

progressivement conduit vers des extraits réels de plus en plus complexes.

Des index et une bibliographie facilitent l'utilisation de ce livre et permettent d'envisager une spécialisation ultérieure plus poussée.

**

Minerals and how to study them, par E. S. DANA, revu par C. S. HURLBUT, éditeur : Wiley, Londres, 1963, 3^e édition, 1 volume, 323 pages, 387 figures, 140 × 210, prix : 12/-.

Voici un nouveau tirage de la troisième édition de 1949 du petit volume de Dana revu par C. S. Hurlbut. Nous connaissons tous cet ouvrage destiné aux naturalistes amateurs de minéraux.

Après les définitions d'usage, on trouve des données sur les cristaux, les propriétés physiques et chimiques des minéraux, les procédés d'identification, la description des principales espèces. A des tables de détermination, sont annexés des conseils au collectionneur afin qu'il établisse un choix judicieux d'échantillons.

M. CHRISTOPHE.

**

Stratigraphy and Sedimentation, par W. C. KRUMBEIN et L. L. SLOSS, éditeur : W. H. Freeman, Londres, 1963, 2^e édition, 1 vol., 660 pages, 192 figures, 58 tableaux, 160 × 240, prix : 65/-.

L'esprit didactique domine cette nouvelle édition d'un ouvrage destiné plus particulièrement à

l'initiation des futurs géologues américains à ces deux sciences.

Les auteurs cherchent et réussissent à convaincre le lecteur sur trois points essentiels :

— l'étroite corrélation entre la stratigraphie et la sédimentation ;

— la stratigraphie vue comme un champ d'observation tridimensionnel ;

— la nécessité d'une classification et d'une nomenclature internationale.

Sous une présentation soignée, abondamment illustré, ce livre apparaît comme une anthologie stratigraphique et sédimentaire. Treize chapitres clairement exposés et bien subdivisés rendent une familiarisation aisée de la terminologie américaine.

Les aspects minéralogiques et pétrographiques restent esquissés tandis qu'apparaissent soit les dernières applications de la technique : l'ordinateur électronique au service de la stratigraphie par exemple, soit les nouvelles conceptions chères à L. L. Sloss sur la stratigraphie effectuée par sondages : litho- et parastratigraphie.

Remarquons de plus une importante bibliographie dont la moitié environ remonte à moins de six ans. Nous pouvons y regretter le peu de références européennes : M. Gignoux, J. Goguel, A. Lombard, P. Niggli sont apparemment les seuls cités.

L'ouvrage se termine par un code de nomenclature stratigraphique proposé et élaboré entre les années 1947 et 1959 par la Commission Américaine de Nomenclature Stratigraphique.

P. MAILLARD.

DATES DE PUBLICATION			
du Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie :			
Nos 1... avril	2... juillet	3... octobre	4... janvier

Le Secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. — AVRIL 1964. — N° D'ORDRE : IMPRIMEUR 7252, ÉDITEUR 4148.
DÉPÔT LÉGAL : 2^e TRIMESTRE 1964. — N° COMMISSION PARITAIRE : 33.333.

Contribution à la Minéralogie des sulfates de fer hydratés

PAR F. CESBRON,

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Sorbonne.

Résumé. — Un certain nombre de sulfates de fer ont été étudiés ici, ce sont : la kornélite $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, la coquimbite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et la quenstedtite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pour la série $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Puis la butlélite et la parabutlélite $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'amarantite $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la hohmannite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et la fibroferrite $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour la série $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Enfin la ferrinatrite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la sidéronatrite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le botryogène $\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

La maille de la plupart de ces espèces est précisée, les diagrammes de poudre sont donnés et certains indicés, de nouvelles analyses chimiques ont été effectuées. Enfin le comportement thermique de ces minéraux a été étudié à l'aide des méthodes d'analyse thermique différentielle et thermopondérale.

INTRODUCTION

Les quelques sulfates étudiés ici sont pour la plupart des espèces rares se formant généralement dans des régions arides comme le désert d'Atacama au Chili. Les premiers travaux, très souvent incomplets, ont contribué à créer de nombreuses espèces en fait identiques d'où de fréquentes confusions ; la plupart d'entre elles ont heureusement été déjà discréditées, surtout par Ungemach (1935) et Bandy (1938).

Nous avons repris l'étude de ces minéraux surtout à l'aide des rayons X, les données radio-cristallographiques manquant pour la plupart d'entre eux, et des méthodes d'analyse thermique. Ils appartiennent à deux séries principales :

— Série $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec la kornélite $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; la coquimbite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; la quenstedtite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. La lausenite à $6\text{H}_2\text{O}$ n'a pu être étudiée faute de matériel.

— Série $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec la butlélite et la parabutlélite $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; l'amarantite $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; la hohmannite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et la fibroferrite $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La métahohmannite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ n'a pas été étudiée.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1964.

Nous y avons ajouté la ferrinatrite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la sidéronatrite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le botryogène $\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui accompagnent presque toujours les précédents dans leurs gisements.

Ces sulfates ne provenant pas de gîtes nouveaux, nous ne reprendrons pas ici leur description et l'énumération de leurs propriétés physiques et optiques, sauf lorsque nous aurons constaté des différences importantes avec les données du *Dana's System of Mineralogy*.

CHAPITRE I

SÉRIE $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

I. KORNÉLITE $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

a) Propriétés cristallographiques.

Découverte en Hongrie par Krenner (1888) qui lui attribua la symétrie orthorhombique, cette espèce fut réexaminée par Shaller (1931) dont l'étude goniométrique effectuée sur des cristaux de la Tintic Standard Mine, Utah, révéla une symétrie monoclinique. A la chambre de Weissenberg, des cristaux de même provenance

(USNM n° 104277) (1), nous ont donné les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 14,29 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 20,10 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 5,45 \pm 0,10 \text{ \AA} \text{ avec } \beta = 97^{\circ}01' \\ &\text{et } V = 1553,7 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Le groupe de recouvrement est : $P 2_1/n$ ou C_{2h}^2 .

Les rapports sont : $a:b:c = 0,711:1:0,271$ alors que Shaller (1931) indique : $a:b:c = 0,7073:1:0,5419$. Le paramètre c choisi par cet auteur est donc deux fois trop grand. La densité calculée avec $Z = 2$ est égale à $2,29 \text{ g/cm}^3$, valeur en bon accord avec la densité mesurée par la méthode de Westphal $d = 2,30 \text{ g/cm}^3$.

Les clichés obtenus ont aussi permis d'étudier la macle de la kornélite. C'est une macle par pseudo-symétrie avec le plan (100) comme plan de macle, la rangée [301] étant pratiquement perpendiculaire à celui-ci.

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de la kornélite de l'Utah.

(Seeman-Bohlin par transmission, monochromateur à double courbure, Cu K α).

d_{hkl} observé	I	hkl	d_{hkl} calculé
10,01 Å	FFF	020	10,05
7,04	F	200	7,00
6,64	FF	210	6,68
5,74	f	220	5,79
5,15	ff	111	5,10
5,01	mf	040	5,02
4,67	FF	121	4,67
4,59	fff	310	4,60
4,39	mF	121	4,37
4,30	F	320	4,27
4,09	mf	240	4,10
3,93	mf	131	3,93
3,72	fff	311	3,73
3,50	mF	250	3,49
		141	3,49
3,44	mf	340	3,44
3,30	mf	311	3,31
		311	3,30
3,26	fff	160	3,26
3,14	F	241	3,16
3,09	fff	151	3,09
3,05	f	350	3,06
2,97	f	421	3,00
2,85	ff	251	2,86
		431	2,84

(1) United States National Museum.

d_{hkl} observé	I	hkl	d_{hkl} calculé
2,80	f	510	2,80
2,74	ff	161	2,75
		360	2,73
2,71	ff	421	2,70
		002	2,70
2,67	fff	012	2,68
		441	2,66
2,62	mf	511	2,62
		122	2,62
2,399	fff	322	2,409
		501	2,394
		142	2,391
2,340	fff	610	2,347
		271	2,345
		541	2,343
2,288	fff	402	2,289
		232	2,284
2,249	f	152	2,251
		052	2,244
2,125	f	471	2,121
		332	2,118
2,001	fff	471	2,009
		532	1,994
		362	1,994
		422	1,993
1,910	fff	641	1,918
1,852	ff	362	1,858
		272	1,855
		552	1,853
1,790	ff	013	1,796
		213	1,793
		472	1,790
1,741	ff	811	1,742
		033	1,741

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

b) Propriétés chimiques.

L'analyse de 167,4 mg de kornélite de l'Utah a donné les résultats suivants :

	I	II	Rapports moléculaires	
Fe ₂ O ₃	30,36 %	30,53 %	0,191	1
SO ₃	45,66	43,59	0,544	2,85
H ₂ O.....	23,98	26,25	1,458	7,63
	100,00	100,37		

I. Composition théorique pour Fe₂O₃ 3SO₃ 7H₂O.
II. Kornélite de l'Utah (analystes : M. M. Barbelet-Cesbron).

L'analyse II conduit à la formule Fe₂O₃ 3SO₃ 7,5H₂O ou mieux Fe₄(SO₄)₆ 15H₂O ; la formule généralement admise est Fe₂(SO₄)₃ 7H₂O bien

que les analyses de Loczka (1926) et Shaller (1937) indiquent un pourcentage en eau légèrement supérieur. Posnjak et Merwin (1922) qui ont effectué la synthèse d'un sulfate de fer identique à la kornélite par son système, sa macle et ses indices, lui donnent aussi la formule à 7H₂O mais signalent la difficulté de trouver des cristaux non altérés et exempts de solution-mère, d'où une incertitude sur le pourcentage en eau. La formule donnée par l'analyse II, plus voisine des analyses antérieures, a donc été retenue.

d) Comportement thermique.

La courbe thermogravimétrique (fig. 1) montre que la déshydratation débute vers 70° C et qu'elle est presque complète à 225° C ; les 7,5 % d'eau restant partent lentement jusqu'au dégagement de SO₃ qui commence vers 550° C pour se terminer vers 700° C.

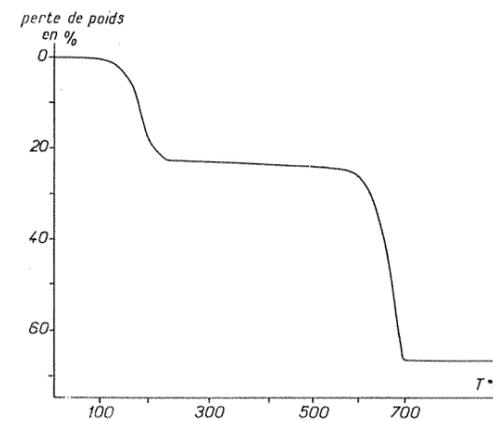


Fig. 1. — Analyse thermo pondérale de la kornélite de l'Utah. Vitesse de chauffe : 150° C/heure.

Pour l'analyse thermique différentielle, nous avons utilisé un four Adamel avec une loi de chauffe de 500° C/heure environ. L'emploi de protège-couples en platine a permis d'éviter la destruction des couples lors du dégagement de SO₃. La courbe obtenue montre deux pics endothermiques à 190° C et 750° C dus respectivement aux départs de H₂O et SO₃ (fig. 2).

Ces courbes montrent de plus que la kornélite ne donne aucun des hydrates à 6H₂O (lausénite) et 3H₂O, ce dernier n'étant d'ailleurs connu qu'artificiellement : Recoura (1907).

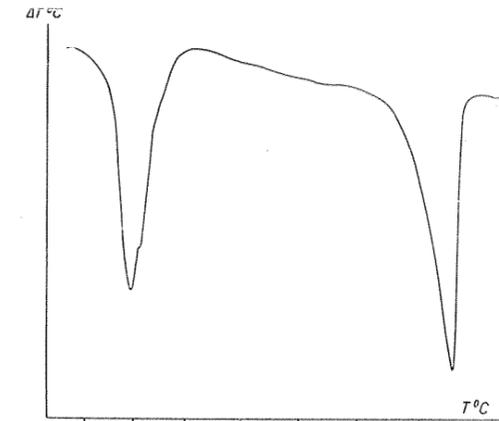


Fig. 2. — Analyse thermique différentielle de la kornélite. Vitesse de chauffe : 500° C/heure.

II. COQUIMBITE Fe₂(SO₄)₃ 9H₂O.

a) Propriétés cristallographiques.

Ungemach (1935) a montré qu'il existait deux espèces de formule Fe₂(SO₄)₃ 9H₂O : la coquimbite hexagonale ternaire et la paracoquimbite rhomboédrique. Le rapport $\frac{a}{c}$ de la première est égal au triple du rapport $\frac{a}{c}$ de la seconde et les syntaxies sont fréquentes entre ces deux espèces. M. R. Hocart (Ungemach 1935) a déterminé les paramètres de ces deux sulfates :

coquimbite	$a = 10,85 \text{ kX}$
	$c = 17,03 \text{ kX}$
paracoquimbite	$a = 10,90 \text{ kX}$
	$c = 51,15 \text{ kX}$

La classe de symétrie de la coquimbite étant indéterminée (3m,32, $\bar{3}m?$), son étude a été reprise à la chambre de Weissenberg. Les cristaux provenaient de Tierra Amarilla, Chili (MHNN n° 13373) (1) :

$$a = 10,90 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 17,01 \pm 0,03 \text{ \AA} \text{ avec } Z = 4 \text{ et } \frac{a}{c} = 0,642$$

On a un réseau P et les réflexions $hh2hl$ sont présentes pour $l = 2n$, les deux seuls groupes possibles sont donc : $P 31c$ et $P \bar{3}1c$. Le phé-

(1) Muséum National d'Histoire Naturelle.

nomène de piézo-électricité n'ayant pu être mis en évidence et la maille élémentaire contenant 4 fois le motif $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, le groupe de symétrie sera donc plus vraisemblablement : $P\bar{3}1c$ ou D_{3d}^2 .

b) Comportement thermique.

La courbe thermogravimétrique (fig. 3) montre trois départs d'eau : une perte rapide de 80° C à 160° C correspondant à une diminution de

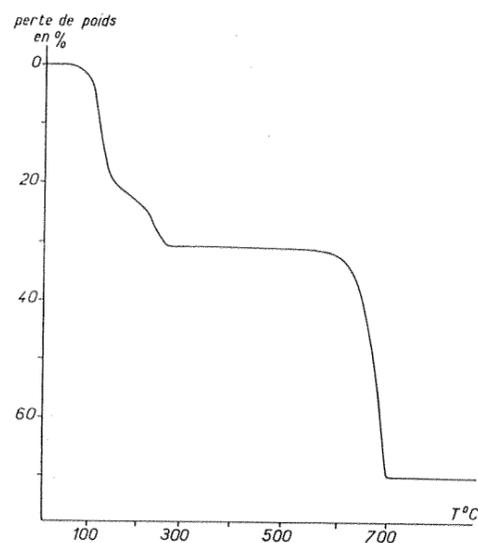


Fig. 3. — Analyse thermogravimétrique de la coquimbite. 150° C/h.

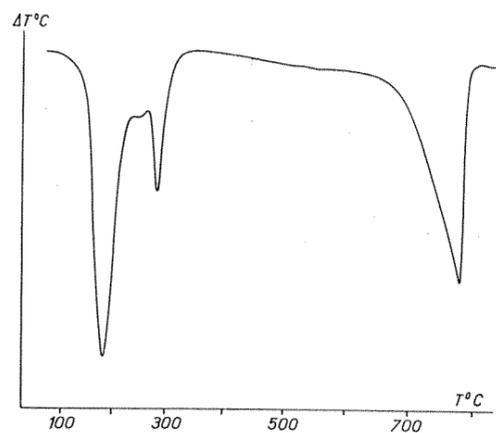


Fig. 4. — Analyse thermique différentielle de la coquimbite. 500° C/h.

pois d'environ 15 %, puis une perte plus lente jusqu'à 220° C (6 % environ), enfin une reprise rapide de la déshydratation qui se termine vers 265° C (8 %). SO_3 se dégage à partir de 560° C, la perte est très rapide et se termine vers 710° C.

La courbe d'A. T. D. (fig. 4) met en évidence deux pics endothermiques importants à 180° C et 285° C correspondant aux deux départs rapides d'eau de cristallisation, séparés par un petit accident. Le pic dû au dégagement de SO_3 se situe vers 775° C. Là aussi il est intéressant de noter que la déshydratation ne donne aucun des hydrates à 7,5 et 6 H_2O , par contre vers 200° C, c'est-à-dire au milieu de la perte lente on atteint la composition du trihydrate.

III. QUENSTEDTITE $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

a) Propriétés cristallographiques.

Ce sulfate est le plus hydraté de la série ; Linck (1889) qui l'a découvert parmi les espèces provenant de Tierra Amarilla, Chili, en a donné

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de la quenstedtite de Tierra Amarilla.

(Seeman-Bohlin par transmission, double monochromateur, chambre de 180 mm de circonférence, radiation $\text{CuK}\alpha$.)

d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
11,45 Å	ff	3,323 Å	f
6,25	ff	3,251	mf
5,95	f	3,169	mf
5,78	FF	3,137	f
5,57	mf	3,068	f
5,34	mf	2,990	fff
5,14	ff	2,959	ff
5,03	mF	2,901	f
4,80	fff	2,826	f
4,75	ff	2,802	mf
4,44	mf	2,783	fff
4,19	FF	2,746	fff
4,08	FFF	2,704	f
3,98	fff	2,683	fff
3,92	ff	2,582	mF
3,87	mf	2,542	fff
3,80	F	2,520	fff
3,74	f	2,483	ff
3,69	fff	2,444	ff
3,58	fff	2,408	fff
3,51	mf	2,374	fff
3,46	mf		

une analyse chimique exacte mais une étude gonimétrique erronée. Cette dernière reprise par Ungemach (1935) a établi le caractère triclinique et non monoclinique de ce minéral dont le clivage fibreux décrit par Linck est dû en fait à une macle polysynthétique.

Les cristaux utilisés accompagnaient la coquimbite de Tierra Amarilla (MNHN n° 13373). Une étude préalable au goniomètre à deux cercles a montré qu'il s'agissait bien de quenstedtite. En gardant l'orientation de Ungemach, les paramètres obtenus par la méthode du cristal tournant sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 6,15 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 23,77 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 6,56 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

avec $Z = 2$ la densité calculée est égale à 2,14 g/cm³ ; quant aux rapports $a:b:c = 0,258:1:0,276$ ils sont très voisins de ceux qu'Ungemach avait calculés à partir de ses données gonimétriques : $a:b:c = 0,262:1:0,2776$.

b) Propriétés chimiques.

A la suite d'erreurs intervenues dans l'analyse, il est difficile de donner des pourcentages ayant quelque signification. Cependant la formule $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ semble être sûre d'après les analyses très semblables entre elles données par Linck et Ungemach ; les résultats obtenus à la thermobalance la confirment, de même que le dosage de l'eau par la méthode de Penfield qui nous a donné 33,4 % d'eau, valeur légèrement supérieure à la valeur théorique.

c) Comportement thermique.

Le comportement thermique de la quenstedtite est très voisin de celui de la coquimbite ; la déshydratation commence cependant à une température plus basse (50° C). De même les maximums des pics de la courbe d'A. T. D. dus à la perte en eau se sont déplacés vers des températures inférieures à celles observées dans le cas précédent (fig. 5 et 6).

Ce sulfate s'altère naturellement en donnant une poudre microcristalline blanche qui est l'ennehydrate et non le trihydrate : selon Bandy (1938) il s'agirait de coquimbite mais les rayons X montrent en fait la présence de para-coquimbite.

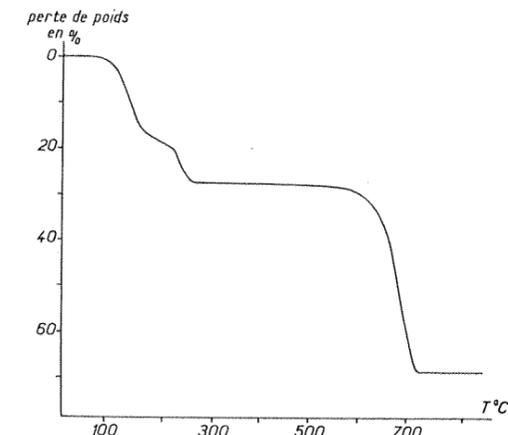


Fig. 5. — Analyse thermogravimétrique de la quenstedtite. 150° C/h.

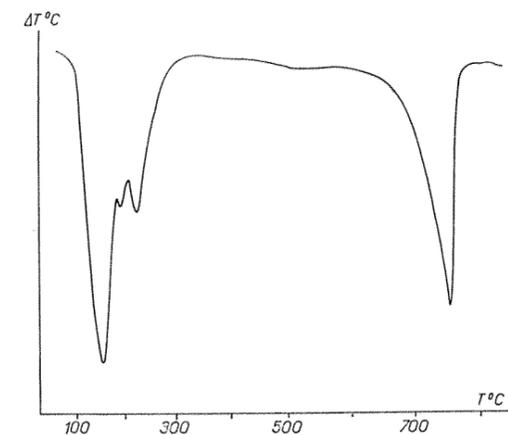


Fig. 6. — Analyse différentielle de la quenstedtite. 500° C/h.

CHAPITRE II.

SÉRIE $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

I. PARABUTLÉRITE $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

a) Propriétés cristallographiques.

Deux auteurs seulement ont étudié ce sulfate : Bandy (1938) qui l'a découvert à Alcaparrosa, Chili, puis Gordon (1941) qui a étudié au goniomètre des syntaxies de butlérite et de parabutlérite.

L'étude au goniomètre à deux cercles de cristaux d'Alcaparrosa rapportés récemment du

Chili par M. Aubert a confirmé le caractère orthorhombique de cette espèce et révélé quelques formes nouvelles. En utilisant l'orientation et les rapports d'axes de Bandy, ces formes sont les suivantes :

TABLEAU III.

anciennes notations	valeurs observées		valeurs calculées		nouvelles notations
	ρ	φ	ρ	φ	
6.5.10	34°38'	59°12'	34°45'	58°39'	355
8.5.10	40°32'	65°19'	40°58'	65°26'	455
105	11°44'	90°02'	11°10'	90°	105
150	90°	15°22'	90°	15°18'	1.10.0
470	90°	37°43'	90°	38°01'	270
433	57°12'	61°41'	56°20'	61°16'	463

Les paramètres sont les suivants :

$$a = 7,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 20,13 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad V = 1072,6 \text{ \AA}^3$$

$$c = 7,22 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad Z = 8$$

Les rapports d'axes sont : $a:b:c = 0,3666:1:0,3587$ alors que Bandy indique : $a:b:c = 0,7310:1:0,7218$. Son paramètre b a été choisi deux fois trop petit et il convient alors de doubler le deuxième indice de ses notations de faces pour les obtenir dans le nouveau système d'axes.

L'étude à la chambre de Weissenberg a révélé les extinctions systématiques du groupe de recouvrement $Pmnb$ ou D_{2h}^{16} .

TABLEAU IV.

Diagramme de poudre de la parabutlélite d'Alcaparrosa, Chili.

(Seemann-Bohlin par transmission, radiation $CuK\alpha$, double monochromateur.)

d_{hkl} mesuré	I	hkl	d_{hkl} calculé
5,854 Å	F	021	5,86
4,99	FFF	040	5,03
		111	4,99
4,07	f	131	4,09
3,60	mF	002	3,61
		141	3,60
3,552	fff	012	3,55
3,24	ff	211	3,24
3,19	ff	112	3,20
3,15	fff	151	3,17
3,11	FFF	221	3,12
3,08	ff	122	3,08
2,98	ff	240	2,97
2,97	fff	231	2,95
2,91	f	132	2,91

d_{hkl} mesuré	I	hkl	d_{hkl} calculé
2,84	fff	161	2,81
2,57	ff	202	2,58
2,55	ff	212	2,55
		251	2,54
2,499	mF	222	2,499
2,381	fff	320	2,389
		013	2,389
		180	2,381
2,336	f	023	2,340
		301	2,328
2,257	ff	321	2,268
		033	2,265
2,065	ff	053	2,065
		082	2,064
2,007	ff	213	2,005
1,994	ff	281	1,997
		322	1,992
		223	1,976
		332	1,945
		233	1,930
	f	272	1,920
	mf	400	1,845
	f	014	1,797
		411	1,780
1,755	ff	034	1,743
		0.10.2	1,758
		114	1,746
1,726	f	124	1,727
		263	1,727
		303	1,720
	f	044	1,699
1,705		134	1,696
		323	1,695
		292	1,692
1,665	fff	333	1,666
		144	1,655
1,637	f	402	1,642
		412	1,637
1,610	f	214	1,616
		460	1,616
1,571	ff	283	1,573
1,555	ff	442	1,561
1,537	ff	244	1,543
1,498	fff	254	1,504
		293	1,497
1,481	ff	480	1,487
		462	1,475

b) Propriétés chimiques.

On ne connaît qu'une analyse de parabutlélite (Henderson dans Bandy 1938) ; nous la donnons à côté de celle que nous avons effectuée sur les échantillons d'Alcaparrosa :

	Théorique Henderson			Rapports moléculaires
	%	%	%	
Fe ₂ O ₃ ...	38,96	39,21	38,67	0,242 1
SO ₃ ...	39,06	39,15	39,26	0,490 2,02
H ₂ O...	21,98	22,00	22,27	1,237 5,12
insol....		0,23		
Total..	100,00	100,59	100,20	

Nous retrouvons donc bien la formule Fe₂O₃ 2SO₃ 5H₂O ou Fe(SO₄)(OH) 2H₂O.

c) Comportement thermique.

Les courbes d'A. T. P. et d'A. T. D. (fig. 7 et 8) présentent ici deux départs d'eau bien distincts :

— eau de cristallisation : la perte débute un peu avant 130° C et semble être totale à partir de 260° C ;

— eau de constitution : le départ commence vers 450° C ; la parabutlélite est d'ailleurs le seul sulfate de cette série à présenter de façon nette le départ de l'eau de constitution.

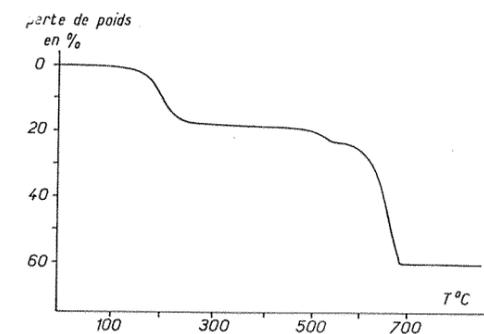


Fig. 7. — Analyse thermogravimétrique de la parabutlélite. 150° C/h.

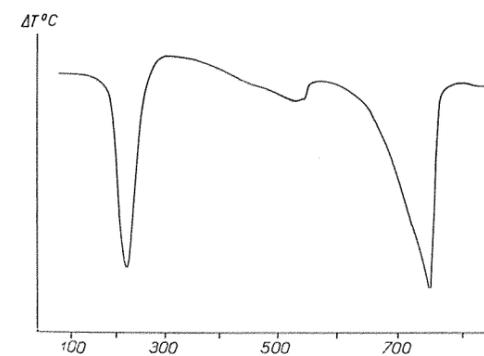


Fig. 8. — Analyse thermique différentielle de la parabutlélite. 500° C/h.

II. BUTLÉRITE Fe(SO₄)(OH) 2H₂O.

a) Propriétés cristallographiques.

Ce minéral a été découvert à l'United Verde Mine, Arizona, par Lausen (1928) qui le décrit comme orthorhombique. Bandy (1938) le réexa-

mina au cours de son étude sur la parabutlélite et ayant observé optiquement une macle par rapport au plan (100) de Lausen, il lui attribua la symétrie triclinique pseudo-orthorhombique. Enfin Gordon (1941) observa des syntaxies de butlélite et de parabutlélite sur des échantillons d'Argentine et établit le caractère monoclinique de cette espèce avec les valeurs suivantes :

$$a:b:c = 0,8752:1:0,7897 ; \beta = 108^{\circ} 35'$$

Ayant pu obtenir un fragment de la butlélite originale d'Arizona (1), nous avons étudié à la chambre de Weissenberg quelques cristaux présentant la pyramide orthorhombique qui avait frappé Lausen et nous avons trouvé :

$$c = 9,99 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 7,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

D'autre part l'examen des strates hko , hkl , hke et hol a révélé que les cristaux étaient en fait monocliniques et maclés suivant le plan (100). Nous avons alors :

$$a = 5,87 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$\beta = 142^{\circ} 20' \pm 20'$$

$a:b:c = 0,803:1:1,136$ avec $V = 262 \text{ \AA}^3$ et $Z = 2$. L'axe binaire est hélicoïdal et la morphologie présente un plan de symétrie d'où le groupe de recouvrement $P 2_1/m$ ou C_{2h}^2 .

En gardant la rangée [010] mais en prenant les rangées [100] pour c et [101] pour a , on définit une nouvelle maille avec :

$$a = 6,44 \text{ \AA}$$

$$b = 7,31 \text{ \AA}$$

$$c = 5,87 \text{ \AA}$$

$$\beta = 108^{\circ} 28'$$

$$a:b:c = 0,881:1:0,803$$

on retrouve alors l'angle et les rapports d'axes donnés par Gordon.

Excepté les premières raies, les diagrammes de poudre de la butlélite et de la parabutlélite sont assez semblables.

