

L'urancalcarite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nouveau minéral de Shinkolobwe, Shaba, Zaïre

par MICHEL DELIENS* et PAUL PIRET**

* Département de Géologie et de Minéralogie, Musée royal de l'Afrique centrale, B 1980 Tervuren, Belgique.

** Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université, B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

Résumé. — L'urancalcarite se présente en touffes de cristaux aciculaires jaune vif. Optiquement biaxe négative, $2V_{\text{calc.}} = 66^\circ$, $N_g = 1,736$, $N_m = 1,712$ et $N_p = 1,660$. Système orthorhombique, groupe spatial *Pbnm* ou *Pbn2₁*, $a = 15,42(3)$, $b = 16,08(4)$, $c = 6,970(6)$ Å, $Z = 4$, $D_{\text{calc.}} = 4,10$, $D_{\text{mes.}} \sim 4,03$. Raies principales du diagramme de poudre [$d(\text{Å}), I, hkl$] : 8,06 (10) (020), 4,02 (8) (040 et 311), 3,488 (7) (002), 3,193 (5) (022), 2,101 (5) (313 et 370), 2,829 (4) (501). Analyse chimique à la microsonde électronique : UO_3 78,68, CaO 4,36, CO_2 (par chromatographie) 4,93 et H_2O (par thermogravimétrie) 10,61 %, total 98,58 %. Formule : $\text{CaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. L'urancalcarite provient du gisement uranifère de Shinkolobwe (Shaba méridional, Zaïre). Associations : uraninite, uranophane, wyartite, masuyite. Le nom rappelle la composition.

Mots-clés : nouveau minéral, uranyle, carbonate, Shinkolobwe, Zaïre.

Urancalcarite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, new mineral from Shinkolobwe, Shaba, Zaire.

Abstract. — Urancalcarite occurs as bright yellow acicular crystals forming radiating aggregates. Optically biaxial negative, $2V_{\text{calc.}} = 66^\circ$, $\gamma = 1.736$, $\beta = 1.712$ and $\alpha = 1.660$. Orthorhombic, space group *Pbnm* or *Pbn2₁*, $a = 15.42(3)$; $b = 16.08(4)$, $c = 6.970(6)$ Å, $Z = 4$, $D_{\text{calc.}} = 4.10 \text{ Mg/m}^3$, $D_{\text{meas.}} \sim 4.03 \text{ Mg/m}^3$. Strongest lines in the X-ray powder pattern [$d(\text{Å}), I, hkl$] : 8.06 (10) (020), 4.02 (8) (040 and 311), 3.488 (7) (002), 3.193 (5) (022), 2.101 (5) (313 and 370), 2.829 (4) (501). Analysis with electron microprobe gave : UO_3 78.68, CaO 4.36, CO_2 (by chromatography) 4.93 and H_2O (by thermogravimetry) 10.61 %, total 98.58 %. Formula : $\text{CaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Urancalcarite occurs at Shinkolobwe uranium deposit (Southern Shaba, Zaire). Associated minerals : uraninite, uranophane, wyartite and masuyite. The name from the composition.

Key words : new mineral, uranyl, carbonate, Shinkolobwe, Zaire.

INTRODUCTION

Cinq carbonates d'uranyle avaient été jusqu'à présent découverts dans la zone d'oxydation du gisement uranifère de Shinkolobwe (Shaba méridional, Zaïre), qui constitue par ailleurs la localité type pour quatre d'entre eux. Le cinquième, la rutherfordine, dont la description originale est plus ancienne (Marckwald, 1906), a été découvert dans le gîte de Morogoro en Tanzanie. Il s'agit, par ordre chronologique, de la sharpite, $6\text{UO}_3 \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Mélou, 1938), de la rutherfordine, $\text{UO}_2 \cdot \text{CO}_3$ (Vaes, 1947), de la wyartite, $3\text{CaO} \cdot \text{UO}_2 \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 12-14\text{H}_2\text{O}$ (Guillemin et Protas, 1959), de la bijvoetite, $(\text{TR})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ et de la lepersonnite, $\text{CaO} \cdot (\text{TR})_2\text{O}_3 \cdot 24\text{UO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 8\text{CO}_2 \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ (Deliens et Piret, 1982). L'urancalcarite, dont la description fait l'objet du présent article, représente une sixième espèce qui n'a encore été reconnue que sur un seul échantillon, étroitement associée à la wyartite.

