

## DESCRIPTION DE DEUX VARIETES NICKELIFERES D'UMOHOITE DE SHINKOLOBWE (Région du Shaba, Zaïre) (\*)

par

P. PIRET (\*\*) et M. DELIENS (\*\*\*)

**ABSTRACT.**— Two new varieties of umohoite from Shinkolobwe (Shaba, Zaïre) are presented and compared with a magnesian species (variety I) previously described. The variety II is orthorhombic with  $a = 6.37 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.51 \text{ \AA}$  and  $c = 33.28 \text{ \AA}$ . Space group:  $Pb^*m$ ,  $Pbm^*$  or  $Pnm^*$  (with  $*$  =  $2,2_1$  or  $m$ ). The variety III is monoclinic with  $a = 6.42 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.54 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.5 \text{ \AA}$  and  $\beta = 99,5^\circ$ ; space group  $P2_1$  or  $P2_1/m$ . Chemical analysis with electron microprobe gave respectively 0.7 % Ni and 0.3 % Ca for variety II and 1 % Ni for variety III.

**RESUME.**— Deux nouvelles variétés d'umohoïte provenant de Shinkolobwe (Shaba, Zaïre) sont décrites et comparées à une variété magnésienne étudiée précédemment (variété I). La variété II est orthorhombique, avec  $a = 6,37 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,51 \text{ \AA}$  et  $c = 33,28 \text{ \AA}$ . Les groupes spatiaux possibles sont :  $Pb^*m$ ,  $Pbm^*$  ou  $Pnm^*$  (avec  $*$  =  $2,2_1$  ou  $m$ ). La variété III est monoclinique avec  $a = 6,42 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,54 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,5 \text{ \AA}$  et  $\beta = 99,5^\circ$ . Le groupe spatial est  $P2_1$  ou  $P2_1/m$ . L'analyse à la microsonde électronique montre la présence de 0,7 % de Ni et 0,3 % de Ca dans la variété II et de 1 % de Ni dans la variété III.

### INTRODUCTION

L'un des auteurs (DELIENS, 1975) a décrit une association complexe de molybdates d'uranium provenant de Shinkolobwe (Région du Shaba, Zaïre), constituée d'UMOHOITE, d'IRIGINITE et d'un molybdate renfermant du calcium et du magnésium.

L'Umohoïte a été par la suite étudiée plus en détail (PIRET et DELIENS, 1976) et s'est avérée contenir 1 % de  $MgO$ ; ce minéral est repris sous le nom de *variété I (Mg)* dans la présente note.

Le molybdate de calcium et de magnésium avait été considéré initialement comme constitué de deux sortes de feuillettes (DELIENS, 1975). Grâce à des spectres de diffraction de monocristaux, il est démontré ci-dessous qu'il s'agit d'un mélange de deux variétés

d'umohoïte : la *variété I (Mg)* et une nouvelle variété contenant du nickel et du calcium, désignée sous le nom de *variété II (Ni, Ca)*.

En outre, une troisième variété, semblable à l'umohoïte décrite par COLEMAN et APPLEMAN (1957), mais renfermant du nickel a été découverte; elle est reprise ci-dessous sous le nom de *variété III (Ni)*.

### LA VARIETE II (Ni, Ca)

Le minéral se présente en tablettes aplaties à disposition fasciculée; la couleur varie du bleu-vert foncé au noir; l'éclat est gras. Les tablettes ont une longueur maximum de 2 mm.

### DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

#### Paramètres de la maille-unité

Les mesures ont été effectuées sur des films d'oscillation autour de  $a$  et  $b$ , de précession  $hk0$  et  $h0l$ , et de Weissenberg  $h0l$ ,  $0kl$  et  $2kl$ . Trois cristaux

(\*) Communication présentée et manuscrit déposé le 7 décembre 1976.

(\*\*) Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université. B - 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium.

(\*\*\*) Musée royal de l'Afrique centrale, B - 1980, Tervuren, Belgium.

différents ont été utilisés. Le plan réciproque  $hk0$  est celui que l'on retrouve pour toutes les variétés d'umohoïte, tant pour la position que pour les intensités des réflexions. La valeur de  $c$  mesurée sur les échantillons varie de 33,28 Å (spectre de poudre) à 33,81 Å. C'est la valeur de  $c$  déduite du spectre de poudre qui a été adoptée afin d'éviter les complications dues à la présentation de plusieurs séries de paramètres.

