

Nouvelles données sur la vanuralite. Existence de la méta-vanuralite

PAR FABIEN CESBRON,

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

Résumé. — L'étude détaillée de la vanuralite a montré qu'il existait une forme moins hydratée, la méta-vanuralite, le passage de l'une à l'autre étant réversible et dépendant du degré hygrométrique de l'atmosphère.

La vanuralite $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ est monoclinique $A2/a$ avec les paramètres $a = 10,55 \text{ \AA}$, $b = 8,44 \text{ \AA}$, $c = 24,52 \text{ \AA}$, $\beta = 103^\circ$ et $Z = 4$. Les raies principales du diagramme de poudre indexé sont : 11,98 (FFF) 002, 5,98 (FF) 004, 3,975 (F) 006-022, 3,231 (F) $31\bar{1}$, 3,180 (F) $31\bar{3}$. Il existe une macle par pseudo-symétrie avec accolement suivant (001).

La méta-vanuralite $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est triclinique avec $a = 10,46 \text{ \AA}$, $b = 8,44 \text{ \AA}$, $c = 10,43 \text{ \AA}$, $\alpha = 75^\circ 53'$, $\beta = 102^\circ 50'$, $\gamma = 90^\circ$ et $Z = 2$. Les raies principales du diagramme de poudre indexé sont : 9,92 (FFF), 001, 4,174 (FF), 021, 4,086 (F) 020-102, 3,240 (F) $\bar{3}11$, 3,155 (FF) 221- $31\bar{1}$, 3,073 (F) $3\bar{1}0$ -22 $\bar{1}$.

Le passage de la maille monoclinique à la maille triclinique s'effectue par diminution de la distance entre les plans (001) (clivage parfait) et glissement parallèlement au paramètre b .

La méta-vanuralite est stable ($8\text{H}_2\text{O}$) à 20°C dans une atmosphère dont le degré d'humidité relative est compris entre 47 et 28 %.

Abstract. — A detailed study of vanuralite has shown that a less hydrated form exists, meta-vanuralite, the transformation from one to the other being reversibly dependent on the humidity of the atmosphere.

Vanuralite $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ is monoclinic $A2/a$ with $a = 10.55 \text{ \AA}$, $b = 8.44 \text{ \AA}$, $c = 24.52 \text{ \AA}$ and $\beta = 103^\circ$ and with $Z = 4$. The main powder lines with indices are 11.98 (vvs) 002, 5.98 (vs) 004, 3.795 (s) 006-022, 3.231 (s) $31\bar{1}$, 3.180 (s) $31\bar{3}$. A twin by pseudosymmetry exists with composition plane (001).

Meta-vanuralite $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ is triclinic with $a = 10.46 \text{ \AA}$, $b = 8.44 \text{ \AA}$, $c = 10.43 \text{ \AA}$, $\alpha = 75^\circ 53'$, $\beta = 102^\circ 50'$, $\gamma = 90^\circ$ and with $Z = 2$. The main powder lines with indices are 9.92 (vvs) 001, 4.174 (vs) 021, 4.086 (s) 020-102, 3.240 (s) $\bar{3}11$, 3.155 (vs) 221- $31\bar{1}$, 3.073 (s) $3\bar{1}0$ -22 $\bar{1}$.

The transition from a monoclinic to a triclinic cell occurs by reduction of the distance between the perfect (001) cleavage planes and slip parallel to the b -axis.

Meta-vanuralite ($8\text{H}_2\text{O}$) is stable at 20°C in an atmosphere of relative humidity between 47 and 28 %.

INTRODUCTION.

La vanuralite, uranyl-vanadate d'aluminium hydraté provenant du gisement d'uranium de Mounana, Gabon, décrite par Branche *et al.* (1963), a été réexaminé sur de nouveaux échantillons récoltés en 1963 et 1964 sur le même gisement. L'étude de ces cristaux a révélé que si les paramètres donnés par ces auteurs cor-

respondaient à la vanuralite monoclinique, par contre l'analyse chimique était celle d'une phase moins hydratée triclinique dérivant de la précédente par déshydratation et que nous appellerons donc méta-vanuralite (1).

(1) Ce nouveau minéral a été accepté par le Comité français de nomenclature puis soumis à la Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux qui l'a accepté par 17 voix contre 1 (vote du 11 mars 1970).

ÉTUDE GONIOMÉTRIQUE.