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE ET ASSOCIATIONS

L'échantillon type renfermant l'urancalcarite est constitué d'uraninite à éclat métallique gris d'acier, soit massive, soit en cristaux cubiques centimétriques. Une des faces de l'échantillon est concave et recouverte d'épais encroûtements jaunes et orangés, correspondant à un fragment de paroi d'une géode. Le contact entre l'uraninite primaire et les minéraux secondaires vivement colorés se fait par l'intermédiaire d'une zone à pechblende bréchique et concrétionnée, partiellement épigénisée par de l'uranophane et des oxydes hydratés d'uranium et de plomb proches de la masuyite. La zone externe de certains cubes d'uraninite est également épigénisée par de l'uranophane microcristalline jaune pâle. La croûte superficielle est principalement constituée de structures circulaires atteignant un demi-centimètre de diamètre et composées de cristaux de wyartite allongés jaunes à disposition fibro-

diée, en voie d'altération en épi-ianthinite (faciès aciculaire de la schoepite, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Cette wyartite est saupoudrée de fins grains trapus et arrondis de couleur jaune pâle, dont le diamètre est inférieur à 0,1 mm ; l'analyse qualitative montre qu'il s'agit d'un carbonate d'uranium, de calcium et de magnésium, dont le spectre de diffraction ne figure pas au fichier du JCPDS : [$d(\text{Å})(I)$] 12,72 (4), 8,23 (10), 7,50 (10), 4,39 (3), 3,90 (4), 3,52 (3), 3,308 (5), 2,912 (2), 2,714 (1), 2,522 (1), 2,199 (1), 2,122 (1), 2,008 (2), 1,947 (2), 1,861 (1). Les cristaux de ce minéral indéterminé peuvent être localement jointifs et masquer la wyartite sous-jacente.

L'urancalcarite recouvre les structures circulaires de wyartite ou est directement posée sur de l'uraninite massive ou sur l'uranophane de substitution. Un ensemble d'agrégats d'urancalcarite repose sur un enduit noir à reflets irisés d'oxydes de fer ou de cobalt.

MORPHOLOGIE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'urancalcarite se présente en touffes ou en agrégats de cristaux aciculaires d'un jaune très vif pouvant atteindre 3 à 4 mm de diamètre (Figure 1). Les fibres très minces sont allongées suivant [001] et aplaties selon (100). Les formes $\{100\}$ et $\{010\}$ ont été également observées. Les prismes aciculaires sont terminés par (001) et, plus rarement, par deux faces faisant un angle obtus (Figure 2). La couleur est jaune très vif ; le minéral est transparent avec un éclat vitreux ; l'ensemble des fibres offre un aspect velouté. Il n'existe pas de clivage. La densité est sensiblement égale à celle de la solution de Clérici (4,03) ; calculée, elle vaut 4,10. La dureté est comprise entre 2 et 3. L'urancalcarite n'est pas fluorescente aux UV de courtes et de grandes longueurs d'onde.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Le minéral est biaxe négatif, $2V$ calculé = $66,6^\circ$. La minceur des fibres ne permet pas l'obtention de figures d'axe se prêtant à la mesure de l'angle des axes optiques : la section est inférieure à 0,01 mm pour une longueur moyenne



FIG. 1. — Touffe de cristaux aciculaires d'urancalcarite (Photographie au microscope électronique à balayage).

Tuft of acicular crystals of urancalcarite (Scanning electron microscope photograph).

