

Une nouvelle espèce minérale : la marthozite. Uranyl-sélénite de cuivre hydraté

PAR FABIEN CESBRON,

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

R. OOSTERBOSCH,

Union minière du Haut-Katanga-Kolwezi,

ET ROLAND PIERROT,

Centre scientifique et technique du B. R. G. M., Orléans.

Résumé. — La marthozite, trouvée dans la zone d'oxydation du gisement cupro-cobaltifère de Musonoï au Katanga, est orthorhombique, groupe spatial $Pnma$ ou $Pn2_1a$, avec $a = 16,40$, $b = 17,20$ et $c = 6,98$ Å. Les raies principales du diagramme de poudre sont : 8,65 mF (020) ; 8,23 FFF (200) ; 4,44 mF (031) ; 3,50 F (002) ; 3,42 mF (102) ; 3,22 FF (022) ; 3,09 FFF (051) ; 3,02 F (431, 222) ; 2,900 FF (251).

L'analyse chimique donne : SeO_2 : 23,7 ; UO_3 : 60,5 ; CuO : 4,3 ; H_2O : 10,7 ; total : 99,2. Elle conduit à la formule $\text{Cu}(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})_2 10\text{H}_2\text{O}$ avec $Z = 3$ pour une densité égale à 4,4. Cette formule est assez peu satisfaisante, la symétrie nécessitant un nombre pair d'atomes de Cu dans la maille. Au lieu de $\text{Cu}_3(\text{UO}_2)_{12}(\text{SeO}_3)_{12}(\text{OH})_6 30\text{H}_2\text{O}$, le contenu de la maille pourrait s'écrire : $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)_{12}(\text{SeO}_3)_{12}(\text{OH})_8 28\text{H}_2\text{O}$, les rapports moléculaires théoriques étant satisfaisants, excepté pour Cu.

La marthozite se déshydrate à la température ordinaire pour donner une phase « méta » orthorhombique avec $a = 15,80$, $b = 17,20$ et $c = 6,98$ Å. Par chauffage à 70° C on obtient une phase monoclinique maclée. Les cristaux vert jaunâtre, sont aplatis suivant (100) ; les formes dominantes étant (100), (011), (010) et (230). Le clivage (100) est parfait et (010) imparfait. Biaxe négatif avec $2V = 39^\circ$.

Le nom est donné en l'honneur de A. Marthoz.

Abstract. — Marthozite occurs in the oxidation zone of the Cu-Co deposit at Musonoï, Katanga. Crystals are orthorhombic, space group $Pnma$ or $Pn2_1a$, with $a = 16.40$, $b = 17.20$ and $c = 6.98$ Å. The strongest lines of the X-ray powder diagram are : 8.65 ms (020) ; 8.23 vvs (200) ; 4.44 ms (031) ; 3.50 s (002) ; 3.42 ms (102) ; 3.22 vs (022) ; 3.09 vvs (051) ; 3.02 s (431,222) ; 2.900 vs (251).

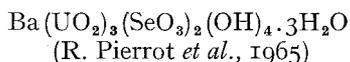
Analysis gave : SeO_2 : 23.7 ; UO_3 : 60.5 ; CuO : 4.3 ; H_2O : 10.7 ; sum : 99.2 %. These correspond to the formula $\text{Cu}(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})_2 10\text{H}_2\text{O}$ with $Z = 3$ and $d = 4.4$ gcm³. This formula is however unsatisfactory, because the symmetry requires an even number of the Cu atoms in the unit cell. In the place of $\text{Cu}_3(\text{UO}_2)_{12}(\text{SeO}_3)_{12}(\text{OH})_6 30\text{H}_2\text{O}$ the content of unit cell would be $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)_{12}(\text{SeO}_3)_{12}(\text{OH})_8 28\text{H}_2\text{O}$.

Marthozite dehydrates at room temperature to a « meta » phase orthorhombic with $a = 15.80$, $b = 17.20$ and $c = 6.98$ Å. After heating at 70° C a twinned monoclinic phase is found at room temperature.

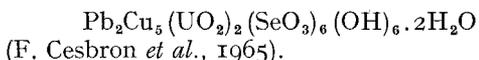
Crystals, yellow-green, are flattened on (100) and dominant forms are (100), (011), (010) and (230). Cleavages (100) is perfect and (010) imperfect. Marthozite is optically biaxial negative with $2V = 39^\circ$.

INTRODUCTION.