Ne disposant que de très peu de matériel, nous n'avons pas pu effectuer l'analyse chimique de cette espèce ; nous avons cependant pu en faire l'analyse thermique différentielle et comparer les résultats avec ceux donnés par la parabutlélite.

(1) Nous remercions M. le Professeur J. W. Anthony de l'Université de Tucson, qui a bien voulu nous faire parvenir cet échantillon.

TABLEAU V.
Diagramme de poudre de la butlérinite d'Arizona.
(Seemann-Bohlin par transmission.)

d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
6,17 Å	ff	3,22 Å	mf
5,53	ff	3,15	F
4,97	FF	3,05	mF
4,72	fff	2,84	fff
4,41	f	2,48	mf
3,59	mF	2,39	fff

rite dans les mêmes conditions. Nous avons utilisé l'appareil mis au point par G. Vernois (Laboratoire de Minéralogie du C. E. A.) ; le four a une loi de chauffe d'environ un degré par seconde et une vingtaine de milligrammes de produit suffit. Les courbes obtenues sont très semblables : le départ de l'eau de constitution est particulièrement bien marqué ; quant au départ de l'eau de cristallisation, on constate l'apparition d'un petit

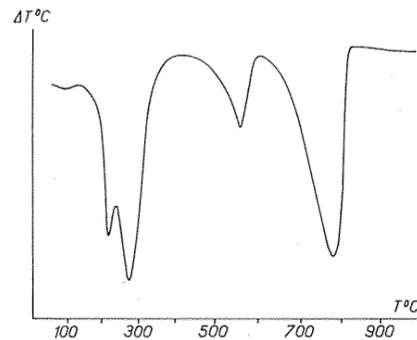


FIG. 9. — Analyse thermique différentielle de la parabutlérinite. 3 600° C/h.

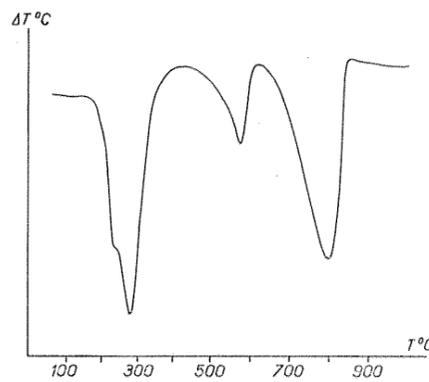


FIG. 10. — Analyse thermique différentielle de la butlérinite. 3 600° C/h.

pic endothermique accompagnant le pic principal et marquant un premier stade de déshydratation. Ce premier pic se réduit à une inflexion de la courbe dans le cas de la butlérinite. Ces deux enregistrements montrent aussi qu'avec une loi de chauffe beaucoup plus rapide, le maximum des pics est situé à des températures bien supérieures : 225° C pour 500° C/heure et 285° C pour 3 600° C/heure (fig. 9 et 10).

III. AMARANTITE $Fe(SO_4)(OH) \cdot 3H_2O$.

a) Propriétés cristallographiques.

Le caractère triclinique de ce minéral découvert par Frenzel (1887) fut établi par Wulffing d'après les propriétés optiques des lames de clivage. Penfield (1890) le confirma après une étude goniométrique des cristaux de Sierra Gorda, Chili, et a donné les valeurs suivantes :

$$a:b:c = 0,7692:1:0,5738, \quad \alpha = 95^{\circ}38'30'', \\ \beta = 90^{\circ}23'30'' \text{ et } \gamma = 97^{\circ}13'.$$

L'étude radiocristallographique des cristaux de Sierra Gorda (Coll. Lab. Minéral. Strasbourg) a donné :

$$a = 8,90 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \alpha = 95^{\circ}33' \\ b = 11,56 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad \beta = 90^{\circ}31' \quad Z = 4 \\ c = 6,64 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \gamma = 97^{\circ}25'$$

$a:b:c = 0,769:1:0,574$ et $V = 674 \text{ \AA}^3$. La densité calculée est égale à 2,197.

TABLEAU VI.

Diagramme de poudre de l'amarantite de Sierra Gorda.

d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
11,25 Å	FFF	3,65 Å	f	2,476 Å	f
8,69	FFF	3,57	FF	2,424	ff
7,34	ff	3,41	mF	2,284	fff
6,50	mf	3,11	F	2,239	ff
5,88	fff	3,05	FF	2,160	fff
5,61	ff	2,990	mf	2,113	ff
5,39	ff	2,935	ff	2,062	ff
5,16	mF	2,818	f	2,040	ff
4,98	mF	2,742	fff	1,981	fff
4,46	f	2,675	f	1,950	fff
4,13	ff	2,622	mF	1,863	ff
3,74	ff	2,549	f	1,801	ff

b) Propriétés optiques.

Les indices ont été mesurés par Bandy (1938) qui a aussi donné leur orientation de façon précise. Nous avons surtout étudié la déformation

de l'ellipsoïde des indices avec la longueur d'onde en utilisant une platine théodolite Bordet-Nomarski et un objectif à lumière convergente. La dispersion est assez forte, la direction n_p est à peu près fixe et l'ellipsoïde des indices tourne autour d'elle d'un angle d'environ 11° pour les deux radiations extrêmes utilisées : raie rouge du cadmium et raie violette du mercure (fig. 11).

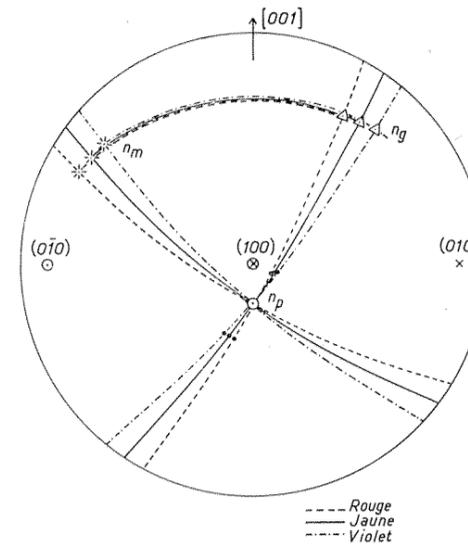


FIG. 11. — Déformation de l'ellipsoïde des indices de l'amarantite avec la longueur d'onde.

Cette direction n_p fait un angle de 18° avec la normale au clivage (100). L'amarantite est biaxe avec un angle 2V égal à 36° (Bandy donne 30°) qui varie légèrement avec la longueur d'onde : 35° pour le rouge (Cd), 36° pour le jaune (Na), 38° pour le violet (Hg).

c) Propriétés chimiques.

La spectrographie d'arc, en plus du fer, a montré la présence de magnésium et de cuivre. L'analyse quantitative a donné :

	1	2	rapports moléculaires	
Fe_2O_3	35,81	36,10	0,226	1
SO_3	35,91	35,10	0,438	1,94
H_2O	28,28	28,80	1,6	7,08
insol.....		0,3		
Total.....	100,00	100,30		

1. Composition théorique pour $Fe(SO_4)(OH) \cdot 3H_2O$.
2. Amarantite de Sierra Gorda (M. Barbelet, B. R. G. M.).

Nous avons donc bien la formule $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 7H_2O$ ou $Fe(SO_4)(OH) \cdot 3H_2O$, il faut cependant noter que les analyses de Frenzel et d'Ungemach (1935) sont plus proches de la formule $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$ que de celle classiquement admise avec $7H_2O$.

d) Comportement thermique.

La déshydratation débute à 60° C, à 130° C on a une inflexion sur la courbe d'A. T. P. (fig. 12) et la perte est d'environ 3 molécules d'eau, la composition correspondante devrait être alors celle de la métahohmannite mais un cliché de poudre n'a pas montré de composé bien défini à cette température. La déshydratation est complète à 535° C et SO_3 se dégage presque aussitôt après pour s'arrêter vers 690° C.

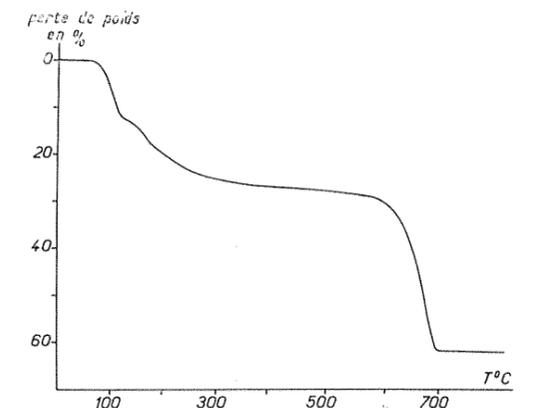


FIG. 12. — Analyse thermogravimétrique de l'amarantite. 150° C/h.

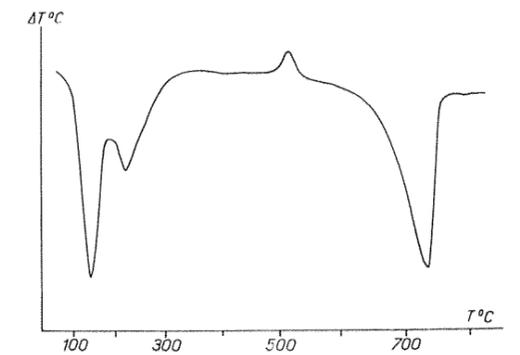


FIG. 13. — Analyse thermique différentielle de l'amarantite. 500° C/h.

La réhydratation de l'amarantite est assez curieuse : en effet de l'amarantite chauffée à 130°C puis placée en atmosphère humide reprend plus d'eau qu'elle n'en a perdu : le cliché de poudre est alors celui de la hohmannite de formule $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. L'amarantite non déshydratée placée dans les mêmes conditions donne, par contre, le même cliché.

IV. HOHMANNITE $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

a) Historique.

