

**Contribution à l'étude de la minéralisation radioactive
de la pegmatite de Kobokobo
et
description d'une nouvelle espèce minérale radioactive
de la série phosphuranylite-renardite : la kivuïte,**

par L. VAN WAMBEKE,
Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire, Mol.

I. — INTRODUCTION.

La pegmatite de Kobokobo située au Kivu a déjà fait l'objet de plusieurs études minéralogiques. M. le Prof^r J. THOREAU et M. A. SAFIANNIKOFF [1] [2] ont décrit un grand nombre de phosphates ferromanganésifères et lithiques dont certaines espèces (lithiophilite, triphylite, huréaulite) sont nouvelles pour le Congo. MM. MELON et TOUSSAINT [3] ont mentionné en même temps que nous [4] [5] l'existence d'évansite dans ce gisement. Dans une étude précédente relative à la zone d'altération de cette pegmatite, nous avons défini deux nouvelles espèces minérales pour le Congo [5], la lithiophorite et la céruléolactite. Nous avons également souligné que les échantillons de cette zone, qui nous avaient été soumis pour une analyse minéralogique, étaient caractérisés par une radioactivité assez prononcée (0,5 % U_3O_8) et par une association étroite de l'uranium avec des phosphates hydratés d'aluminium. De plus, un minéral uranifère secondaire, l'autunite, s'observe dispersé dans les oxydes de fer et de manganèse.

La présente étude s'attache plus particulièrement aux minéraux radioactifs dont l'existence avait déjà été signalée dans notre publication précédente [5].

II. — MÉTHODE D'ÉTUDE.

L'étude de la minéralisation radioactive de Kobokobo a été basée principalement sur la méthode combinée diffraction et fluorescence X [6]. Elle a été complétée par des observations microscopiques, des analyses spectroscopiques ainsi que par des tests chimiques.

L'étude chimique des minéraux radioactifs a été effectuée principalement par fluorescence X. Nous avons utilisé un spectromètre, différents types de cristaux (cristaux courbes et plans) et plusieurs modèles de détecteurs (compteurs de Geiger, proportionnel et à écoulement continu de gaz) suivant les éléments chimiques à analyser. La diffraction de son côté a fourni des renseignements structuraux et a permis en combinaison avec la fluorescence X une identification des minéraux radioactifs. La méthode de focalisation a, d'autre part, été employée pour la détermination à 0,6 % près des paramètres de certains minéraux radioactifs aux petits angles de Bragg. L'étude de la minéralisation radioactive de Kobokobo a été rendue difficile par la présence d'impuretés fréquentes dans les minéraux radioactifs. La plupart des minéraux radioactifs ne présentent pas de formes cristallines et sont habituellement poudreux. Nous avons également remarqué une surhydratation de certains phosphates (phosphuranylite, renardite) accompagnée d'une diminution très nette des indices de réfraction. Ce fait rend les déterminations microscopiques assez difficiles et peu sûres si l'on ne peut confirmer les résultats par d'autres techniques telles que les rayons X.

III. — ÉTUDE DES MINÉRAUX RADIOACTIFS.

La minéralisation radioactive est composée en majeure partie par des phosphates uranifères et parfois aussi thorifères. Les autres minéraux radioactifs sont constitués par des oxydes et un carbonate.

Les minéraux radioactifs suivants ont été actuellement déterminés :

- A. — Oxydes :
 - uraninite,
 - curite.
- B. — Phosphates :
 - phosphuranylite-renardite-kivuïte,
 - autunite,
 - torbernite.
- C. — Carbonate :
 - rutherfordine.

Les minéraux de la série phosphuranylite-renardite-kivuïte et leurs variétés thorifères ont une couleur jaune. Précédemment appelés « gummite », ils forment la majeure partie de

la minéralisation et sont localisés principalement dans des poches mais peuvent aussi former des enduits. L'autunite possède une couleur jaune-vert caractéristique. Sa répartition est beaucoup plus large que la précédente et elle forme notamment des enduits le long des fissures de la pegmatite.

La rutherfordine jaunâtre accompagne la phosphuranylite. Quant à l'uraninite, elle est assez rare et le plus souvent altérée en curite orange puis en minéraux de la série phosphuranylite-renardite-kivuite. La torbernite est très rare dans le gisement.

A. — LES OXYDES D'URANIUM.

Actuellement, nous n'avons trouvé que deux oxydes d'uranium dans les échantillons qui nous ont été soumis : l'uraninite et la curite.

a) L'uraninite.