La marthozite, nouvel uranyl-sélénite de cuivre hydraté, a été trouvée dans la zone d'oxydation du gisement cupro-cobaltifère de Musonoi (Katanga) qui a déjà fourni un certain nombre de nouveaux minéraux de sélénium, en particulier la guilleminite :



et la demesmaekerite :



Ce minéral est nommé en l'honneur de A. Marthoz, ancien Directeur général de l'Union minière du Haut-Katanga († 1962). Cette espèce a été approuvée par la *Commission française de nomenclature* puis soumise à la *Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux* de l'I. M. A. qui l'a approuvée par 16 voix contre 1 (vote du 30 juin 1968; n° 16 de la liste 1968). Nous tenons à remercier la Direction générale de l'Union minière du Haut Katanga d'avoir bien voulu autoriser la publication de cette étude.

MORPHOLOGIE.

La marthozite se présente en cristaux orthorhombiques millimétriques dont la couleur varie du vert jaunâtre au brun verdâtre : dans ce dernier cas on note la présence d'inclusions insolubles après attaque par HNO_3 1/1 froid. Les cristaux sont aplatis suivant (100), cette



FIG. 1. — Géode de cristaux de marthozite (× 10).

face étant striée parallèlement à la direction [001], et limités généralement par les faces (011) et (010) (fig. 1). Les cristaux suffisamment bien formés pour être mesurés à l'aide d'un goniomètre à deux cercles sont très rares : la figure 2 représente l'un de ceux-ci dont l'aspect dissymétrique est dû à l'absence des faces (010) et (011). Les réflexions étant le plus souvent médiocres, les valeurs des coordonnées ρ et φ des pôles des faces ne sont données dans le tableau I qu'à un demi-degré près.

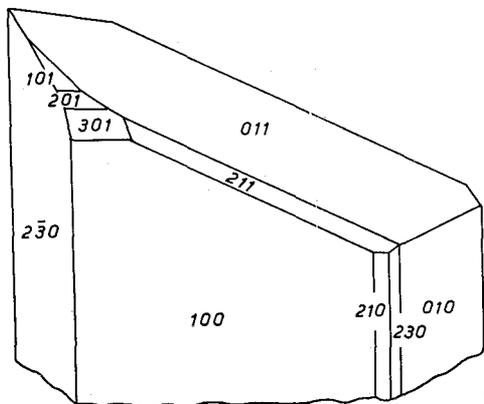


FIG. 2. — Morphologie du cristal de marthozite étudié à l'aide du goniomètre à deux cercles.

TABLEAU I.

Coordonnées des formes de la marthozite.

<i>h k l</i>	ρ	φ	<i>h k l</i>	ρ	φ
010	90°	0°	211	43° 30'	64° 30'
100	90°	90°	101	23°	90°
230	90°	35°	201	40° 30'	90°
210	90°	64° 30'	301	52°	90°

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

La marthozite est orthorhombique ; ses paramètres mesurés par la méthode du cristal tournant sont :

$$a = 16,40 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad V = 1969 \text{ \AA}^3$$

$$b = 17,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$c = 6,98 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

Une étude à l'aide d'une chambre de Weissenberg suivant ces trois directions a révélé des

extinctions systématiques caractéristiques des groupes de symétrie $Pnma$ ou $Pn2_1a$; le dernier de ces groupes pourrait être retenu, la morphologie des cristaux semblant montrer une hémiedrie pyramidale dont l'axe binaire serait dirigé suivant $[010]$.

La marthozite commençant à se déshydrater à la température ambiante, on observe sur les clichés de Weissenberg deux systèmes de taches de diffraction, l'un dû à la phase la plus hydratée, l'autre dû à une phase « méta » et dont les taches sont d'autant plus intenses que la déshydratation est avancée. Cette dernière est légère et n'affecte généralement que la partie superficielle des cristaux : seul le paramètre a semble affecté (il y aurait peut-être un faible accrois-

sement de c). Le minéral reste orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 15,80 \pm 0,08 \text{ \AA} \\ b &= 17,20 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c &= 6,98 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les groupes de symétrie possibles semblent être $Pnmm$ ou $Pn2_1m$.

Enfin signalons qu'en accentuant la déshydratation (plusieurs heures à 70°C) on obtient une phase artificielle monoclinique et maclée dont les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 8,05 \pm 0,08 \text{ \AA} \\ b &= 7,06 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 16,90 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \beta = 102^\circ \pm 40'$$

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de la marthozite.