Cette espèce a été successivement discréditée et réhabilitée : beaucoup d'auteurs l'ont confondue avec l'amarantite, certains même avec le botryogène. Elle fut découverte par Frenzel (1887) qui dans ses publications ultérieures la confondit avec l'amarantite. Darapsky (1890) puis Rogers (1931) étudièrent sous le nom de « castanite » un sulfate qu'Ungemach (1935) montra être en fait de la hohmannite, espèce bien différente de l'amarantite et qui n'en diffère macroscopiquement que par sa couleur plus brune, son clivage moins parfait et son altération beaucoup plus rapide.

b) Propriétés cristallographiques.

La hohmannite dont nous disposons provenait de la série étudiée par Ungemach à l'Université de Strasbourg. Les cristaux partiellement altérés étaient engagés dans de la copiapite $(\text{Fe, Mg})\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ et ne présentaient pas de faces cristallines nettes ; les fragments de clivage se déshydratant rapidement ont été vernis avant leur étude à la chambre de Weissenberg. Ce minéral est triclinique avec :

$$\begin{aligned} a &= 9,05 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 10,88 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 7,17 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ V &= 675 \text{ \AA}^3, Z = 2 \\ \text{densité calculée} &: 2,28 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Les angles $\alpha = 90^\circ 09'$, $\beta = 90^\circ 35'$ et $\gamma = 106^\circ 58'$ sont assez voisins de ceux recalculés par La Forge d'après les mesures de Rogers : $\alpha = 90^\circ 10'$, $\beta = 91^\circ 10'$ et $\gamma = 101^\circ 13'$. Les rapports $a:b:c = 0,834:1:0,655$ diffèrent beaucoup de ceux recalculés par La Forge : $a:b:c = 0,728:1:0,893$; cependant Rogers précise qu'il n'avait que trois faces terminales pour établir ces rapports et que deux d'entre elles présentaient des réflexions fort mauvaises. Il y a d'autre part une différence très sensible entre les valeurs de γ données par le goniomètre et les rayons X.

TABLEAU VII.

Diagramme de poudre de la hohmannite du Chili.

(Seemann-Bohlin par transmission, CuK α , monochromateur à double courbure.)

d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
10,36 Å	F	3,46 Å	F
8,69	FF	3,31	fff
7,92	FFF	3,26	mf
5,31	mF	3,21	f
5,17	fff	3,12	mF
4,18	ff	3,02	ff
3,95	mf	2,92	fff
3,82	fff	2,76	fff
3,72	fff	2,71	fff
3,57	ff	2,68	ff
		2,47	ff

c) Propriétés optiques.

Les indices ont été mesurés par Rogers et Bandy (1938) et nous avons trouvé en accord avec ces deux auteurs : $n_p = 1,554$ et $n_g = 1,656$. La hohmannite est biaxe négative mais contrairement à l'amarantite, les plans de symétrie de l'ellipsoïde des indices ne se déplacent pas de façon mesurable avec la longueur d'onde. Par contre l'angle des axes optiques varie fortement :

$$\begin{aligned} 2V &= 36^\circ \text{ raie rouge du cadmium} \\ &= 40^\circ \text{ raie jaune du sodium (Bandy :} \\ &\quad 2V = 40^\circ) \\ &= 45^\circ \text{ raie violette du mercure.} \end{aligned}$$

d) Comportement thermique.

Le peu de cristaux disponibles n'a pas permis d'effectuer les analyses chimiques et thermiques, mais l'amarantite partiellement déshydratée se réhydratant en donnant de la hohmannite, nous avons pu ainsi étudier le comportement thermique de cette espèce (fig. 14 et 15).

La déshydratation débute presque immédiatement puis on observe de 95° à 143° C un palier court mais très net correspondant à la métahohmannite $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ décrite par certains auteurs comme produit d'altération de la hohmannite. Le départ de l'eau de constitution n'est pas visible, par contre on remarque vers 525° C un pic exothermique qui provient vraisemblablement de l'oxydation d'un peu de fer ferreux, ce qui explique aussi sa présence sur la courbe d'A. T. D. de l'amarantite qui a été utilisée comme produit de départ.

rayons X et en déduit que cette espèce est monoclinique avec :

$$\begin{aligned} a &= 7,45 \text{ \AA} \\ b &= 12,10 \text{ \AA} \quad \beta = 110^\circ 07' \\ c &= 7,65 \text{ \AA} \end{aligned}$$

il donne aussi un diagramme de poudre indiqué et pense que la fibroferrite est peut-être dimorphe.

Nous avons repris l'étude radiocristallographique de la fibroferrite de Tierra Amarilla, Chili, à la chambre de Weissenberg : on observe une symétrie ternaire très nette et les réflexions hkl sont présentes pour $-h+k+l=3n$, ce minéral est donc rhomboédrique. Les dimensions de la maille multiple hexagonale sont :

$$\begin{aligned} a &= 24,12 \text{ \AA} \\ c &= 7,63 \text{ \AA} \quad c/a = 0,316 \end{aligned}$$

Nous retrouvons le paramètre c de J. Toussaint et un paramètre b deux fois plus grand.

TABLEAU VIII.

Diagramme de poudre de la fibroferrite du Chili.

(Seemann-Bohlin par transmission, radiation CuK α , circonférence de la chambre : 180 mm.)

Fibroferrite du Chili			Fibroferrite (J. Toussaint)	
d_{hkl} mesuré	I	hkl	d_{hkl} calculé	d_{hkl}
12,07 Å	FF	11.0	12,06	12,5
7,18	fff	10.1	7,16	7,18
6,96	mF	30.0	6,96	7,00
6,16	mf	02.1	6,16	6,19
6,03	ff	22.0	6,03	6,01
5,48	fff	21.1	5,48	5,50
4,62	ff	13.1	4,61	4,62
4,55	f	14.0	4,55	4,58
4,31	ff	40.1	4,309	4,33
4,06	mf	32.1	4,058	4,07
3,77	fff	01.2	3,75	3,77
3,58	fff	20.2	3,58	3,59
				3,51
3,43	mF	12.2	3,43	3,46
3,35	f	51.1	3,36	3,35
		25.0	3,34	
3,18	fff	31.2	3,18	3,19
3,13	f	43.1	3,13	3,14
2,98	F	23.2	2,98	3,00
2,78	mF	35.1	2,779	2,79
2,71	fff	62.1	2,70	2,71
2,67	fff	15.2	2,67	2,69
2,54	fff	00.3	2,54	
		34.2	2,55	
2,48	ff	11.3	2,48	
		08.1	2,47	
2,41	fff	27.1	2,42	

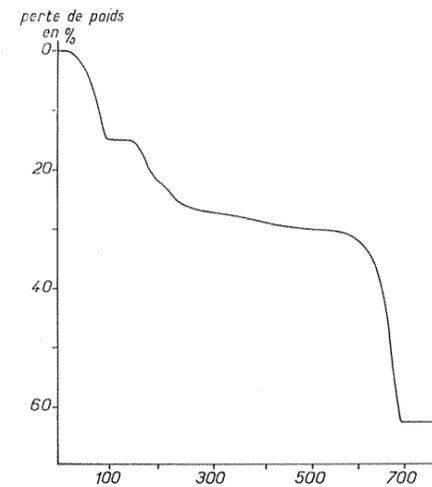


FIG. 14. — Analyse thermogravimétrique de la hohmannite. 150° C/h.

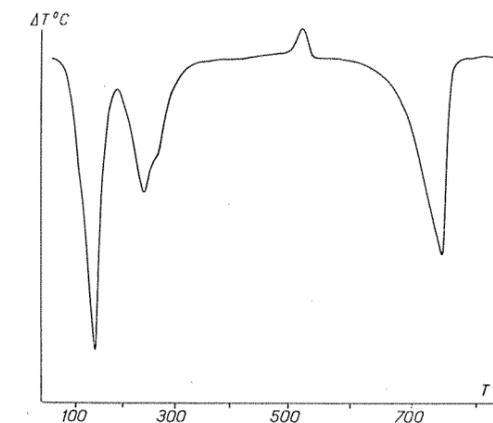


FIG. 15. — Analyse thermique différentielle de la hohmannite. 500° C/h.

V. FIBROFERRITE $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

a) Propriétés cristallographiques.

Le système de ce sulfate a été très discuté, Linck (1889) aurait observé une extinction oblique des fibres, mais Larsen (1921) et Bandy (1938) ne trouvent qu'une extinction droite avec un angle d'axes presque nul et en déduisent que la fibroferrite est orthorhombique. Gordon (1942) confirme ceci par une étude goniométrique des cristaux de La Alcaparrosa, Argentine. Enfin J. Toussaint (1956) étudie la fibroferrite aux

b) Propriétés optiques.

La fibroferrite a une extinction droite, les indices sont :

$$\begin{aligned} n_g \text{ suivant } [00.1] &= 1,570 \\ n_p &= 1,532 \end{aligned}$$

Les valeurs données par Bandy sont : $n_p = 1,513$, $n_m = 1,535$ et $n_g = 1,571$, tandis que Walker (1922) donne les deux premiers indices égaux à 1,518 et Larsen à 1,533 et 1,534. La déshydratation qui débute à la température ordinaire est certainement responsable de cette dispersion des valeurs.

c) Propriétés chimiques.

La fibroferrite de Saint-Félix-de-Paillères, Gard, se prêtant mal à une analyse, la masse fibreuse étant parsemée de petites boules jaunes de copiapite, nous avons effectué celle-ci sur une fibroferrite du Chili dont seule la partie centrale des fibres a été utilisée.

	I	II	Rapports moléculaires	
	%	%		
Fe ₂ O ₃	30,83	30,80	0,193	1
SO ₃	30,91	30,73	0,384	2
H ₂ O.....	38,26	38,21	2,12	11
Total.....	100,00	99,74		

I. Composition théorique pour Fe(SO₄)(OH) 5H₂O
II. Fibroferrite du Chili (analyse M. Barbelet, B. R. G. M.).

La formule coïncide ici très bien avec le pourcentage théorique et semble préférable à la formule Fe₂O₃ 2 SO₃ 10H₂O donnée par certains auteurs.

d) Comportement thermique.