Les cristaux mesurables sont assez rares et de plus très facilement clivables et déformables : les résultats ne sont donc pas très précis. A cette imprécision il faut ajouter celle due à une déshydratation partielle des cristaux qui amène un certain éparpillement des valeurs. Nous avons pu cependant observer nettement des cristaux de symétrie triclinique et d'autres monocliniques, ces derniers ayant été recueillis dans une petite géode où ils avaient été préservés de la déshydratation.

Les résultats, moyennes de plusieurs mesures, sont donnés dans le tableau I. La vanuralite a été orientée avec la direction [010] perpendiculaire au plan de la projection stéréographique, orientation classique dans le cas d'un cristal monoclinique (P. Terpstra et L. W. Codd, 1961) ; la méta-vanuralite, dérivant du minéral précédent, a été orientée de la même façon. Pour la majorité des cristaux, « à mi-chemin » entre la vanuralite et la méta-vanuralite, il n'est évidemment plus possible d'assigner des valeurs déterminées aux coordonnées des différentes faces. Une projection orthographique d'un cristal de vanuralite est donnée figure 1 ; la face (111), peu courante, n'a pas été dessinée (1).

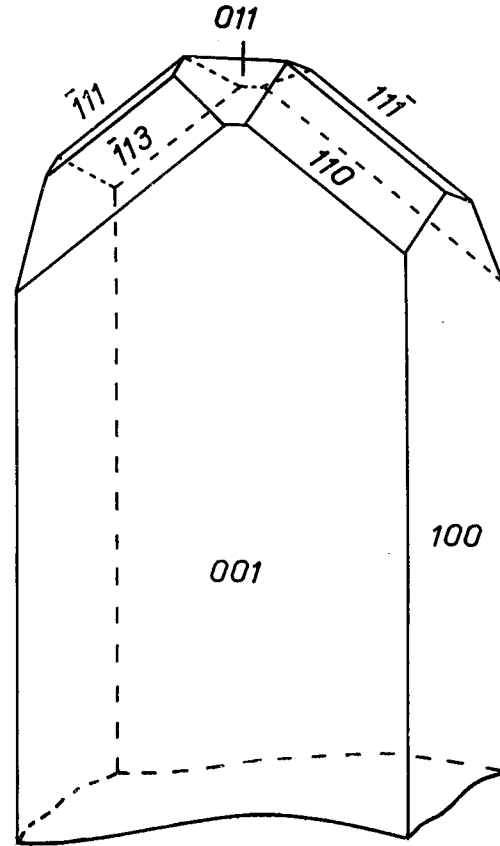


FIG. 1. — Cristal de vanuralite.

TABLEAU I.

Coordonnées des formes de la vanuralite et de la méta-vanuralite.

VANURALITE			MÉTA-VANURALITE		
<i>h k l</i>	ρ	φ	<i>h k l</i>	ρ	φ
(1 0 0)	90°	0°	(1 0 0)	90°	0°
(0 0 1)	90°	76° 40'	(0 0 1)	90°	76° 55'
(1 1 0)	39° 30'	0°	(1 1 0)	39° 15'	18° 05'
(0 1 1)	20° 10'	76° 40'	(0 1 1)	28° 35'	76° 55'
(1 1 1)	45° 35'	20° 40'	(1 1 1)	47°	29° 25'
(1̄ 1 1)	39° 55'	155° 20'	(1̄ 1 1)	41° 25'	142° 50'
(1̄ 1 3)	51°	118° 15'	(1̄ 1 0)	42° 30'	196° 05'
			(1 1 2)	60° 10'	50° 35'
			(1̄ 1 2)	54° 30'	111° 30'
	$\alpha = 90^\circ$			$\alpha = 75^\circ 14'$	
	$\beta = 103^\circ 20'$			$\beta = 102^\circ 33'$	
	$\gamma = 90^\circ$			$\gamma = 89^\circ 39'$	

(1) La face (101) signalée par Branche *et al.* (1963) est en fait la face (100), les cristaux étant limités par le prisme primitif.

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES.

Les dimensions des différentes mailles ont été mesurées par la méthode du cristal tournant et par la méthode de Weissenberg. La valeur du paramètre c de la vanuralite a été obtenue par la mesure des distances d_{001} sur un diffractogramme de poudre. Les résultats sont donnés dans le tableau II où l'on peut remarquer que les valeurs des angles α , β , γ sont en bon accord avec celles obtenues à partir des mesures goniométriques.