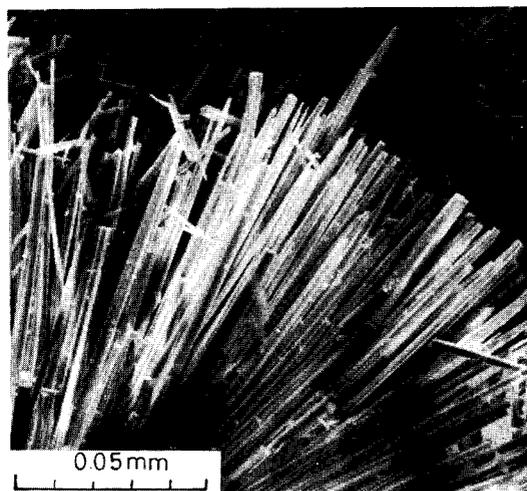


FIG. 2. — Ensemble de cristaux aciculaires à disposition fibroradiée d'urancalcarite (Photographie au microscope électronique à balayage).

Urancalcarite : mass of acicular crystals forming radiating aggregates (Scanning electron microscope photograph).

de 0,2 mm. L'extinction est droite et l'allongement positif par rapport à l'axe des fibres. Les indices, mesurés à la lumière jaune du sodium, valent respectivement : N_g (jaune vif) = 1,736(2), N_m (jaune vif) = 1,712(2) et N_p (jaune très pâle) = 1,660(3). Orientation optique : $X = a$, $Y = b$ et $Z = c$ (dans l'allongement).

COMPOSITION CHIMIQUE

Cinq fibres d'urancalcarite ont été analysées au Centre d'Analyse par Microsonde électronique pour les Sciences de la Terre de l'Université de Louvain (Appareil Camebax de Cameca ; analyste : J. Wautier). On a utilisé comme étalons l'uranium métallique et la wollastonite pour le calcium. Les corrections habituelles ont été effectuées au moyen d'un programme de type ZAF dans lequel le pourcentage d'oxygène est calculé par différence à 100 % et réévalué à chaque itération. Les variations des pourcentages sont dues à l'étroitesse des fibres qui ne se prêtent pas à un polissage d'excellente qualité. Le CO_2 a été déterminé par chromatographie en phase gazeuse ; le total $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ a été mesuré par thermogravimétrie (Appareil Stone et balance Cahn). La perte de poids à 450 °C est de 15,54 % (poids de départ 0,98 mg) représentant 4,93 % de CO_2 et 10,61 % d' H_2O par différence. Les résultats de l'analyse sont rassemblés au tableau I. La formule suivante a pu être déduite :

	1	2	3	4	5	6	7	8
UO ₃	76,9	75,1	83,3	80,3	77,8	78,68	2,93	80,5
CaO	4,6	3,8	4,9	4,5	4,0	4,36	0,83	5,3
CO ₂						4,93	1,19	4,1
H ₂ O						10,61	6,27	10,1
						98,58		100,1

TABLEAU I. — *Urancalcarite : analyse chimique à la microsonde électronique*. 1 à 5 : pourcentages expérimentaux. 6 : pourcentages moyens ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ par ATG, CO_2 par chromatographie en phase gazeuse). 7 : proportions moléculaires pour 12 oxygènes dans la partie anhydre. 8 : composition théorique de $\text{CaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Urancalcarite : electron microprobe chemical analysis. 1 to 5 : experimental percentages. 6 : average percentages ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ by TGA, CO_2 by gas chromatography). 7 : molecular ratio for 12 oxygens in the anhydrous part. 8 : theoretical composition for $\text{CaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



ou exprimé autrement :



L'urancalcarite se dissout instantanément à froid dans l'acide chlorhydrique avec une très forte effervescence.

DIFFRACTION DES RAYONS X

Les clichés de monocristaux montrent que la symétrie de l'urancalcarite est orthorhombique. Les conditions de présence des réflexions sont pour $Ok\ell$: $k = 2n$ et pour $h0\ell$: $h + \ell = 2n$. Le groupe spatial est donc $Pbnm$ (62) ou $Pbn2_1$ (33). Les paramètres de la maille ont été déterminés grâce aux clichés de rotation autour de c et de Weissenberg $hk0$ et affinés par moindres carrés à partir des raies du diagramme de poudre. Les résultats sont les suivants : $a = 15,42(3)$, $b = 16,08(4)$, $c = 6,970(6)$ Å, $V = 1,728$ Å³, $Z = 4[\text{CaO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Densité calculée : 4,10.