La déshydratation commence à la température ordinaire et l'on obtient une perte rapide jusqu'à 130° C (fig. 16). Le départ de l'eau de constitution est assez peu marqué mais il est cependant visible de même que sur la courbe d'A. T. D. (fig. 17), où il se traduit par un pic endothermique de faible amplitude. La fibroferrite s'altère naturellement en une poudre jaune clair dont le diagramme de poudre est celui de la parabutlélite.

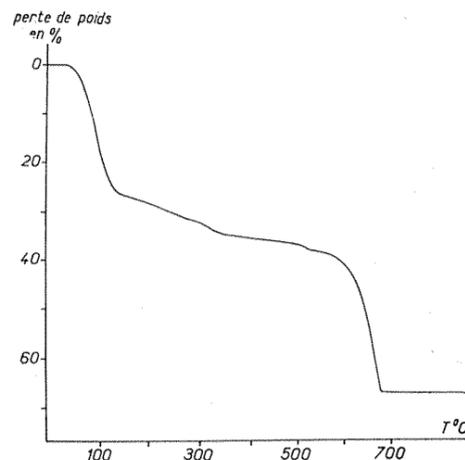


FIG. 16. — Analyse thermogravimétrique de la fibroferrite. 150° C/h.

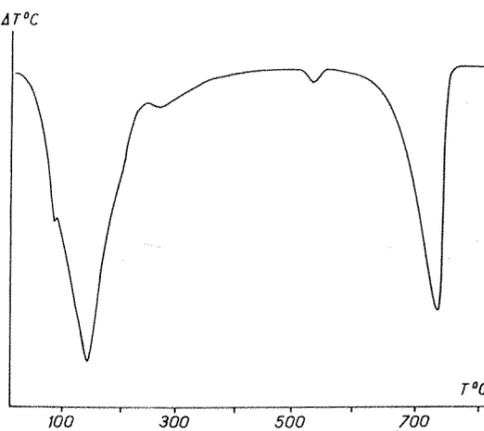


FIG. 17. — Analyse thermique différentielle de la fibroferrite. 500° C/h.

CHAPITRE III.

I. FERRINATRITE Na₃Fe(SO₄)₃ 3H₂O.

a) Cette espèce fut découverte par Mackintosh (1889), Frenzel l'étudia ensuite sous le nom de « gordaite » en 1890. Plus récemment Ungemach (1935) a décrit sous le nom de « leucoglaucite » un sulfate hydraté de fer et de sodium qui est vraisemblablement de la ferrinatrinite.

b) Propriétés cristallographiques.

A la suite d'une étude goniométrique, Gordon (1942) attribua la classe $\bar{3}$ à la ferrinatrinite de

Sierra Gorda avec un rapport $c/a = 0,5563$. Ungemach pour la leucoglaucite a donné : $c/a = 0,5589$.

Les cristaux de Sierra Gorda (M. N. H. N. n° 97442) nous ont fourni les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 15,57 \text{ \AA} \pm 0,03 \\ c &= 8,67 \text{ \AA} \pm 0,03 \quad c/a = 0,557 \end{aligned}$$

TABLEAU IX.

Diagramme de poudre de la ferrinatrinite de Sierra Gorda.

(Seemann-Bohlin par transmission, monochromateur à double courbure, CuK α .)

d_{hkl} mesuré	I	hkl	d_{hkl} calculé
7,80 Å	FF	11.0	7,78
7,29	ff	10.1	7,29
4,38	mF	12.1	4,39
4,11	mf	10.2	4,12
3,88	mf	22.0	3,89
3,64	mf	20.2	3,64
3,43	mF	13.1	3,43
3,30	mF	12.2	3,30
3,12	ff	30.2	3,12
2,91	F	23.1	2,91
2,829	mF	13.2	2,831
		10.3	2,825
2,707	mf	11.3	2,709
2,658	ff	20.3	2,656
2,515	ff	23.2	2,518
		12.3	2,514
2,432	mF	41.2	2,434
		30.3	2,430
2,323	mf	22.3	2,320
2,287	f	50.2	2,289
		13.3	2,286
2,200	f	43.0	2,216
		40.3	2,194
2,185	ff	60.1	2,175
2,110	ff	15.2	2,114
		23.3	2,112
2,061	ff	20.4	2,063
		14.3	2,061
1,997	f	16.1	2,00
		60.2	1,995
		21.4	1,994
1,969	ff	50.3	1,971
1,934	fff	25.2	1,933
		33.3	1,930
1,857	fff	16.2	1,857
		15.3	1,856
1,826	fff	62.1	1,828
		40.4	1,823
1,787	f	17.0	1,786
1,759	ff	35.2	1,760
		70.2	1,760
		34.3	1,758
1,688	ff	50.4	1,689
1,646	ff	27.0	1,647
1,614	f	30.5	1,617
		51.4	1,615
		44.3	1,614

Le volume de la maille élémentaire est : $V = 1821,3 \text{ \AA}^3$ et il y a 6 unités Na₃Fe(SO₄)₃ 3H₂O par maille d'où une densité calculée égale à 2,55 g/cm³.

L'étude à la chambre de Weissenberg a montré un réseau P sans extinction systématique et un diagramme de Laue a mis en évidence la symétrie ternaire. Les phénomènes de piézo-électricité et du pouvoir rotatoire n'ayant pu être observés, le groupe sera plus vraisemblablement $P\bar{3}$ et non P3.

Un cliché de poudre a été effectué sur un échantillon intitulé « leucoglaucite », faisant partie de la série des sulfates étudiés par Ungemach (collection de l'Université de Strasbourg), et a montré l'identité de cette espèce avec la ferrinatrinite.

c) Propriétés optiques.

La ferrinatrinite est uniaxe positive. Les indices sont les suivants :

$n_o = 1,556$
 $n_e = 1,610$, valeurs en bon accord avec celles de Genth et Penfield (1890) : $n_o = 1,558$ et $n_e = 1,613$.

Ungemach n'a fait aucune étude optique de la leucoglaucite; nous avons trouvé pour le spécimen de Strasbourg : $n_o = 1,556$ et $n_e = 1,612$.

d) Propriétés chimiques.

L'analyse spectrographique a décelé les éléments Fe, Na, Ca, K, Mg, Al, Ti. L'analyse quantitative a donné des valeurs que nous comparons avec quelques autres plus anciennes :

	1	2	3	4
Fe ₂ O ₃	17,10	18,02	17,23	16,91
Na ₂ O.....	19,91	19,10	18,34	20,06
K ₂ O.....			0,40	
SO ₃	51,42	50,50	50,25	51,29
H ₂ O.....	11,57	12,45	11,14	11,50
Insol.....			2,43	
Total.....	100,00	100,11	99,79	99,76

1. Composition théorique pour Na₃Fe(SO₄)₃ 3H₂O.
2. Ferrinatrinite de Sierra Gorda (Barbelet, lab. B. R. G. M.).
3. Mackintosh.
4. Ferrinatrinite artificielle. Scharizer (1906).

Les valeurs données par l'analyse n° 2 entraînent donc bien la formule $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

e) Comportement thermique.

Ce sulfate ne se déshydrate pas à la température ordinaire mais à partir de 115° C. L'analyse thermopondérale (fig. 18) effectuée sur 200 mg de produit montre en outre qu'à partir de 170° C on obtient le sulfate anhydre. SO_3 commence à se dégager vers 575° C : il y a deux départs successifs très nets correspondant à 13,5 % et 36,5 % du SO_3 total ; le SO_3 restant donne du sulfate de sodium que l'on retrouve dans le creuset mélangé à Fe_2O_3 . La courbe d'A. T. D. met également bien en évidence ces différents départs (fig. 19).

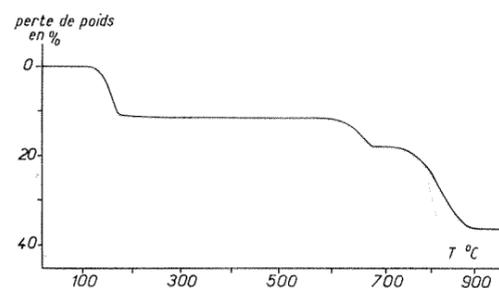


FIG. 18. — Analyse thermogravimétrique de la ferronatronite. 150° C/h.

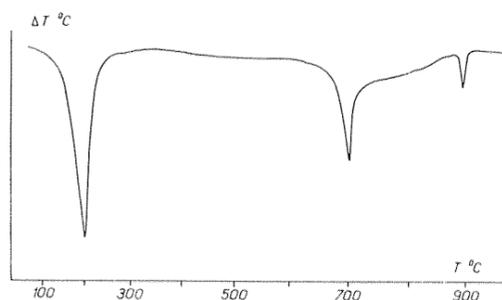


FIG. 19. — Analyse thermique différentielle de la ferronatronite. 500° C/h.

La déshydratation semble commencer à une température un peu plus haute que celle indiquée par certains auteurs ; il est vrai que la loi de chauffe peut faire varier la température de départ de façon assez importante. Ainsi Mackintosh indique une déshydratation presque complète à 110° C tandis que Scharizer trouve 100° C pour

la ferronatronite artificielle. Nos valeurs sont en meilleur accord avec celles de Genth et Penfield qui n'observent qu'une perte légère à 100° C.

II. SIDÉRONATRITE $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

a) Propriétés cristallographiques.

Ce sulfate de fer et de sodium a été découvert par Raimondi (1878) puis Frenzel (1879) décrit sous le nom d'« urusite » une espèce qui se révèle en fait être de la sidéronatronite. Les diagrammes de poudre de l'« urusite » des Îles Tchéléken, U. R. S. S. (M. N. H. N. n° 97387) et d'une sidéronatronite de Sierra Gorda Chili (Coll. Lab. de Minéralogie, Strasbourg, n° 301) se révélant identiques nous avons étudié cette dernière aux rayons X. Un diagramme de Laue a montré que la symétrie était bien orthorhombique (Frenzel : étude optique de l'urusite). Les paramètres déterminés par la méthode du cristal tournant sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 7,27 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 20,50 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad V = 1065,6 \text{ \AA}^3, Z = 4 \\ c &= 7,15 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad \text{Densité calculée :} \\ &\quad \quad \quad 2,276 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Les rapports d'axes sont donc : $a:b:c = 0,354:1:0,348$.