(clivage parfait) par suite de la déshydratation et d'autre part par un glissement de ces plans suivant une direction parallèle à b : la symétrie devient triclinique.

Les diagrammes de poudre de la vanuralite et de la méta-vanuralite sont donnés dans le tableau III. Il n'a pas été possible d'obtenir des valeurs de d inférieures à 2 Å, les raies devenant floues, surtout dans le cas de la méta-vanuralite. De plus, comme nous le montrerons plus loin, la déshydratation de la vanuralite est réversible et dépend du degré d'humidité de l'atmosphère ambiante ; il est

TABLEAU II.

Paramètres de la vanuralite et de la métavanuralite.

	VANURALITE	MÉTA-VANURALITE	VANURALITE (Branche <i>et al.</i> , 1963)
a	$10,55 \pm 0,03$ Å	$10,46 \pm 0,03$ Å	$10,44$ Å
b	$8,44 \pm 0,03$	$8,44 \pm 0,03$	$8,56$
c	$24,52 \pm 0,05$	$10,43 \pm 0,03$	$20,35$
α	90°	$75^\circ 53' \pm 20'$	90°
β	$103^\circ \pm 20'$	$102^\circ 50' \pm 20'$	103°
γ	90°	$90^\circ \pm 20'$	90°
Groupe spatial	$A2_1/a$	$P\bar{1}$ ou $P1$	$A2_1/a$
V	2127 Å ³	868 Å ³	
Z	4	2	4

Les valeurs des paramètres a et b de la vanuralite et de la méta-vanuralite sont très proches de celles des paramètres de la curiënite $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($a = 10,40$ et $b = 8,45$ Å) et de la francevillite $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($a = 10,41$ et $b = 8,51$ Å) (F. Cesbron et N. Morin, 1968). Ces minéraux doivent donc posséder les mêmes feuillets $[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]^{2n-}$, parallèles au clivage parfait, que la carnotite $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$ ($a = 10,47$ et $b = 8,41$ Å, P. B. Barton, 1958) dont la structure a été étudiée par D. E. Appleman et H. T. Evans (1965).

Le passage de la maille monoclinique à la maille triclinique s'explique facilement si l'on constate que les valeurs de a , b , β et γ sont pratiquement identiques pour les deux espèces ; la figure 2 montre les nœuds des deux réseaux dans le plan yOz : la direction $[011]$ de la vanuralite (qui possède un réseau à bases centrées) devient la direction $[001]$ de la méta-vanuralite. Ceci s'obtient d'une part par la diminution de la distance entre les plans

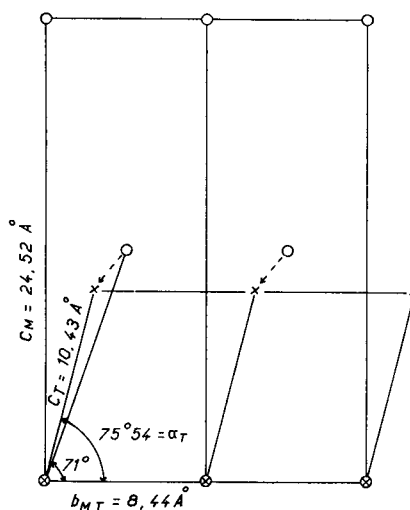


FIG. 2. — Passage de la maille monoclinique (o) de la vanuralite à la maille triclinique de la méta-vanuralite (x). b_M , c_M : paramètres de la maille monoclinique ; b_T , c_T : paramètres de la maille triclinique.

TABLEAU III.

Diagrammes de poudre de la vanuralite et de la méta-vanuralite de Mounana.