L'uraninite de Kobokobo fréquemment associée à la cyrtolite $Zr(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ est thorifère. Sa teneur en ThO_2 ne dépasse cependant pas 5 %, tandis que celle en terres rares est très faible. Par contre, nous avons trouvé par fluorescence X un rapport PbO/UO_3 de 0,12 à 0,15 suivant les échantillons, ce qui indique une teneur en PbO comprise entre 7 et 12 %, c'est-à-dire relativement élevée.

Le spectre de diffraction est typiquement celui de UO_2 avec un paramètre de $a_0 = 5,451 \pm 0,005 \text{ \AA}$. En plus du spectre de UO_2 , on observe quelques raies de la cyrtolite. L'analyse par fluorescence montre d'ailleurs la présence de Zr.

Nous avons également remarqué quelques raies faibles à 3,64, 3,06, 2,95, 2,83, 2,63 et 1,89 Å, qui semblent bien appartenir aux composés plombifères PbO (massicot) et $5 PbO \cdot Pb_3(PO_4)_2$. Les raies principales de PbO sont 3,067, 2,946 et 2,744. Cette dernière est confondue avec le plan (200) de UO_2 .

Pour le composé $5 PbO \cdot Pb_3(PO_4)_2$, les raies principales sont 3,63, 3,12, 3,04, 2,83, 2,64, 2,53, 1,893, 1,838 Å. Les raies 3,12 et 2,53 Å sont confondues respectivement avec le plan (111) d' UO_2 et avec une raie de la cyrtolite. Ces faits semblent bien confirmer les idées de R. M. BERMAN [7] que le plomb n'entre pas dans la structure d' UO_2 mais forme des couches de massicot. A Kobokobo, comme les phosphates jouent un rôle prédominant, il n'est pas étonnant de rencontrer le composé $5 PbO \cdot Pb_3(PO_4)_2$.

L'uraninite de Kobokobo est caractérisée par une teneur appréciable en Th et se range de ce fait dans la catégorie des uraninites pegmatitiques. Son paramètre de $5,451 \pm 0,005 \text{ \AA}$ est inférieur à la moyenne des valeurs trouvées pour les uraninites de pegmatites ($5,47 \text{ \AA}$) [7]. Cette uraninite donne du reste des raies très nettes contrairement aux pechblendes hydrothermales, dont l'élargissement des raies est en relation avec la dimension des grains (dépôts colloïdaux).

Il faut également noter un fait intéressant. Pour la première fois, à notre connaissance, une pegmatite congolaise renferme de l'uraninite. Habituellement, l'uranium est dispersé dans les colobotantalites, les zircons et autres minéraux renfermant de l'uranium comme élément mineur. A Karago, dans le Ruanda, il existe des filonnets de pechblende logés dans des granulites, mais cette pechblende zonaire et botryoïdale est typiquement hydrothermale et de basse température de formation. La minéralisation uranifère du Ruanda ressemble aux filons que l'on rencontre en France, au Canada et dans les monts métalliques (ERZGEBIRGE).

b) **La curite** ($3 \text{ PbO}, 8 \text{ UO}_3, 4 \text{ H}_2\text{O}$).

La curite orange se forme à partir de l'uraninite. Une analyse spectrographique a montré que l'U et le Pb sont les éléments dominants, mais elle renferme également un pourcentage appréciable de Th. Comme l'uraninite, elle contient un peu de cyrotolite. La curite thorifère de Kobokobo possède un rapport PbO/UO_3 de 0,36 alors que le rapport théorique est de 0,35. Ce rapport mesuré par fluorescence X est un peu supérieur à la valeur théorique, parce que le Th intervient dans la composition. La curite de Kobokobo a été caractérisée par son spectre de diffraction qui est typique. Les valeurs de d en Å sont reportées au tableau ci-après.

B. — LES PHOSPHATES SECONDAIRES.

Les phosphates secondaires d'uranium et de thorium forment la grosse masse de la minéralisation radioactive localisée dans la pegmatite de Kobokobo. Pour la première fois, on observe une association du Th avec l' U^{VI} dans des phosphates d'uranium secondaires.