$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$
8,65	mF	0 2 0	8,60	3,04	ff	3 4 1	3,042
8,23	FFF	2 0 0	8,20	3,02	F	4 3 1	3,009
(7,93)		(2 0 0)	(7,90)			2 2 2	3,008
7,42	mf	2 1 0	7,40	2,950	fff	3 0 2	2,941
(7,20)		(2 1 0)	(7,18)	2,900	FF	2 5 1	2,888
6,48	mf	0 1 1	6,47	2,739	ff	6 0 0	2,733
(5,97)		(1 1 1)	(5,99)			4 4 1	2,731
(5,05)		(3 1 0)	(5,04)	2,710	ff	0 4 2	2,710
(4,62)		(2 3 0)	(4,64)			2 6 0	2,706
4,44	mF	0 3 1	4,43	2,664	ff	1 4 2	2,673
4,30	ff	0 4 0	4,30			4 0 2	2,657
4,12	mf	4 0 0	4,10	2,641	ff	5 3 1	2,636
4,00	mf	4 1 0	3,988			4 5 0	2,635
(3,96)		(4 0 0)	(3,950)	2,530	fff	2 6 1	2,523
3,92	mf	2 3 1	3,898	2,477	mf		
(3,85)		(2 3 1)	(3,864)	2,236	f		
3,71	fff	4 2 0	3,701	2,200	ff		
3,54	mF	4 0 1	3,535	2,16	f		
3,50	F	0 0 2	3,490	2,14	f		
3,42	mF	1 0 2	3,414	2,09	f		
3,35	f	1 1 2	3,348	2,04	ff		
		2 4 1	3,343	1,935	mF		
(3,27)		(4 3 0)	(3,253)	1,922	mF		
3,22	FF	0 2 2	3,234	1,884	f		
		2 0 2	3,211	1,870	ff		
3,18	fff	2 5 0	3,172	1,838	ff		
3,09	FFF	0 5 1	3,086	1,825	f		

Méthode Seemann-Bohlin par transmission ; monochromateur à double courbure, chambre de 180 mm de circonférence, radiation $K\alpha$ du cuivre.

Légende des intensités. FF : très très forte ; F : forte ; mF : moyenne forte ; mf : moyenne faible ; f : faible ; ff : très faible ; fff : très très faible.

Les valeurs de d entre parenthèses correspondent aux distances entre plans de la phase « méta ».

La position relative des mailles de la phase « méta » et de la phase monoclinique est donnée figure 3. La macle se fait par pseudo-symétrie suivant (100).

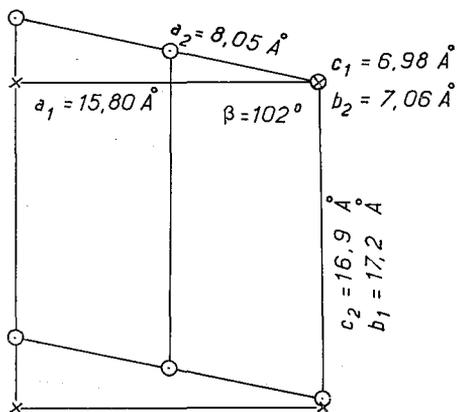


FIG. 3. — Relations entre la maille orthorhombique de la métamarthozite et la maille de la phase chauffée à 70° C .

Le diagramme de poudre a été obtenu par la méthode Seemann-Bohlin mais les cristaux étant déshydratés superficiellement, on voit donc apparaître un certain nombre de raies supplémentaires dues à cette phase « méta » : les intensités relatives de ces raies ne sont pas données dans le tableau, elles sont en effet variables avec l'importance de cette altération ; la raie d_{200} à $7,93 \text{ \AA}$ peut cependant être très intense.

Il ne nous a pas été possible d'obtenir un cliché de poudre de « métamarthozite » pure, les deux phases n'étant pas séparables. Il semble d'ailleurs que la phase méta ne soit pas unique, un cliché de Weissenberg obtenu sur un cristal beaucoup plus altéré ayant montré une nouvelle série de taches de diffraction correspondant à une nouvelle diminution de la distance entre les plans (100). Des clichés de poudre de ces différentes phases ne pourront évidemment être obtenus que lorsque leurs domaines de stabilité seront bien établis.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES.

Ce sélénite possède deux clivages, l'un parfait suivant (100), l'autre imparfait suivant (010) ; on remarquera en outre qu'ici le plus grand paramètre n'est pas perpendiculaire au clivage parfait. La densité mesurée par la méthode hydrostatique est égale à $4,4 \text{ g/cm}^3$.