D'autre part une étude au rétigraphe des strates hko , hkl , okl a montré des réflexions pour les conditions suivantes :

$$okl \text{ pour } k = 2n, \text{ hol pour } h + l = 2n, hkl :$$

aucune condition ; d'où le groupe de symétrie $P bnm$ ou D_{2h}^8 .

c) Propriétés physiques et optiques.

La sidéronatronite présente deux clivages : l'un (010) est parfait et correspond au clivage (100) de Frenzel ; nous avons en effet changé d'orientation, car ce clivage est perpendiculaire au grand paramètre. L'autre (100) est moins bon.

La densité a été trouvée égale à 2,28 g/cm³ sur les cristaux de Sierra Gorda, valeur correspondant bien à la densité calculée.

Les indices mesurés sur l'« urusite » des Îles Tchéléken dans le plan du clivage parfait sont égaux à 1,583 suivant c et 1,528 suivant a . Ces valeurs concordent avec celles de Larsen ($n_a = 1,586$, $n_m = 1,525$, $n_p = 1,508$) sur des cristaux chiliens de sidéronatronite et contribuent à montrer l'identité de ces deux espèces.

TABLEAU X.

Diagramme de poudre de la sidéronatronite de Sierra Gorda.

(Seeman-Bohlin, $\text{CuK}\alpha$) comparé aux diagrammes obtenus par Van Tassel (1956) sur des sidéronatrites de diverses provenances (clichés 2, 3 et 4).

d_{hkl} observé	1 Sierra Gorda (Chili)		d_{hkl} calculé	2 Chuquicamata (Chili)		3 Winterslag (Belgique)		4 Eisden (Belgique)	
	I	hkl		d_{hkl} observé	d_{hkl} observé	d_{hkl} observé	d_{hkl} observé		
10,15 Å	FFF	020	10,25	10,07	10,27	10,30			
6,78	mF	110	6,85			6,96			
5,86	mf	021	5,86			5,87			
5,00	f	101	5,09						
				4,89	4,91	4,86			
3,58	mF	210	3,58	3,61	3,61	3,62			
		002	3,57						
3,38	F	022	3,37	3,37	3,40	3,41			
3,18	f	151	3,19						
		112	3,17					3,17	
3,12	f	160	3,09						
3,05	fff	122	3,06	3,08					
3,01	FF	240	2,96			3,05		3,05	
2,86	fff	161	2,83					2,92	
2,68	FF	170	2,71	2,71	2,70	2,73		2,73	
2,537	ff	171	2,539		2,56	2,58			
		251	2,542						
2,492	ff	260	2,489						
2,437	ff	310	2,40	2,40				2,41	
2,375	f	232	2,388						
2,251	ff	113	2,251					2,29	
2,062	ff	143	2,07			2,04		2,05	
2,015	f	281	2,009					1,998	
1,969	f	213	1,983	1,972	1,979				
		322	1,966						
1,947	f	223	1,956					1,938	
1,895	ff	361	1,905		1,916				
		163	1,887					1,87	
1,837	ff	352	1,801		1,812				
1,779	fff	420	1,789	1,777					
		004	1,787						
1,754	mf	430	1,756						
		411	1,755						
1,727	fff	114	1,729						
		362	1,729						
1,633	ff	144	1,644		1,655	1,666			
		402	1,620						
1,572	f	432	1,576	1,593	1,573	1,577			
		283	1,573						
1,548	f	164	1,547					1,549	

d) Propriétés chimiques.

Deux échantillons ont été analysés, l'un de Sierra Gorda (M. N. H. N. n° 95360), l'autre

rapporté récemment de la mine Manuel Rodriguez près d'Antofagasta, Chili, par J. Aubert du Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

	Comp. théorique		Sierra Gorda		Antofagasta		
	%	%	rapp. mol.	%	rapp. mol.	%	
Na ₂ O.....	16,99	17,00	0,273	1,96	16,40	0,264	1,87
Fe ₂ O ₃	21,87	22,40	0,140	1	22,54	0,141	1
SO ₃	43,87	42,98	0,536	3,83	43,38	0,542	3,85
H ₂ O.....	17,27	17,75	0,987	7,04	17,96	0,998	7,08
Total.....	100,00	100,13			100,28		

D'où la formule $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

e) Comportement thermique.

La courbe thermogravimétrique (fig. 20) montre que deux molécules d'eau partent dès 35° C : on obtient alors de 90° C à 125° C un premier palier correspondant à la formule $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$. Puis la dernière molécule d'eau de cristallisation s'échappe et dès 220° C on a la composition $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})$. L'eau de constitution s'en va vers 360° C et à 400° C on obtient enfin le sulfate anhydre. Les courbes d'A. T. D. (fig. 21) présentent à 120° C, 190° C et 400° C des pics endothermiques correspondant à ces trois départs d'eau ; ces courbes très semblables entre elles confirment aussi l'identité de l'urussite et de la sidéronatrite.

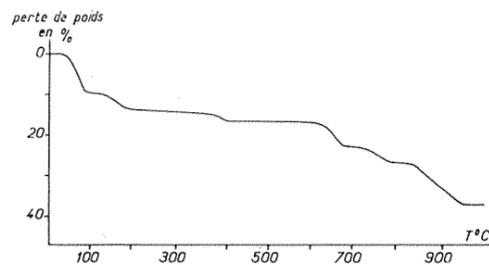


FIG. 20. — Analyse thermogravimétrique de la sidéronatrite du Chili. 150° C/h.

Il est difficile d'expliquer les différents départs de SO₃ sur la courbe d'A. T. P., par contre l'analyse thermique différentielle donne deux pics très nets situés d'ailleurs aux mêmes positions que ceux donnés par la ferrinatrite.

Nous avons surtout porté notre attention sur le premier stade de la déshydratation qui donne un composé de formule $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Or Bandy (1938) signale à Chuquicamata, Chili, un sulfate de formule $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qu'il appelle métasidéronatrite ; il signale la possibilité d'obtenir ce dernier par déshydratation de la sidéronatrite sur l'acide sulfurique. Nous

avons donc déshydraté de la sidéronatrite de Sierra Gorda pendant deux mois sur du perchlorate de magnésium et nous avons bien retrouvé le sous-hydrate obtenu à la thermobalance. La différence entre les teneurs en eau de Bandy et les nôtres s'explique cependant facilement par le

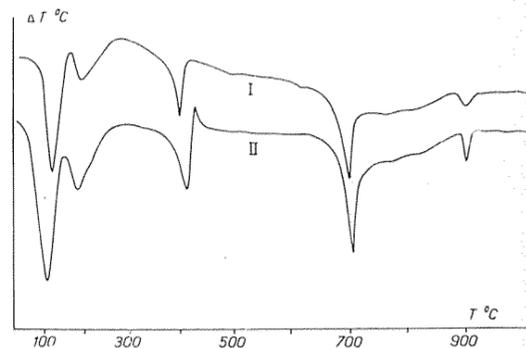


FIG. 21. — Analyse thermique différentielle : I : urussite des Iles Tchéléken, II : sidéronatrite de Sierra Gorda.

fait que la réhydratation est très rapide : quelques heures en atmosphère humide suffisent, l'analyse de Bandy a donc vraisemblablement été faite sur une métasidéronatrite en voie de réhydratation, ce qui explique sa formule contenant une molécule d'eau supplémentaire. Le phénomène est d'ailleurs parfaitement réversible ; de la sidéronatrite soumise à des déshydratations et réhydratations successives donne des clichés de poudre nets de métasidéronatrite et de sidéronatrite.

TABLEAU XI.

Principales raies du cliché de poudre de la métasidéronatrite.

d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
7,93 Å	F	3,66	FFF	2,92	fff
6,63	mF	3,54	fff	2,78	fff
5,28	mf	3,47	mf	2,73	FF
5,10	mf	3,23	f	2,65	f
4,84	mF	3,18	mF	2,51	ff
4,29	mf	3,10	F	2,48	ff
3,98	ff	3,01	ff	2,41	f

III. BOTRYOGÈNE $\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

a) Propriétés cristallographiques.

Le botryogène est monoclinique holède et Zemann (1961) a donné les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 10,51 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 17,85 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad \beta = 100^\circ 00' \pm 15' \\ c &= 7,14 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad Z = 4 \end{aligned}$$

Le groupe de symétrie est $P 2_1/n$ ou C_{2h}^5 .

Nous avons trouvé pour un cristal de Quetena, Chili (L. M. S. P. n° 1406 Q) (1) :

$$\begin{aligned} a &= 10,47 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 17,83 \pm 0,03 \text{ \AA} \quad \beta = 100^\circ 20' \\ c &= 7,11 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les rapports $a:b:c = 0,587:1:0,398$ concordent bien avec ceux calculés par Bandy (1938), $a:b:c = 0,5893:1:0,3996$. Quant aux valeurs des paramètres, elles sont systématiquement plus faibles que celles données par Zemann ; ceci est dû au fait que les cristaux de Rammelsberg sont beaucoup plus riches en zinc (rayon ionique : 0,83 Å) qu'en magnésium (rayon ionique : 0,78 Å), alors que le botryogène de Quetena ne contient que des traces de zinc.

b) Propriétés chimiques.

A côté du fer et du magnésium, l'analyse spectrographique du botryogène de Quetena a décelé les éléments Mn, Cu, Zn et Co. L'analyse quantitative (n° 2) est accompagnée de quelques analyses

TABLEAU XII.