Le diagramme de poudre est donné au tableau II. Les indices hkl ont été attribués en se basant sur les intensités des réflexions estimées sur des clichés de monocristaux (films de Weissenberg $hk0$ à $hk3$ et de précession $Ok\ell$ et $h0\ell$). Le diagramme de poudre ne présente pas d'analogie

hkl	d _{calc}	d _{obs}	I _{vis}	hkl	d _{calc}	d _{obs}	I _{vis}
020	8,04	8,06	100	332	2,540	2,536	10
210	6,95	7,00	30	621	2,310	2,309	5
101	6,35	6,35	15	352	2,147	2,141	5
211	4,92	4,93	20	313	2,099	2,101	50
230	4,40	4,44	15	370	2,097		
040	4,02	4,02	80	470	1,973	1,973	15
311	4,01			740	1,932	1,929	10
231	3,721	3,717	10	503	1,856	1,859	15
002	3,485	3,488	70	722	1,814	1,816	15
331	3,275	3,278	25	372	1,797	1,791	5
022	3,198	3,193	50	661	1,793		
122	3,131	3,126	10	004	1,743	1,745	10
501	2,820	2,829	40	024	1,703	1,701	20
350	2,726	2,718	10	204	1,700		
521	2,661	2,660	10	623	1,685	1,684	20

TABLEAU II. — *Diagramme de poudre de l'urancalcarite*. Chambre Debye-Scherrer de 114,6 mm ; radiation Cu K α , filtre de nickel. Distances réticulaires en Å, intensités estimées visuellement.

X-ray powder pattern of urancalcarite. 114.6 mm Debye-Scherrer camera, radiation Cu K α , filter Ni, $d(hkl)$ in Å, visually estimated intensities.

avec ceux d'autres carbonates d'uranyle, mise à part la réflexion la plus intense ($d = 8,06 \text{ \AA}$, $I = 100$) qui se retrouve dans le diagramme de poudre de la joliotite, $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 8,09 \text{ \AA}$, $I = 100$) (Walenta, 1976).

13.995. La description (19/0) et le nom (19/0) du minéral ont été approuvés par la commission des nouveaux minéraux de l'IMA en septembre 1983.

NOMENCLATURE ET CONSERVATION

Le nom du minéral rappelle la composition chimique.

L'échantillon holotype, fourni par Monsieur B. Van Mol, est conservé dans la collection minéralogique du Musée royal de l'Afrique centrale à Tervuren et enregistré sous le n° RGM

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur gratitude à M. B. Van Mol qui leur a fourni l'échantillon de Shinkolobwe renfermant l'urancalcrite.

Reçu le 13 octobre 1983
Accepté le 12 décembre 1983

RÉFÉRENCES

- DELIENS, M. et PIRET, P. (1982). — Bijvoetite et lepersonnite, carbonates hydratés d'uranyle et de terres rares de Shinkolobwe, Zaïre. *Canadian Mineral.*, 20, 231-238.
- GUILLEMIN, C. et PROTAS, J. (1959). — Ianthinite et wyartite. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 80-86.
- MARCKWALD, W. (1906). — Über Uranerze aus Deutsch-Ostafrika. *Zentralbl. Miner.*, 761.
- MELON, J. (1938). — La sharpite, nouveau carbonate d'uranyle du Congo belge. *Bull. Inst. roy. col. belge*, 9, 333-336.
- VAES, J.F. (1947). — Six nouveaux minéraux d'urane provenant de Shinkolobwe, Katanga. *Ann. Soc. géol. Belgique*, 70, 212-225.
- WALENTA, K. (1976). — Widenmannit und Joliotit, zwei neue Uranylkarbonatmineralien aus dem Schwarzwald. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, 56, 167-185.