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

VANURALITE				MÉTA-VANURALITE				MÉTA-VANURALITE (Branche <i>et al.</i> , 1963)	
$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I
11,98	FFF	0 0 2	11,95	9,92	FFF	0 0 1	9,846	9,96	90
6,53	mf	1 1 $\bar{1}$	6,534	8,15	fff	0 1 0	8,172	5,00	80
		0 1 1	6,523	6,52	f	1 1 0	6,556	3,326	30
6,12	fff	1 1 1	6,076	6,29	f	$\bar{1}$ 1 1	6,257	2,679	25
5,98	FF	0 0 4	5,973	5,62	ff	0 1 $\bar{1}$	5,634	2,490	18
5,42	fff	1 1 $\bar{3}$	5,441	5,10	mF	2 0 0	5,086	2,001	8
5,14	mF	2 0 0	5,140	5,02	mf	2 0 $\bar{1}$	5,011	1,919	8
4,405	ff	2 1 $\bar{1}$	4,473	4,972	mf	0 0 2	4,923	1,662	5
4,230	fff	0 2 0	4,220	4,630	fff	1 $\bar{1}$ 1	4,607	1,600	4
		2 1 $\bar{3}$	4,201	4,438	ffd	2 1 0	4,433	1,424	2
3,975	Fd	0 0 6	3,982	4,174	FF	0 2 1	4,160		
		0 2 2	3,979	4,086	F	0 2 0	4,086		
3,453	fff	0 2 4	3,447			1 0 2	4,080		
3,423	fff	1 2 $\bar{1}$	3,404	3,642	mf	0 2 2	3,621		
3,267	mf	2 2 $\bar{2}$	3,267	3,566	fff	$\bar{1}$ 2 2	3,545		
		2 2 0	3,262	3,482	f	2 $\bar{1}$ 1	3,491		
3,231	F	3 1 $\bar{1}$	3,237			0 2 $\bar{1}$	3,478		
3,180	F	3 1 $\bar{3}$	3,186	3,300	mf	1 2 2	3,291		
3,063	mfd	3 1 1	3,065	3,276	mf	$\bar{2}$ 2 1	3,283		
		2 2 $\bar{1}$	3,052			0 0 3	3,282		
2,992	fff	2 1 $\bar{7}$	2,987			2 2 0	3,278		
		0 0 8	2,986	3,240	F	$\bar{3}$ 1 1	3,220		
2,925	f	1 2 $\bar{6}$	2,915	3,204	mF	2 1 2	3,195		
2,778	fff	0 3 1	2,794			2 0 2	3,191		
2,758	fff	3 1 3	2,758	3,155	FF	2 2 1	3,161		
2,725	ff	2 2 $\bar{6}$	2,721			3 1 $\bar{1}$	3,152		
		1 3 $\bar{1}$	2,714	3,073	F	3 $\bar{1}$ 0	3,070		
2,697	fff	3 2 $\bar{2}$	2,698			2 2 $\bar{1}$	3,062		
2,200	d	4 0 $\bar{8}$	2,200	3,003	f	3 0 1	3,001		
		4 2 $\bar{1}$	2,202			1 1 3	2,999		
		4 2 0	2,195	2,950	mf	$\bar{1}$ 2 3	2,950		
2,175	d	3 3 $\bar{3}$	2,178			0 2 3	2,943		
		0 3 $\bar{7}$	2,171			3 1 1	2,941		
2,092	f	4 2 $\bar{6}$	2,100	2,840	d	1 2 $\bar{2}$	2,842		
		3 3 $\bar{5}$	2,095			3 1 $\bar{2}$	2,839		
				2,719	d	0 3 0	2,724		
						2 1 $\bar{3}$	2,722		
						$\bar{1}$ 3 1	2,715		
						2 $\bar{2}$ 1	2,712		
				2,661	mf	1 3 0	2,670		
						2 2 $\bar{2}$	2,664		
				2,478	fff	4 1 $\bar{1}$	2,482		
						0 3 $\bar{1}$	2,471		

FF : 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.

donc fréquent d'observer la présence des deux phases, avec prédominance de l'une ou de l'autre, sur les diagrammes de poudre (raies intenses à 11,98 et 9,92 Å en particulier).

La vanuralite présente une macle, assez rare il est vrai, par pseudo-symétrie. Le plan d'accroissement est le plan (001) et la rangée pratiquement perpendiculaire à ce plan est la rangée [102] : cette dernière fait un angle de 0° 42' avec la normale au plan (001).

COMPOSITION CHIMIQUE.

Une nouvelle analyse chimique, dont les résultats sont donnés dans le tableau IV en même temps que ceux publiés par G. Branche

soit $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ alors que celle donnée par G. Branche *et al.* (1963) correspond à $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Dans le paragraphe suivant nous montrerons que si cette dernière formule est celle de la méta-vanuralite, la première correspond en fait à une vanuralite ayant déjà subi un début de déshydratation.

Quelques essais de synthèse ont été réalisés mais ils n'ont pas donné de résultats positifs jusqu'ici :

— de la carnotite a été traitée par une solution suffisamment concentrée de nitrate d'aluminium maintenue à 100° C durant six jours ; à pH 3 le diagramme de poudre a révélé que la carnotite n'était pas transformée tandis qu'à pH 6 la structure de la carnotite com-

TABLEAU IV.

