c = 20,63 \text{ \AA}$ ,  $a = 6,98 \text{ \AA}$ ).

En terminant, l'un de nous (H. Brichard) tient à exprimer ses remerciements à l'Institut interuniversitaire des sciences nucléaires pour le mandat de Chercheur qui lui a été conféré.

## BIBLIOGRAPHIE

- BEINTEMA, J. (1938). — *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas, 57, n° 2, 155.  
 BERGMAN, A. (1925). — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 56, 226.  
 BERGMAN, A. (1926). — *Chem. Zbl.*, Dtsch., 1, 1097.  
 DEBRAY, H. (1861). — *Ann. Chim. Phys.*, 3, 61, 446.  
 DONNAY, G. et J. D. H. (1955). — *U. S. Geol. Surv.*, avril.  
 FAIRCHILD, J. G. (1929). — *Amer. Mineral.*, 14, 265.  
 PALACHE, C., BERGMANN, H. et FRONDEL, C. (1951). — *Dana's system of Mineralogy*, 2, 7<sup>e</sup> éd.

*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*  
 (1958). LXXXI, 10-1.

## Sur les produits de déshydratation du gypse

PAR R. CANO ET P. CHATELAIN,

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

**Sommaire.** — L'étude au moyen des rayons X du sulfate de calcium paraît montrer qu'il n'existe que sous trois formes cristallographiquement bien définies : le gypse, l'anhydrite soluble, contenant des quantités très variables d'eau zéolitique et l'anhydrite insoluble.

Les produits de déshydratation du gypse : hémihydrate, anhydrite soluble (de composition générale  $\text{SO}_4\text{Ca}, x \text{H}_2\text{O}$ ) ont fait l'objet d'un grand nombre d'études, car ce sont les éléments constitutifs du plâtre ; si l'existence de l'hémihydrate  $\text{SO}_4\text{Ca}, 1/2 \text{H}_2\text{O}$  a été admise longtemps comme variété cristallographique définie, les études au moyen des rayons X conduisaient Jung (1925) puis Onorato (1932) à admettre l'identité cristallographique de l'hémihydrate et de l'anhydrite soluble ; Bunn (1941) confirme ce point de vue et montre que  $x$  peut

varier de 0 à  $2/3$ , sans modification de la structure ; ces auteurs considèrent que l'eau est de nature zéolitique. Au contraire Feitknecht (1931) trouve des diagrammes différents pour l'hémihydrate et l'anhydrite soluble.

Par ailleurs si Jolibois et Lefebvre (1923) admettent l'existence d'une seule anhydrite soluble, l'étude des propriétés optiques, des vitesses de réhydratation conduit Lacroix (1898) et Gaubert (1934) à deux variétés et Rohland (cité par Chassevent, 1926) à trois.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude