

ETUDE COMPARATIVE DES CALCURMOLITES DE RABEJAC (LODEVE, HERAULT, FRANCE) ET DE L'UNION SOVIETIQUE¹

par

Michel DELIENS²

(3 tableaux et 1 planche)

RESUME.- La calcurmolite fait partie des minéraux secondaires de la zone d'oxydation du gîte uranifère de Rabejac. La pechblende exploitée est localisée dans des failles qui recoupent des grès et des pélites saxoniens du bassin permien de Lodève (Hérault, France). La calcurmolite se présente en sphérules jaune vif atteignant 1/2 mm de diamètre. Elle est associée à de l'uranophane et à des globules rouge brique d'umohoïte 14A. Optiquement biaxe (-) avec $\alpha = 1.760$, $\beta = 1.820$ et $\gamma = 1.860$. Les raies principales du spectre de poudre sont: ($d_{\text{obs.}}$, I) 7.66(100), 3.159(80), 3.562(40), 3.817(30) et 4.14(20). Analyse chimique à la microsonde électronique: UO_3 65.48, MoO_3 21.62, CaO 3.20, H_2O (par chromatographie) 9.59 %, total 99.89 %. Formule idéale: $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Le minéral est comparé au matériel type décrit en Union soviétique, à d'autres occurrences russes et à la tengchongite de Chine.

MOTS-CLES.- calcurmolite, molybdate, uranium, redéfinition, Rabejac, Lodève, France.

ABSTRACT.- Calcurmolite belongs to the secondary minerals of the oxidation zone of the Rabejac uranium deposit. Pitchblende is worked along faults that cut Saxonian sandstones and pelites of the Permian basin of Lodève (Hérault, France). Calcurmolite occurs as bright yellow spherules with a maximum diameter of 1/2 mm. It is mainly associated with uranophane and brick red nodules of umohoïte 14A. Optically biaxial (-) with $\alpha = 1.760$, $\beta = 1.820$ and $\gamma = 1.860$. The strongest lines in the X-ray powder pattern are ($d_{\text{obs.}}$, I) 7.66(100), 3.159(80), 3.562(40), 3.817(30) and 4.14(20). A chemical analysis with electron microprobe gave: UO_3 65.48, MoO_3 21.62, CaO 3.20, H_2O (by gas chromatography) 9.59 %, total 99.89 %. Ideal formula: $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Calcurmolite is compared with type material described in the USSR, with other Russian occurrences and with tengchongite from China.

KEY-WORDS.- calcurmolite, molybdate, uranium, redefinition, Rabejac, Lodève, France.

INTRODUCTION

Le minéral connu sous le nom de calcurmolite constitue davantage un ensemble de composés ayant en commun la présence de calcium, de molybdène et d'uranium, qu'une espèce rigoureusement définie par une formule chimique unique et par des propriétés physiques et cristallographiques égales. L'espèce, découverte en URSS en 1958, a été décrite en plusieurs stades s'échelonnant jusqu'en 1963, peut-être à partir de matériel différent du matériel original. Celui-ci, tout comme les occurrences postérieures

en URSS, n'est pas localisé géographiquement et aucune mention n'est faite par les auteurs successifs quant aux lieux de conservation des échantillons types, ce qui rend aléatoire toute étude comparative rigoureuse.

La découverte récente d'un molybdate d'uranium et de calcium dans le gîte de Rabejac, situé dans le bassin permien de Lodève (Hérault), a

1. Manuscrit révisé, reçu en octobre 1991.

2. Section de Minéralogie et de Pétrographie, Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, 29 rue Vautier, B-1040 Bruxelles, Belgique.

permis une meilleure définition d'un minéral qui répond à la définition chimique de la calcurmolite mais dont certaines propriétés physiques et le diagramme de poudre diffèrent de ceux de la calcurmolite originale et des autres références russes.

1.- LES MOLYBDATES D'URANIUM ET DE CALCIUM DECOUVERTS EN URSS

La première mention dans la littérature d'un molybdate d'uranium et de calcium se rapporte à un minéral sans nom décrit par Rudnitskaya en 1958. L'espèce se présente en cristaux prismatiques allongés formant des agrégats radiés qui atteignent 1,5 mm de diamètre. La couleur est jaune vif, avec une teinte miel. Les cristaux présentent une vive fluorescence jaune verdâtre aux UV. Optiquement (+) avec les deux indices supérieurs ou égaux à 1.758, n_g est jaune vif et n_p presque incolore. La composition chimique, après déduction d'uranophane sous forme d'impureté, est la suivante: CaO 3.91, MoO₃ 27.20, UO₃ 58,65 et H₂O 10.21 %, ce qui correspond à la formule Ca(UO₂)₃(MoO₄)₃(OH)₂·8 H₂O. Le minéral est associé à des filons hydrothermaux d'uranium accompagné de molybdène, en association avec de la pechblende, de l'uranophane et des gummites. La localité d'origine n'est pas mentionnée par l'auteur.