Analyses chimiques de la vanuralite et de la méta-vanuralite.

	1	2	3	4	5
	VANURALITE		MÉTA-VANURALITE (Branche <i>et al.</i> , 1963)		
	%		%	%	%
UO ₃	59,03	2,11	59,63	56,52	59,71
V ₂ O ₅	17,74	1	18,61	17,97	19,00
Al ₂ O ₃	5,95	0,51	5,30	5,04	5,32
H ₂ O.....	18,40	10,48	16,20	20,47	15,97
Total.....	100,22		99,74	100,00	100,00

1. Vanuralite ayant subi un début de déshydratation. Analyste : H. Vachey.

2. Rapports moléculaires pour l'analyse précédente.

3. Méta-vanuralite. Analyste : R. Pouget, *in* Branche *et al.*, 1963.

4. Composition théorique pour $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

5. Composition théorique pour $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

et al. (1963), a été effectuée par la méthode suivante (analyste : H. Vachey) :

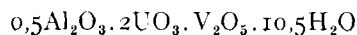
Al : extraction de l'oxinate d'aluminium par le chloroforme, le vanadium et l'uranium étant complexés, puis dosage par colorimétrie.

V : dosage colorimétrique par l'eau oxygénée.

U : dosage colorimétrique par le dibenzoylméthane.

H₂O : dosage par la méthode de Penfield.

Cette analyse conduit à la composition :



mençait à être détruite sans apparition des raies de la vanuralite ;

— une solution de nitrate d'uranium, de nitrate d'aluminium et d'anhydride vanadique en proportions stœchiométriques maintenue en tube scellé à 180° C et à pH 2 a bien fourni un précipité, mais différent de la vanuralite.

COMPORTEMENT THERMIQUE.

a. Analyses thermogravimétriques.

Ayant observé que la vanuralite se déshydratait et se réhydratait facilement, nous avons

étudié la déshydratation isotherme à 20° C en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. Cette méthode a déjà été employée avec succès par J. Beintema (1938) pour étudier la déshydratation de l'autunite et par Stern *et al.* (1956) dans le cas de la tyuyamunite. Elle consiste à mesurer les variations de poids d'un échantillon placé dans une enceinte maintenue à température constante, la pression de vapeur d'eau étant obtenue avec des mélanges de titre connu d'eau et d'acide sulfurique. Cette méthode est couramment employée par les chimistes mais il semble qu'elle le soit trop peu en minéralogie où les minéraux d'altération très hydratés et dont la déshydratation est souvent mal connue sont pourtant assez nombreux. Son principal inconvénient est cependant sa longueur d'exécution, l'équilibre n'étant parfois atteint qu'au bout de deux ou trois semaines.

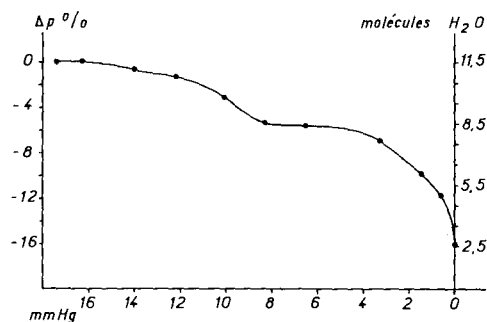
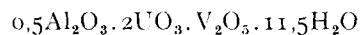
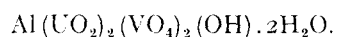


Fig. 3. — Déshydratation isotherme à 20° C de la vanuralite en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

La figure 3 représente la courbe de déshydratation isotherme de la vanuralite. Pour une atmosphère saturée en vapeur d'eau à 20° C (pression partielle égale à 17,4 mm de mercure) la composition de la vanuralite est :



soit $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. La composition $\text{Al}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ correspondant à la méta-vanuralite est obtenue pour un domaine de pression compris entre 8,3 et 5 mm_{Hg}, ce qui correspond à une atmosphère dont le degré d'humidité relative varie de 47 à 28 %. A partir de 5 mm_{Hg} la déshydratation reprend et l'on arrive, pour 0 mm_{Hg} (déshydratation sur P_2O_5), à la composition :



Cette dernière est obtenue sur la courbe de la

figure 4, représentant cette fois la déshydratation de la méta-vanuralite en fonction de la température, au point où la pente de la courbe varie brusquement (environ 170° C).

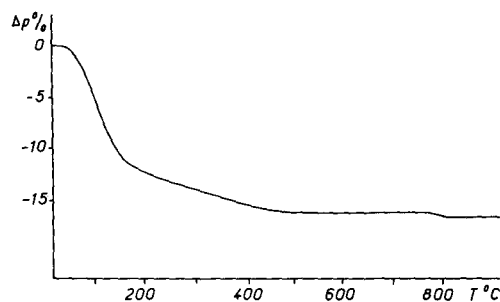


Fig. 4. — Courbe thermogravimétrique de la méta-vanuralite. Prise de 300 mg, vitesse de chauffe de 150° C/h.

b. Analyses thermiques différentielles.

Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareillage du type Mazières (Bureau de Liaison) sur des prises de 6 mg avec une vitesse de chauffe de 600° C/h. Les différentes courbes obtenues sont données sur la figure 5 :

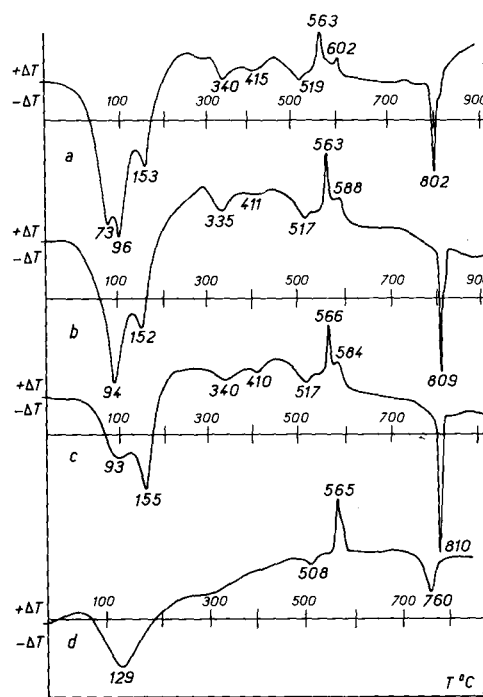
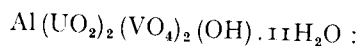


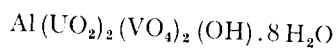
Fig. 5. — Courbes d'analyse thermique différentielle : a) vanuralite, b) méta-vanuralite, c) méta-vanuralite en voie de déshydratation, d) méta-vanuralite déshydratée sous atmosphère d'azote. Prises de 6 mg, vitesse de chauffe de 600° C/h.

Figure 5 a. — A. T. D. de :



on observe différents pics endothermiques dus à la déshydratation, puis deux pics exothermiques à 563 et 602° C qui doivent correspondre à une recristallisation de la phase anhydre. Le pic endothermique à 810° C marque non seulement un départ d'oxygène conformément à la réaction $3\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + 1/2\text{O}_2$ (perte de poids vers 775° C sur la figure 4) comme l'ont fait déjà remarquer G. Branche *et al.* (1963), mais aussi à la fusion du composé anhydre.

Figure 5 b. — A. T. D. de :



(méta-vanuralite) : le premier pic, propre à la vanuralite, a entièrement disparu ; il correspondait donc à la perte de $3\text{H}_2\text{O}$.

Figure 5 c. — A. T. D. d'une méta-vanuralite en voie de déshydratation.

Figure 5 d. — A. T. D. d'une méta-vanuralite maintenue préalablement quatre jours dans une atmosphère d'azote débarassé des traces de vapeur d'eau par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré. Le nombre de molécules d'eau restantes doit être compris ici entre 4,5 et 2,5. Sous atmosphère d'azote le départ d'oxygène a lieu vers 760° C tandis que la fusion n'a plus lieu, le produit final restant pulvérulent.

BIBLIOGRAPHIE

- APPLEMAN, D. E. et EVANS, H. T. (1965). — *Amer. Mineralogist*, 50, 825-842.
- BARTON, P. B. (1958). — *Amer. Mineralogist*, 43, 799-817.
- BEINTEMA, J. (1938). — *Rec. travaux chim. Pays-Bas*, 57, 155-157.
- BRANCHE, G., BARIAND, P., CHANTRET, F., POUGET, R., RIMSKY, A. (1963). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 256, 5374-5376.
- CESBRON, F. et MORIN, N. (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 453-459.
- STERN, T., STIEFF, L., GIRHARD, M., MEYROWITZ, R. (1956). — *Amer. Mineralogist*, 41, 187-201.
- TERPSTRA, P. et COLD, L. W. (1961). — *Crystallography*, Londres, Longmans, p. 249.