Les valeurs de  $a$  et  $b$  varient aussi légèrement d'un cristal à l'autre, ce qui explique la valeur élevée des (pseudo) écarts-types indiqués. Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

$$a = 6,37 (3) \text{ \AA} ; b = 7,51 (4) \text{ \AA} \text{ et } c = 33,28 (50) \text{ \AA}.$$

Le système cristallin est orthorhombique.

On retrouve sur la rangée  $00\ell$ , en position et en intensité relative, les réflexions de la variété *I* (Mg) dont le paramètre  $c = 28,4$  Å (PIRET et DELIENS, 1976). Des lamelles de cette variété sont donc imbriquées dans celles de la variété *II* (Ni, Ca). Par ailleurs, des traînées apparaissent le long de toutes les rangées parallèles à  $c^*$  ; il y a donc un désordre autour de l'axe  $c$  du cristal.

#### Groupe spatial

On relève des absences systématiques uniquement dans le plan  $0k\ell$ , mais à la fois pour  $k = 2n + 1$  et pour  $\ell = 2n + 1$  (et donc aussi pour  $k + \ell = 2n + 1$ ). Il y a donc un plan glissant perpendiculaire à  $a$ , mais le glissement peut se faire aussi parallèlement à  $b$ , à  $c$  ou à  $b + c$ . Les groupes spatiaux possibles répondent à la formule  $Pg^{**}$ , où  $g$  peut être  $b$ ,  $c$  ou  $n$  et où  $*$  signifie soit un axe binaire, soit un plan  $m$ . On peut donc avoir un des cinq groupes spatiaux suivants :

$$Pb2_1m = Pcm2_1 (N^{\circ} 26)$$

$$Pbm2 = Pcm2 (N^{\circ} 28)$$

$$Pbmm = Pmmm (N^{\circ} 51)$$

$$Pnm2_1 (N^{\circ} 31)$$

$$Pnmm (N^{\circ} 59)$$

Cela signifie qu'il existe, au moins pour les atomes lourds  $U$  et  $Mo$ , une relation supplémentaire entre les coordonnées  $y$  et  $z$ . Par exemple dans  $Pb2_1m$ , à chaque atome de coordonnées  $x, y, z$  correspond par symétrie un atome de même espèce de coordonnées  $-x, 1/2 + y, z$ , mais en outre, à cause d'une particularité de la structure, à chaque atome de coordonnées  $y, z$  correspond un atome de même espèce, de coordonnées très proches de  $y, 1/2 + z$  (et ceci quelles que soient les valeurs de  $x$ ). La périodicité de la projection de la structure sur  $(100)$  est donc 2 fois plus petite, non seulement suivant  $b$ , mais aussi suivant  $c$  et donc suivant  $b + c$ .

#### Diffraction par la poudre

Le spectre de poudre a été publié par DELIENS, 1975. Les résultats obtenus sur monocristaux permettent de l'interpréter. Un spectre supplémentaire de deux monocristaux au moyen de la caméra de Gandolfi s'est révélé quasi-identique au spectre de poudre. Ce dernier est mentionné au tableau I. Quatre raies proviennent de la variété *I* (Mg) (PIRET et DELIENS, 1976) :  $d(002) = 14,2$  Å,  $d(004) = 7,1$  Å,  $d(006) = 4,73$  Å et  $d(008) = 3,55$  Å, pour laquelle le paramètre  $c = 28,4$  Å.

TABLEAU 1 : Diagramme de poudre de la variété II (Ni, Ca) d'umohoïte

Caméra de 114,6 mm, radiation  $Cu K\alpha$ , filtre Ni.

$d(\text{\AA})_{\text{mes}}$	$I_{\text{vis}}$	$d(\text{\AA})_{\text{calc}}$	$hk\ell$
16,5	40	16,64	002
14,2	20	*	-
8,34	40	8,32	004
7,13	60	*	-
5,54	50	5,55	006
4,75	20	*	-
4,14	5	4,16	008
3,734	10	3,755	020
3,573	5	*	-
3,336	10	3,328	0.0.10
3,228	100	3,235	120
		3,220	121
3,173	100	3,176	122
		3,185	200
		3,171	201
3,033	50b	3,015	124
		3,062	203
2,914	5	2,932	210
		2,921	211
		2,910	125
2,831	20	2,835	213
2,777	20	2,773	0.0.12
2,546	10b	2,554	128
		2,544	1.0.12
2,312	5	2,324	131
		2,307	132
2,084	10	2,080	0.0.16
2,034	30	2,043	310
		2,039	311
		2,028	312