Diagramme de poudre de botryogène de Quetena (Seeman-Bohlin par transmission. $\text{CuK}\alpha$.)

d_{hkl} observé	I	hkl	d_{hkl} calculé	d_{hkl} observé	I	hkl	d_{hkl} calculé
8,87 Å	FFF	020	8,91	2,655	ff	202	2,660
		110	8,90	2,558	fff	142	2,560
6,48	ff	011	6,49			222	2,550
6,29	mF	101	6,36	2,526	ff	261	2,492
5,94	f	111	5,99	2,456	f	420	2,468
		021	5,49	2,408	fff	341	2,410
5,47	f	101	5,32	2,375	ff	252	2,374
5,34	mf	200	5,13	2,342	f	113	2,347
5,11	mF	111	5,09			261	2,341
		121	4,56	2,249	fff	023	2,250
4,57	ff	031	4,52			360	2,244
4,51	ff	220	4,45	2,225	fff	440	2,225
4,44	ff	211	4,43			271	2,225
4,38	ff	131	4,34			312	2,222
4,07	mf	221	4,07	2,199	fff	421	2,203
		230	3,88	2,175	fff	103	2,180
3,86	f	211	3,72			322	2,172
3,74	mf	221	3,50			262	2,172
3,50	mf	002	3,49	2,149	f	162	2,154
		141	3,41	2,117	ff	123	2,118
3,41	f	301	3,33			271	2,116
3,34	mf	022	3,25	2,068	ff	511	2,068
3,24	f	202	3,18			323	2,064
3,18	f	032	3,00			361	2,063
2,998	F	222	2,997	2,053	fff	072	2,057
		122	2,95	2,04	fff	133	2,047
2,950	f	132	2,767			370	2,044
2,775	f	142	2,760			510	2,041
		061	2,734	2,027	fff	521	2,027
2,730	mf	321	2,728			441	2,025
		340	2,716			471	2,025
2,706	fff	361	2,692				

(1) Collection du Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, Paris.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1964.

plus anciennes montrant la variation de la teneur en ZnO.

	1	2	3	4	5
Fe ₂ O ₃	19,28	20,40	19,51	18,73	18,40
MgO.....	9,64	8,86	9,35	6,65	1,6
ZnO.....				4,82	7,7
MnO.....					3,6
FeO.....				0,53	1,2
SO ₃	38,55	37,33	38,37	37,64	36,1
H ₂ O.....	32,53	32,90	32,28	31,04	30,9
Insol.....				0,27	
Total..	100,00	99,49	99,51	99,68	99,50

1. Composition théorique pour MgFe(SO₄)₂(OH) 7H₂O.
2. Botryogène de Quetena, Chili. LMSP n° 1406 Q (anal. : Barbelet, Lab. B. R. G. M.).
3. Palachéite de Knoxville, U. S. A. (Eakle, 1903).
4. Néoplasé de Falun, Suède (Cleve, 1862).
5. Botryogène de Rammelsberg, Allemagne (Zemann, 1961).

Il semble donc possible de trouver une série de substitution entre le magnésium et le zinc et la formule pour le terme moyen s'écrira : (Mg, Zn)Fe(SO₄)₂(OH) 7H₂O.

c) Comportement thermique.

La déshydratation débute vers 90° C et est à peu près complète vers 440° C, là aussi le départ

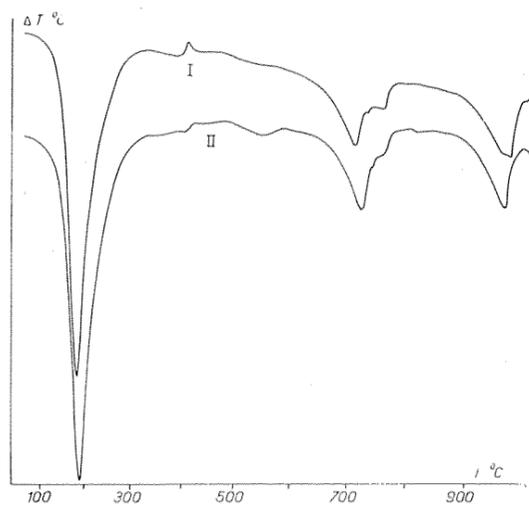


FIG. 22. — Analyse thermique différentielle : I : botryogène de Quetena, II : botryogène de Knoxville. 500° C/h.

de l'eau de constitution n'est pas visible. Quant au SO₃, il se dégage à partir de 520° C : les courbes d'A. T. D. et d'A. T. P. montrent deux départs

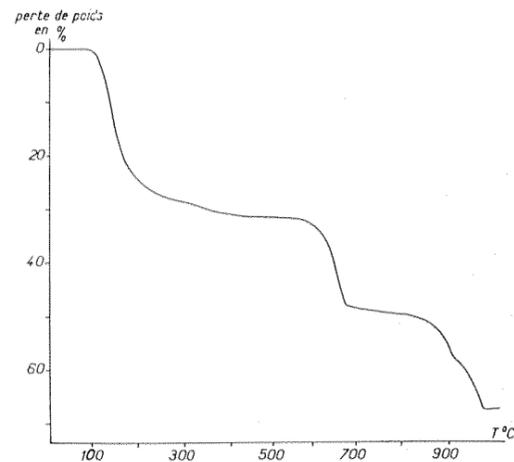


FIG. 23. — Analyse thermogravimétrique du botryogène de Quetena. 150° C/h.

importants (fig. 22 et 23) et ce n'est qu'à partir de 980° C que l'on obtient dans le creuset un produit magnétique dont le diagramme de poudre est celui du spinelle MgFe₂O₄.

CONCLUSION

Si nous avons pu effectuer l'étude radiocristallographique de la plupart de ces espèces et analyser leur comportement thermique, ce travail n'en est pas moins incomplet. En effet la paragenèse de ces sulfates est assez mal établie et varie d'ailleurs selon le gisement. D'autre part la déshydratation des termes les plus hydratés devrait permettre de retrouver un certain nombre de sous-hydrates, ce qui est rarement le cas ; il est vrai que les méthodes utilisées sont brutales. Il semble que des déshydratations beaucoup plus lentes et sous des tensions de vapeur d'eau variables, donc dans des conditions plus proches des conditions naturelles, devraient permettre d'obtenir un nombre beaucoup plus grand de ces sous-hydrates.

Nous tenons à remercier vivement M. C. Guillemain pour l'aide et les conseils qu'il nous a donnés.

BIBLIOGRAPHIE

- BANDY (1938). — *Amer. Mineral.*, 23, 670.
 CLEVE (1862). — *Upsala Univ. Aarskrift*, 22.
 DANA (1951). — *System of Mineralogy*.
 EAKLE (1903). — *Univ. California Dept. Geol. Bull.*, 3, 321.
 FRENZEL (1879). — *Min. Mitt.*, 2, 133.
 FRENZEL (1887). — *Min. Mitt.*, 9, 398.
 FRENZEL (1890). — *Min. Mitt.*, 11, 218.
 GENTH et PENFIELD (1890). — *Amer. J. Sci.*, 40, 202.
 GORDON, S. G. (1941). — *Acad. Sci. Philadelphia, Not. Nat.*, n° 89.
 GORDON, S. G. (1942). — *Acad. Sci. Philadelphia, Not. Nat.*, n° 102.
 GORDON, S. G. (1942). — *Acad. Sci. Philadelphia, Not. Nat.*, n° 103.
 KRENNER (1888). — *Akad. Magyar. Ertes.*, 22, 131.
 KRENNER (1926). — *Mat. Termès, Ertes.*, 42, 1.
 LARSEN, E. S. (1921). — *The Microscopic determination of the nonopaque minerals*, 75.
 LAUSEN, C. (1928). — *Amer. Mineral.*, 13, 211.
 LINCK (1889). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 15, 11.
 LOCZKA (1926). — *Mat. Termès, Ertes.*, 42, 6.
 MACKINTOSH (1889). — *Amer. J. Sci.*, 3, 38, 244.
 POSNJAK et MERWIN (1922). — *J. amer. chem. Soc.*, 44, 1965.
 RAIMONDI (1878). — *Minéraux du Pérou*, Paris, 233.
 RECOURA (1907). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 144, 1429.
 SCHALLER, R. (1931). — *Amer. Mineral.*, 16, 116.
 SCHARIZER, R. (1906). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 41, 299.
 TOUSSAINT, J. (1956). — *Ann. Soc. géol. Belg.*, 79 B, 45.
 VAN TASSEL, R. (1956). — *Bull. Inst. r. Sci. Nat. Belg.*, 32, n° 51.
 UNGEMACH (1935). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 58, 97.
 WALKER (1922). — *Univ. Toronto Stud. Geol. Sér.*, n° 14, 87.
 ZEMANN, J. (1961). — *Fortschr. Mineral.*, 39, 1, 84.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1964). LXXXVII, 143-9.

Structure chondritique dans des enclaves de roches basaltiques

PAR J.-C. VILMINOT,
Laboratoire de Pétrographie, Sorbonne.

Résumé. — Une structure chondritique, semblable à celle des météorites pierreuses, apparaît dans certaines enclaves de péridotite des basaltes du Velay et d'Auvergne. L'étude des différents stades de l'évolution structurale de ces enclaves montre que leur structure chondritique est une structure acquise secondairement sous l'action d'un pyrométamorphisme. Un mécanisme analogue est proposé pour la naissance des chondres des météorites.

INTRODUCTION

Parmi les enclaves des roches volcaniques, les nodules de péridotite des basaltes sont des plus répandus dans le monde entier, et depuis longtemps, des plus étudiés. De nombreux travaux récents leur ont été consacrés et notamment ceux de Ross *et alii* (1954), Wilshire et Binns (1961), etc.

En France, les nodules de péridotite se rencontrent en abondance dans les basaltes à olivine du Velay et quelques basaltes d'Auvergne où ils ont fait l'objet d'une étude récente (J. C. Vilminot, 1962). La matière de cette note est de décrire des modifications apportées par la lave à ces enclaves. Ces modifications se traduisent, dans les nodules, par l'acquisition d'une struc-