Curite de Kobokobo		Curite de Shinkolobwe [8]	
d en Å	I	d en Å	I
6,30	TF	6,28	10
4,16	tf	4,17	1
3,98	aF	3,97	9
3,54	F	3,53	4
3,36	TF	3,36	4
3,15	F	3,14	8
3,07	F	3,04	4
2,92	f	2,93	2
		2,81	1
2,71	m	2,70	4
2,57	m	2,55	6
2,46	f	2,47	3
		2,45	1
		2,24	1
2,15	f	2,17	1
2,09	m	2,10	5
2,05	f	2,07	1
		2,00	1
1,95	f	1,95	1
1,90	f	1,91	1
		1,90	1
1,88	f	1,87	1
1,85	m	1,84	2
1,81	m	1,80	3
1,75	m	1,74	5

Remarques. — TF : raie très intense.

F : raie intense.

aF : raie assez intense.

m : raie d'intensité moyenne.

f : raie faible.

tf : raie très faible.

Ces phosphates comprennent : la kiviuite, nouveau minéral isostructural de la série phosphuranylite-renardite, des variétés plus ou moins thorifères de la phosphuranylite et de la renardite, de l'autunite et beaucoup plus rarement de la torbernite.

Nous mentionnerons aussi que d'autres phosphates radioactifs secondaires s'observent encore dans cette pegmatite.

a) **Les phosphates de la série phosphuranylite-renardite-kiviuite.**

Ces minéraux radioactifs fréquents se rencontrent soit dans des poches, soit sous la forme d'enduits dans la zone minéralisée en uranium. Ils sont caractérisés macroscopiquement par une couleur jaune et par un aspect terreux. Ils ne sont pas fluorescents et étaient considérés antérieurement comme de la gummite. La formule chimique généralement admise pour la phosphuranylite est $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et pour la renardite $\text{Pb}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Ces minéraux souvent associés comme l'uraninite, d'ailleurs, à de la cyrtolite uranifère, parfois à de la colobotantalite et plus rarement à de l'apatite plus ou moins altérée, sont assez difficiles à obtenir dans un état de pureté suffisante.

a-1) Étude par rayons X. — Les minéraux de cette série ont fait l'objet d'une étude approfondie par la méthode combinée diffraction et fluorescence X [6]. Ils sont caractérisés d'un échantillon à l'autre par une variation parfois considérable de la composition chimique qui a été étudiée au moyen de la fluorescence X.

Un des faits les plus remarquables de la minéralisation uranifère de Kobokobo est certainement la présence quasi constante de Th, principalement dans la série minérale envisagée.

La présence de Th a été rapidement décelée dans ces minéraux uranifères au moyen de la spectrographie X (voir fig. 1) mais il était de plus très intéressant de connaître l'anion associé au Th.

Traités à l'acide nitrique, les minéraux thorifères de la série phosphuranylite-renardite-kiviuite se dissolvent partiellement. Dans la solution, on observe au moyen de la fluorescence X la presque totalité de l'uranium et une faible partie seulement du thorium et du plomb. Le résidu insoluble traité successivement à l'acide fluorhydrique, puis à l'acide perchlorique, ne se dissout pas, ce qui indique déjà que le Th ne se trouve pas

sous la forme d'un silicate. Le résidu soumis à l'analyse par fluorescence X (flow-counter et atmosphère d'hélium) montre d'ailleurs que le Th se trouve bien dans ces minéraux de cette série, sous la forme de phosphate.

Outre le Th, l'U, le Pb et P, l'analyse spectrographique X a montré la présence de Ca, de Ba et d'As (0,1 à 0,2 % de BaO et d'As₂O₅) dans les minéraux de cette série, ainsi que du Zr et du Nb en provenance d'impuretés présentes. La spectroscopie a confirmé les résultats de la fluorescence X, et un examen a porté, en outre, sur les éléments qui ne sont pas accessibles aux rayons X (traces de Be principalement).

L'analyse par fluorescence X a montré que l'on trouve tous les intermédiaires entre la kivuïte, la phosphuranylite et la renardite, cette dernière étant beaucoup plus rare dans le gisement.

Par ordre d'importance, les minéraux de la série envisagée qui s'observent le plus fréquemment sont : la thorophosphuranylite, la kivuïte, la phosphuranylite, la thororenardite et la renardite. Les deux premiers minéraux cités dominent largement.

L'étude de cette série est un exemple d'application de la fluorescence X dans le domaine du traitement chimique des minerais et dans les études minéralogiques [6].