Le molybdate de calcium et d'uranium est cité sous le nom de calcurmolite par Povarennykh (1962) dans une traduction russe des «Mineralogische Tabellen» de H. Strunz. En 1963, Federov reprend l'étude de la calcurmolite et précise quelques propriétés. Il fournit également une nouvelle analyse chimique effectuée par Potrovs-kaya. Le minéral est signalé cette fois comme étant biaxe négatif, avec X (incolore) = 1.770, Y (jaune pâle) = 1.816-1.827 et Z (jaune vif) = 1.858-1.863. La composition est la suivante : CaO 3.30, MoO₃ 23.83, UO₃ 47.73, SiO₂ 6.18, Al₂O₃ + Fe₂O₃ 2.76 et H₂O 12.90 %, ce qui correspond, après déduction des impuretés, à la formule: Ca(UO₂)₃(MoO₄)₃(OH)₂·11 H₂O. Federov (1963) décrit une association minérale plus complète comprenant uranophane, uranospinite, halloysite, betpakdalite, jarosite et ferrimolybdate.

Skvortsova *et al.* (1969) comparent la calcurmolite à une série d'uranomolybdates de calcium et de sodium provenant de la zone d'oxydation de gisements non précisés d'uranium et de molybdène. Les données chimiques prêtent particulièrement à confusion. Tout en se référant au minéral de Rudnitskaya (1958), les auteurs mentionnent la formule Ca(UO₂)₃(MoO₄)₂(OH)₃·7H₂O (équilibre des charges erroné) pour la calcurmolite au

lieu de Ca(UO₂)₃(MoO₄)₃(OH)₂·8H₂O. En outre, les formules des uranomolybdates de Ca-Na, qu'ils ont analysés, sont généralement erronées, ce qui rend caduque la classification proposée pour le groupe.

On trouvera au Tableau 1 l'ensemble des analyses chimiques des uranomolybdates de calcium (calcurmolite) et de calcium et de sodium (minéraux sans nom) signalés à ce jour. Les formules chimiques dérivées sont mentionnées avec, entre crochets, les formules proposées par Skvortsova *et al.* (1969). Ces derniers auteurs proposent une division des uranomolybdates en trois groupes distincts:

- un groupe A, de composition (Ca_{0.9}Na_{0.1})(UO₂)₄(MoO₄)₄(OH)₂·14H₂O;
- un groupe B allant de (Ca_{0.4}Na_{0.6})(UO₂)₄(MoO₄)₄(OH)₂·10-13H₂O à Na₂(UO₂)₅(MoO₄)₅(OH)₂·8H₂O et
- un groupe C de composition Na(UO₂)₄(MoO₄)₄(OH)₂·12H₂O.

On remarquera que la formule du groupe A et la première formule du groupe B ne sont pas équilibrées. Skvortsova *et al.* signalent que le remplacement de Ca par Na ne provoque pas de changement majeur dans la structure. En examinant les diagrammes de poudre, ils observent des analogies dans les valeurs de d entre le groupe B et la calcurmolite, tandis que les groupes A et C sont distincts et différents entre eux. Les minéraux du

Tableau 1.- Composition chimique des calcurmolites et des molybdates d'uranium, de calcium et de sodium.

	1	2	3	4	5	6	7	8
UO ₃	58,65	47,73	54,59	59,64	61,54	64,34	60,13	65,48
MoO ₃	27,20	23,83	28,06	27,89	16,00	12,43	20,68	21,62
CaO	3,91	3,30	2,61	0,46	3,20	3,75	1,68	3,20
Na ₂ O			0,30	2,33	0,62	0,47	1,29	
SiO ₂		6,18	0,21	1,13	5,20	6,93	3,53	
Al ₂ O ₃			0,05				0,16	
Fe ₂ O ₃		2,76						
K ₂ O			0,10	0,37		0,19	0,80	
As ₂ O ₅					0,32		0,30	
H ₂ O	10,21	12,90	13,52	7,59	12,44	11,27	11,37	10,21
Total	99,97	96,70	99,62	99,61	99,32	99,98	99,94	99,97

1. Ca_{1,06}(UO₂)_{3,11}(MoO₄)_{2,89}(OH)₂·7,6 H₂O (Rudnitskaya, 1958)
2. Ca_{1,06}(UO₂)₃(MoO₃)_{2,98}(OH)₂·10,88H₂O (Federov, 1963)
3. (Ca_{0,96}Na_{0,20})_{1,16}(UO₂)_{3,95}(MoO₄)_{4,03}(OH)₂·14,5H₂O (Skvortsova *et al.*, 1969)
[(Ca_{0,95}Na_{0,19})_{1,14}(UO₂)_{3,99}(MoO₄)_{4,02}(OH)₂·14,5H₂O]
4. (Na_{1,86}Ca_{0,20})_{2,06}(UO₂)_{5,16}(MoO₄)_{4,80}(OH)₂·9,4H₂O (ibid., éch.2)
[Na_{1,95}(UO₂)_{4,98}(MoO₄)_{5,03}(OH)₂·8,6H₂O]
5. (Ca_{1,58}Na_{0,55})_{2,13}(UO₂)_{5,97}(MoO₄)_{3,08}(OH)₆·16H₂O (ibid., éch. 3)
[(Ca_{0,44}Na_{0,66})_{1,1}(UO₂)_{4,3}(MoO₄)_{3,7}(OH)₂·13,4H₂O]
6. (Ca_{0,86}Na_{0,20})_{1,06}(UO₂)_{2,9}(MoO₄)_{1,11}(OH)₆·5H₂O (ibid., éch. 4)
[(Ca_{0,38}Na_{0,62})₁(UO₂)_{4,52}(MoO₄)_{3,57}(OH)₂·10,6H₂O]
7. (Ca_{0,43}Na_{0,60})_{1,03}(UO₂)_{3,02}(MoO₄)_{2,07}(OH)₄·7,08H₂O (ibid., éch. 5)
[Na_{1,14}(UO₂)_{4,18}(MoO₄)_{3,96}(OH)₂·12H₂O]
8. Ca_{1,05}(UO₂)_{4,21}(MoO₄)_{2,76}(OH)₄·8H₂O (ce travail)

groupe C sont pseudo-orthorhombiques, groupe spatial $P2/c$, avec $a = 16.31$, $b = 25.45$, $c = 19.65 \text{ \AA}$ et $\beta = 90^\circ$.

2.- LA TENGCHONGITE, MOLYBDATE D'URANIUM ET DE CALCIUM CHINOIS

Un molybdate hydraté d'uranium et de calcium a été tout récemment décrit à Tengchong, dans la province chinoise de Yunnan (Zhangru *et al.*, 1986). Le minéral forme des grains tabulaires irréguliers avec un clivage $\{001\}$ parfait, une couleur jaunée et un éclat vitreux. La formule chimique, déduite de l'analyse à la microsonde électronique, est la suivante: $\text{CaO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. La tengchongite est orthorhombique, groupe spatial $A2_122$, avec $a = 15.62$, $b = 13.04$, $c = 17.72 \text{ \AA}$, $Z = 4$ et $d_{\text{calc.}} = 4.24$. Le spectre de diffraction des rayons X est nettement distinct de ceux des calcurnolites.

3.- LA CALCURNOLITE DE RABEJAC

Des molybdates d'uranium ont déjà été signalés à plusieurs reprises dans la zone d'oxydation des gîtes d'uranium du bassin permien de Lodève. Une description complète de la géologie et de la métallogénie de ce dernier a été fournie par Mathis *et al.*, 1990. Lors de l'exploitation des filons minéralisés recoupant les grès et les pélites du Saxonien du petit gisement de Rabejac, au cours des années 1989-1990, un échantillonnage plus complet de ces molybdates d'uranium a pu être constitué. Trois variétés d'umohoïte (molybdate d'uranium seul) et la calcurnolite y ont été identifiées. L'étude détaillée de la calcurnolite confirme l'ambiguïté de cette espèce minérale. Les analyses chimiques fournies par différents auteurs russes à partir du matériel d'Union soviétique (Rudnitskaya, 1958; Federov, 1963 et Skvortsova *et al.*, 1969) et les analyses de la calcurnolite de Rabejac n'ont en commun que la présence simultanée d'uranium, de calcium et de molybdène. Les pourcentages relatifs d'oxydes et les quantités d'eau varient, tandis que les radiogrammes de poudre ne présentent que peu d'analogie entre eux.

3.1.- MORPHOLOGIE ET ASSOCIATIONS

La calcurnolite se présente en sphérules régulières de couleur jaune vif. La surface apparaît lisse sous le binoculaire (Pl. 1 : 1) mais la structure en plaquettes est nettement visible au microscope électronique (Pl. 1 : 2). La dimension des sphérules est comprise entre 0.1 et 0.4 mm. L'éclat est mat

en surface et soyeux dans les sections. La dureté Mohs est comprise entre 2 et 3. Les sphérules sont soit isolées, soit associées sous forme de croûtes botryoidales. Elles reposent directement sur la roche ou sur un enduit microcristallin blanc riche en gypse. L'association la plus fréquente comprend de l'uranophane β , de même présentation que la calcurnolite, mais dont les nodules jaunes ont une surface duveteuse traduisant la structure fibroradiée, et de l'umohoïte rouge carmin à brique, également sous forme de nodules de beaucoup plus petites dimensions (inférieures à 0.1 mm).

3.2.- PROPRIETES OPTIQUES

Sous le microscope, la calcurnolite de Rabejac se présente en fines lamelles étirées formant des agrégats. Les plages équidimensionnelles sont plus rares. Les individus allongés présentent un faible pléochroïsme jaune citron à jaune moins vif, tandis que les tablettes isolées sont jaune citron à jaune très pâle. Les indices de réfraction, mesurés en lumière blanche, valent respectivement: $\alpha = 1.760(3)$ jaune pâle, $\beta = 1.820(5)$ jaune moyen et $\gamma = 1.860(5)$ jaune citron. $2V$ n'a pu être mesuré à cause de la dimension trop réduite des cristaux. $2V$ (-) calculé = 76° . Ces valeurs correspondent assez bien à celles données par Federov (1963) pour une calcurnolite russe, soit $\alpha = 1.77$, $\beta = 1.816$ à 1.827 et $\gamma = 1.858$ à 1.863 .

3.3.- DIAGRAMMES DE POUDRE

Le spectre de diffraction X de la calcurnolite de Rabejac est donné au Tableau 2 et comparé aux valeurs mentionnées par Rudnitskaya (1958) et Federov (1963) pour les calcurnolites russes. L'indexation n'a pu être réalisée à cause de l'absence de monocristaux. Les trois diagrammes du Tableau 2 ne présentent que peu d'analogie entre eux.

3.4.- COMPOSITION CHIMIQUE

La calcurnolite de Rabejac a été analysée qualitativement à la microsonde du Laboratoire de Géochimie de l'Université libre de Bruxelles (appareil Jéol; analyste; J. Jedwab). Seuls le calcium, l'uranium et le molybdène ont été décelés. L'analyse chimique quantitative a été réalisée au Centre d'analyse par microsonde pour les sciences de la terre de l'Université catholique de Louvain (appareil Camebax; analyste : J. Wautier), avec comme standards, UO_2 synthétique (U), une wulfénite (Mo) et une wollastonite (Ca). Les pourcentages expérimentaux figurant au Tableau 3 résultent de la moyenne de 10 analyses sur 3 plages différentes. L'eau a été mesurée par chromatographie gazeuse (appareil C.H.N.; ana-

Tableau 2.- Spectres de diffraction X des calcurmolites.
1. Rudnitskaya (1958); Federov (1963); 3. Ce travail (Chambre Debye-Scherrer de 114,6 mm, radiation $\text{CuK}\alpha$).

1		2		3	
$d_{\text{obs.}}$	I	$d_{\text{obs.}}$	I	$d_{\text{obs.}}$	I
				9.12	15
8.33	50	8.28	70		
7.80	100	7.60	100	7.66	100
4.29	30	4.13	10	4.14	20
3.89	60	3.90	60	4.00	3
				3.867	30
				3.746	5
3.56	30			3.562	40
				3.473	8
		3.41	40	3.345	20
3.21	80	3.27	60	3.261	10
		3.10	60	3.159	80
2.90	30				
				2.858	10
2.68	30	2.72	30	2.743	15
		2.62	10	2.641	10
				2.500	10
2.43	30	2.42	20		
2.24	20			2.194	5
		2.15	10	2.130	5
1.99	50	2.04	10		
		1.958	30	1.956	20
1.855	40	1.807	30	1.810	20
		1.800	20		
		1.787	10		
		1.649	60	1.755	5
1.603	20	1.607	30	1.613	3
		1.588	10	1.590	5
1.5712	20	1.555	40	1.550	5

Tableau 3.- Composition chimique de la calcurmolite de Rabejac

1. Pourcentages expérimentaux moyens; 2. Millimolécules; 3. Nombre de cations pour 22 oxygènes dans la partie anhydre; 4. Pourcentages théoriques pour la formulé: $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{MoO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

	1	2	3	4
UO_3	65,48	0,2289	4,21	63,14
MoO_3	21,62	0,1502	2,76	23,82
CaO	3,20	0,0571	1,05	3,10
H_2O	9,59	0,5323	9,80	9,94
Total	99,89			100,00

lyste : P. Van Ransbeke) sur deux prises de 1.85 et 3.41 mg. La formule expérimentale correspond à $(\text{CaO})_{1.05}(\text{MoO}_3)_{2.76}(\text{UO}_3)_{4.21} \cdot 9.80 \text{H}_2\text{O}$, soit idéalement: $\text{CaO}(\text{MoO}_3)_3(\text{UO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou encore $\text{Ca}(\text{MoO}_4)_3(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Les données analytiques de la calcurmolite de Rabejac sont comparées aux différentes valeurs de la littérature pour les molybdates d'uranium et de calcium et d'uranium, de calcium et de sodium. Le Tableau 1 rassemble également les formules chimiques correspondant aux différentes valeurs. Pour les analyses de Skvortsova *et al.*, 1969 (colonnes 3 à 7), deux formules sont proposées: la première, fournie par les auteurs russes ne correspondent pas nécessairement aux pourcentages expérimentaux ayant servi de base à l'expression; la seconde, figurée entre crochets, correspondant à notre propre calcul suivant les pourcentages d'oxydes de Skvortsova *et al.*, 1969.

CONCLUSION

La calcurmolite, définie en Union soviétique, a été étudiée en plusieurs étapes et par différents auteurs, à partir de matériel dont la localisation n'est pas signalée. Les données des auteurs russes sont divergentes, tant en ce qui concerne les propriétés physiques, optiques et radiocristallographiques, que la composition chimique. En outre, certaines formules proposées ne correspondent pas aux données analytiques ayant servi à les établir, tandis que l'équilibre des charges est fréquemment erroné.

La calcurmolite de Rabejac constitue un matériel fiable, convenant à une meilleure définition de cette espèce minérale.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma reconnaissance à Olivier Henriot et Francis Durand (COGEMA, Division minière de l'Hérault) qui m'ont guidé sur le terrain à Lodève. Je leur suis redevable, ainsi qu'à Alain Caubel (Millau) d'une part importante du matériel d'étude.

BIBLIOGRAPHIE

FEDEROV, O.V., 1963.- Second occurrence of calcium molybdate in the U.S.S.R. *Zapiski Vses. Mineralog. Obschch.*, 92: 464-465.

MATHIS, V., ROBERT, J.-P. & SAINT-MARTIN, J., 1990.- Géologie et métallogénie des gisements d'uranium du bassin permien de Lodève (sud du Massif central français). *Chron. rech. min.*, 499: 31-40.

POVARENYYKH, A.S., 1962.- Traduction russe des «Mineralogische Tabellen» de H. Strunz: 210, 234.

RUDNITSKAYA, L.S., 1958.- Calcium uranium molybdate, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{MoO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Proc. 2d Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, Genève, 2: 286.

SKVORTSOVA, K.V., KOPCHENOVA, E.V., SIDORENKO, G.A., KUZNETSOVA, N.N., DARA, A.D. & RYBAKOVA, L.I., 1969.- Calcium-sodium uranium molybdates. *Zapiski Vses. Mineralog. Obschch.*, 98: 679-688.

ZHANGRU, C., KEDING, L., FALAN, T., YI, Z. & XIOFA, G., 1986.- Tengchongite, a new mineral of hydrated calcium uranium molybdate. *Kexue Tongbao*, 31: 396-401.

PLANCHE 1

1. Quelques sphérules de calcurmolite de Rabejac associées à de petits globules d'umohoïte 14A (Collection A. Caubel, d'après un cliché en couleur de R. Vernet).
2. Calcurmolite de Rabejac. Photographies au microscope électronique à balayage montrant la superposition des plaquettes. (Echantillon R.C. 4015, photographies de J. Cillis). Echelle: une graduation = 0,1 mm.