+ 6 raies jusqu'à  $d = 1,552$

\* = réflexions de la variété *I* (Mg) d'umohoïte (PIRET et DELIENS, 1976)

Ce diagramme de poudre présente certaines analogies avec celui publié par HAMILTON et KERR (1959) : les réflexions  $hk0$  sont semblables, comme dans toutes les variétés d'umohoïte; les réflexions  $00l$  ont des valeurs de  $d$  assez proches de celles dites de "mode 1" par ces auteurs, mais ont des intensités différentes ; les autres réflexions  $hkl$  ne correspondent pas. Il s'agit donc bien de deux variétés distinctes d'umohoïte. Le diagramme ne correspond pas non plus avec les deux spectres de poudre de l'umohoïte originale, publiés par KAMHI (1959).

n

### COMPOSITION CHIMIQUE

Malgré de multiples essais, il n'a pas été possible d'obtenir un échantillon se prêtant à l'analyse quantitative à la microsonde électronique. L'irrégularité de surface des tablettes excluant l'analyse directe sur échantillon, il a fallu enrober des tablettes isolées ; au cours des opérations de polissage, ces dernières se sont systématiquement disloquées en feuillets microscopiques.

Une analyse qualitative sur une lamelle noire luisante non polie a fourni un spectre enregistré très proche de celui de la variété I (Mg) d'umohoïte (PIRET et DELIENS, 1976), dans lequel néanmoins le magnésium est remplacé par du nickel et du calcium ; le pourcentage en poids de ces éléments a été évalué à 0,7 % de Ni et 0,3 % de Ca. Le magnésium décelé par spectrométrie de flamme dans le molybdate d'uranium, de calcium et de magnésium (DELIENS, 1975) est donc lié à la présence de feuillets de la variété I (Mg) d'umohoïte.

### LA VARIÉTÉ III (Ni)

Une nouvelle variété d'umohoïte a été identifiée dans le même échantillon de Shinkolobwe. Il s'agit de lamelles très fines et friables, de couleur jaune bronze à brun, à surface plus terne que celles des variétés d'umohoïte précédemment décrites.

### DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les mesures ont été effectuées sur trois cristaux. On a enregistré des spectres de poudre, de Gandolfi, d'oscillation autour de  $a$  et de  $b$ , de précession  $h0l$ ,  $h1l$  et  $hk0$ , et de Weissenberg  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $h0l$ ,  $h1l$  et  $h2l$ . Le système est monoclinique. Les paramètres valent :

$$a = 6,42 (2) \text{ \AA}, b = 7,54 (2) \text{ \AA}, c = 14,5 (3) \text{ \AA} \text{ et}$$

$$\beta = 99,5 (5)^\circ.$$

Le paramètre  $c$  et l'angle  $\beta$  varient d'un cristal à l'autre, ce qui explique le (pseudo) écart-type élevé. Les absences systématiques sont  $0k0$  pour  $k = 2n + 1$  et, de façon approchée,  $0kl$  pour  $k = 2n + 1$ . Le groupe spatial est donc  $P2_1$  ou  $P2_1/m$  et la périodicité selon  $b$  de la projection des atomes lourds (U et Mo) sur (100) vaut  $b/2$ . Ces résultats sont pratiquement les mêmes que ceux publiés par COLEMAN et APPLEMAN (1957), qui donnent les paramètres :

$$a = 6,38 (3) \text{ \AA}, b = 7,50 (3) \text{ \AA}, c = 14,30 (5) \text{ \AA} \text{ et}$$

$$\beta = 99^\circ 05' \pm 10' \text{ et}$$

les groupes spatiaux  $P2_1$  ou  $P2_1/m$ . Seule la couleur du minéral diffère, elle varie du vert foncé au bleu-noir. Les spectres de poudre et de Gandolfi sont également très proches du spectre de poudre publié par COLEMAN et APPLEMAN (1957). On n'y retrouve pas les 5 réflexions non indicées par ces auteurs. On ne trouve pas non plus trace de la présence d'une autre variété d'umohoïte. Le spectre de diffraction de la variété III (Ni) est mentionné au tableau II.

### COMPOSITION CHIMIQUE

Seule l'analyse semi-quantitative à la microsonde électronique a pu être réalisée pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le cas de la variété II (Ni, Ca). Le spectre enregistré est le même que celui obtenu pour la variété II (Ni, Ca), si ce n'est l'absence de calcium et la présence de nickel en quantité plus importante (estimé à environ 1 %).

### CONCLUSION

L'échantillon R.G.M. 6.442 de la collection minéralogique du Musée royal de l'Afrique centrale comporte au moins trois variétés d'umohoïte. Elles sont comparables aux umohoïtes décrites dans la littérature (Marysvale, Utah ; Lucky Mc Mine, Wyoming et Cameron, Arizona) par leur présentation en tablettes lamellaires friables ; les projections de structure sur (001) sont quasi-identiques tandis que les valeurs de  $c$  (perpendiculaire au clivage) sont variables d'une variété à l'autre et même, dans certaines limites, au sein d'une même variété.

-La variété I (Mg) (PIRET et DELIENS, 1976), de couleur vert foncé à noire, est orthorhombique ( $c = 28,4 \text{ \AA}$ ) ; elle renferme 0,65 % de magnésium.

-La variété II (Ni, Ca) se présentant en lamelles noires brillantes est également orthorhombique ( $c = 33,3 \text{ \AA}$ ) et contient 0,7 % de nickel et 0,3 % de calcium. Ces deux variétés peuvent être associées intimement, constituant des empilements lamellaires mixtes.

TABLEAU 2 : Diagramme de poudre de la variété III (Ni) d'umohoïte, comparé au spectre de COLEMAN et APPLEMAN (1957).

Caméra de 114,6 mm, radiation Cu K, filtre Ni.

Variété III (Ni) de Shinkolobwe		Umohoïte de Lucky Mc Mine, Wyoming (COLEMAN et APPLEMAN)		
$d(\text{Å})_{\text{obs}}$	I	hkl <sub>(*)</sub>	$d(\text{Å})_{\text{mes}}$	$I_{\text{vis}}$
14,1	25	001	14,10	25
7,15	100	002	7,31 <sup>b</sup>	100
			6,96	
6,33	25	100	6,31	9
5,48	20	101	5,44	20
5,15	10	102	5,11	2
		110	4,82	4
4,76	40	111	4,74	18
		111	4,41	1
4,40	3	112	4,23	2
4,23	3	013	3,96	1
-		020	3,74	4
3,77	20	004	3,54	9
3,56	20	022	3,32	3
3,33	10	120	3,22	50
3,23	80	113,201	3,18	25
3,18	60	121	3,10	12
3,10	10	202	3,06	3
3,05	70	114,122	3,03	18
2,980	10	201	2,98	12
-		023,211	2,93	3
-		104	2,88	2
		122,212	2,85	
2,850	40	203	2,83 <sup>b</sup>	18
		123,211	2,77	2
2,772	3	015	2,64	1
-		024	2,57	6
2,580	5	124	2,48	5
2,488	5	214	2,42	2
-		222	2,37	1
2,336	3	221,106,213	2,33	2
2,280	3	124	2,28	1
-			2,10	1
2,045	80		2,04	18
1,965	25		1,97	4
-			1,92	1
1,883	30		1,88	9
1,849	10		1,85	6
1,819	10		1,82	3
1,790	10		1,79	6
-			1,72	1
1,664	20		1,66	2
-			1,64	2
1,621	10		1,62	6

+ 5 réflexions jusqu'à  $d = 1,23$

(\*) Les paramètres a et c de COLEMAN et APPLEMAN ont été permutés.

-La variété III (Ni), de couleur jaune à brune, est monoclinique ( $c = 14,5 \text{ \AA}$ ) ; elle renferme environ 1 % de nickel.

L'étude cristallographique des umohoïtes de Shinkolobwe montre que les variations structurales observées dans cette espèce minérale sont non seulement liées au contenu en eau (cas des umohoïtes des Etats-Unis) mais également à la nature des cations étrangers présents dans le réseau.

## REFERENCES

- COLEMAN, R.G. et APPLEMAN, D.E. (1957) - Umohoïte from the Lucky Mc Mine, Wyoming. *Amer. Min.*, 42, 657-660.
- DELIENS, M. (1975) - Une association de molybdates d'uranium de Shinkolobwe (Région du Shaba, République du Zaïre). *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 98, 155-160.
- DELIENS, M. et PIRET, P. (1976) - Nouvelles données sur une umohoïte magnésienne de Shinkolobwe (Région du Shaba, Zaïre). *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 99, 205-209.
- HAMILTON, P.-K et KERR, P.F. (1959) - Umohoïte from Cameron. *Amer. Min.*, 44, 1248-1260.
- KAMHI, S.R. (1959) - An X-Ray study of umohoïte. *Amer. Min.* 44, 920-925.