Les cristaux sont généralement opaques à cause de la déshydratation superficielle, nous avons cependant pu mesurer les indices sur des cristaux fraîchement clivés ; le pléochroïsme est très net :

n_g (suivant c), jaune brun = $1,795-1,800$
 n_m (suivant b), jaune verdâtre = $1,780-1,785$
 n_p (suivant a) = non mesuré.

Ce minéral est biaxe négatif, le plan des axes optiques étant (010) ; mesuré en lumière monochromatique, la valeur de l'angle $2V$ est la suivante :

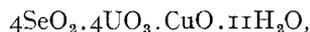
37° raie rouge du Cd (6438 \AA)
 39° raie jaune du Na (5893 \AA)
 42° raie violette du Hg (4358 \AA).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'analyse chimique a été effectuée en utilisant la méthode analytique suivante :

Dosage du sélénium : dissolution du minéral dans HCl dilué au demi et précipitation sous forme élémentaire par SO_2 . Filtration, lavages par l'eau, l'alcool et l'éther, séchage à 50° C et pesée. Dosage du cuivre : par électrolyse en milieu nitrique après élimination de SO_2 . Dosage de l'uranium : par polarographie en milieu chlorhydrique. Dosage de l'eau : par la micro-méthode de Penfield.

Les résultats analytiques, consignés dans le tableau III conduisent à la formule :



soit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})_2 10\text{H}_2\text{O}$. Cette formule n'est cependant pas totalement satisfaisante. En effet le contenu de la maille est $3[\text{Cu}(\text{UO}_2)_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})_2 10\text{H}_2\text{O}]$ avec $d_x = 4,7$ ($d_{\text{mes.}} = 4,4$) or les deux groupes de symétrie possibles sont incompatibles avec la présence de 3Cu dans la maille, les plans de symétrie avec translation impliquant la présence d'un nombre pair d'atomes de cuivre.

Les vérifications faites concernant la teneur en cuivre n'ont pas modifié sensiblement la teneur fournie par les deux analyses mentionnées dans le tableau III. Les recherches concernant les possibilités d'erreur analytique n'ont pas, non plus, conduit à des solutions satisfaisantes.

Pour satisfaire aux conditions requises par les groupes de symétrie, il faudrait envisager

TABLEAU III.

Analyses de la marthozite.

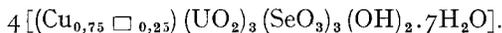
	I	2	3	4
	%	%		%
SeO ₂	23,2 ± 0,5	23,7	3,95	23,79
UO ₃	55,9 ± 4	60,5	3,91	61,34
CuO.....	4,3 ± 0,5	4,3	1	4,26
H ₂ O.....	—	10,7	10,95	10,61
		99,2		100,00

- 1) Analyse à la microsonde électronique : R. Giraud, Service Analyse, B. R. G. M., Orléans.
- 2) Analyse sur 60 mg : J. Fritsche, Service Analyse B. R. G. M., Orléans.
- 3) Rapports moléculaires de l'analyse 2.
- 4) Composition théorique pour 4SeO₂.4UO₃.CuO.11H₂O.

un atome de cuivre supplémentaire par maille, la formule s'écrivant alors :

$4[\text{Cu}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$; les rapports théoriques pour cette formule seraient : SeO₂ : 23,53 ; UO₃ : 60,66 ; CuO : 5,62 ; H₂O : 10,18, rapports très semblables à ceux trouvés expérimentalement, sauf pour la teneur en cuivre.

On peut également envisager une structure lacunaire avec un léger déficit en cuivre et dont la formule serait :



Les différents essais réalisés n'ont pas permis de lever le doute concernant la formule réelle de la marthozite ; la détermination de la structure, actuellement en cours au Laboratoire de minéralogie de la Faculté des sciences de Nancy, permettra de lever l'incertitude sur le nombre d'atomes de cuivre.

ANALYSE THERMIQUE.

L'analyse thermogravimétrique de la marthozite est représentée par la figure 4. On peut noter une assez bonne correspondance avec les résultats de l'analyse chimique en ce qui concerne la déshydratation (10,5 % de perte) ; quant au départ de SeO₃, il débute immédiatement après le départ d'eau. On peut constater également que cette déshydratation est assez complexe : la phase « méta » observée à l'aide

des rayons X est vraisemblablement représentée par la première inflexion de la courbe (3,05 % de perte), la phase monoclinique qui représente une désorganisation beaucoup plus importante de la structure se plaçant peut-être au niveau

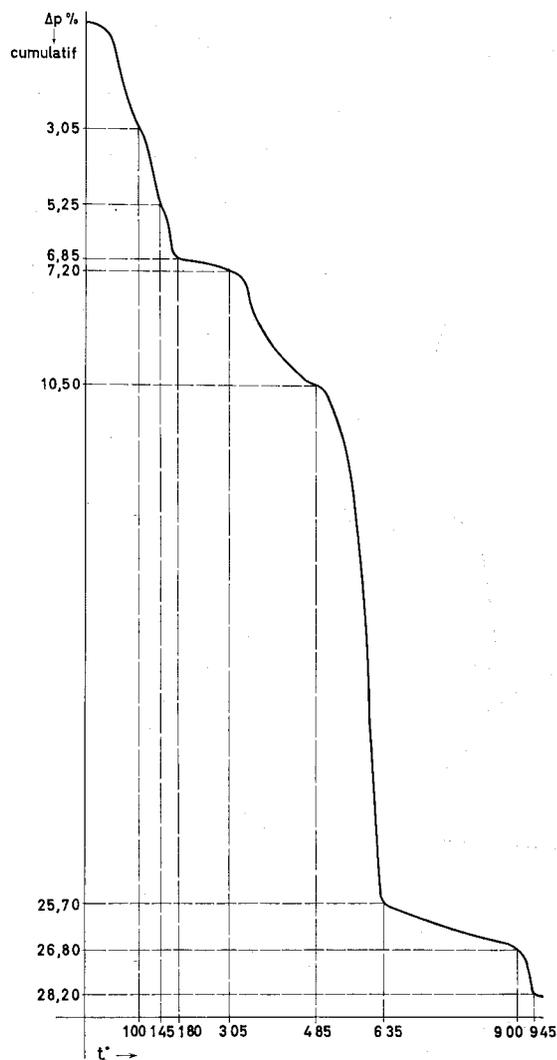


FIG. 4. — Courbe thermogravimétrique de la marthozite.

du premier palier (6,85 % de perte). Nous ne possédons malheureusement pas assez de produit pour pouvoir étudier systématiquement les différentes étapes de cette déshydratation.

Notons aussi que l'analyse ayant été faite sur des cristaux légèrement altérés en surface, la marthozite est peut-être un peu plus hydratée que ne l'indique la formule.

GISEMENT ET ASSOCIATIONS.

Le gisement cupro-cobaltifère de Musonoï est situé dans les formations dolomitiques de la base de la Série des Mines (groupe du Katanga). Le sélénium se trouve sous forme de digénite sélénifère (Oosterbosch *et al.* 1964) et l'uranium a été surtout observé sous forme de produits d'oxydation superficielle.

La marthozite est le troisième minéral nouveau décrit dans ce gisement (avec la guilleminite et la demesmaeckerite) où l'on rencontre également : kasolite, cuprosklodowskite, uranotile, malachite, chalcomérite etc. On a pu également déterminer tout récemment la sengiélite, vanadate de cuivre et d'uranium.

COMPARAISON

AVEC LES AUTRES ESPÈCES MINÉRALES.

La guilleminite et la demesmaeckerite ont été les deux premiers sélénites d'uranium décrits ; la marthozite, tant par son diagramme de poudre que par sa composition chimique se distingue donc nettement de ces deux sélénites ainsi que de tous les autres minéraux connus à ce jour.

CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS TYPES.

Les échantillons ayant servi à la présente étude sont conservés dans la collection du Laboratoire de minéralogie et de cristallographie de la Sorbonne, ainsi que dans celle de l'École nationale supérieure des mines de Paris.

Manuscrit reçu le 21 juin 1967.

BIBLIOGRAPHIE

- CESBRON, F., BACHET, B. et OOSTERBOSCH, R. (1965). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 422.
- OOSTERBOSCH, R., PICOT, P. et PIERROT, R. (1964). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 87, 613.
- PIERROT, R., TOUSSAINT, J. et VERBEEK, T. (1965). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 132.
- SINDEEVA, N. D. (1964). — *Mineralogy and types of deposits of selenium and tellurium*. Londres, Interscience Publisher.
- VLASOV, K. A. (1966). — *Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits*. Londres, Oldbourne Press.