L'examen en diffraction des minéraux de cette série a été parfois difficile à cause de la faible dimension des cristallites (500 Å et moins). Pour le calcul des paramètres des minéraux de cette série, nous avons utilisé la méthode de focalisation [9]. Le dispositif expérimental comprenait une chambre de focalisation (Seeman-Bohlin), un monochromateur courbe (Guinier) et un tube à foyer fin comme source de rayons X.

Cette dernière technique permet d'obtenir directement les valeurs paramétriques aux petits angles de Bragg, ce qui est intéressant dans le cas de minéraux secondaires d'uranium caractérisés précisément par une concentration de leurs raies aux petits angles de Bragg [6].

Les spectres obtenus sur l'ensemble des minéraux de cette série y compris la kivuïte sont identiques à celui de la phosphuranylite (8, 10, 11, 12). La kivuïte appartient donc au système orthorhombique et son groupe spatial est Bmbm (Cmcm). Le tableau I suivant donne les distances réticulaires observées, les intensités relatives des raies, les plans hkl ainsi

Kivuïte de Kobokobo analysée chimiquement			Kivuïte plombifère de Kobokobo		
d(Å) obs.	l	hkl	d(Å) obs.	l	hkl
10,27	TF	(101)	10,28	F	(101)
7,96	F à TF	(200)	7,90	TF	(200)
5,88	aF	(020)	6,37	m	(012)
5,18	m	(202)	5,79	aF	(220)
4,43	aF	(103) (032)	4,43	aF	(103) (032)
3,94	aF	(400)	3,94	aF	(400)
3,86	aF	(232)	3,89	f	(232)
3,42	m	(004) (402)	3,42	m	(004) (402)
3,14	m	(204)	3,13	aF	(204)
3,08	F	(143) (501)	3,09	aF à F	(143) (501)
2,94	f	(440)	2,93	f	(440)
2,87	F	(060)	2,864	TF	(060)
2,46	m	(224)	2,47	tf	(224)
			2,215	f	—
			2,14	f	—
			1,905	m	—

Système orthorhombique

$$a = 15,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$b = 17,24 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

$$c = 13,76 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$a = 15,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$b = 17,23 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

$$c = 13,76 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

Phosphuranylite de Kobokobo			Phosphuranylite du Ruanda (Karago)		
Å) obs.	l	hkl	d(Å) obs.	l	hkl
			10,37	m	(101)
			8,65	F	(020)
7,94	TF	(200)	7,90	TF	(200)
6,32	aF	(012)	6,40	m	(012)
5,84	tf	(220)	5,85	F	(220)
			5,13	tf	(202)
4,72	m	(311)			
4,44	m	(103)	4,40	aF	(103) (032)
			4,26	f	(321)
3,95	aF	(400)	3,96	aF	(400)
3,89	aF	(232)	3,85	aF	(232)
3,79	m	(240)	3,78	m	(240)
3,43	f à m	(004) (402)	3,43	m	(004) (402)
3,37	m	(421)			
3,15	F	(204)	3,14	aF	(204)
3,12	m	(142) (501)	3,08	aF	(143) (501)
2,86	m	(060)	2,873	F	(060)
			2,478	f	(224)
			2,427		(305)

Groupe spatial (Bmbm)

$a = 15,90 \pm 0,08 \text{ \AA}$
 $b = 17,21 \pm 0,1 \text{ \AA}$
 $c = 13,76 \pm 0,05 \text{ \AA}$

$a = 15,885 \pm 0,04 \text{ \AA}$
 $b = 17,26 \pm 0,1 \text{ \AA}$
 $c = 13,76 \pm 0,04 \text{ \AA}$

	Kivuïte analysée de Kobokobo	Kivuïte plombifère de Kobokobo	Phosphuranylite de Kobokobo	Phosphuranylite du Ruanda
Pléochroïsme	Y et Z : jaune verdâtre foncé X : incolore	Y et Z : jaune verdâtre foncé X : incolore	Y et Z : jaune verdâtre foncé X : incolore	Y et Z : jaune vif X : incolore
Indices de réfraction	N _Z : 1,655 ± 0,003 N _Y : 1,654 à 1,655 N _X : 1,618 ± 0,002	N _Z : 1,705 ± 0,005 N _Y : 1,705 ± 0,005 N _X : 1,675 ± 0,003	N _Z : 1,660 ± 0,005 N _Y : 1,660 ± 0,005 N _X : 1,616 ± 0,003	N _Z : 1,698 ± 0,003 N _Y : 1,698 ± 0,003 N _X : 1,658 ± 0,003
Biréfringence	0,035	0,04	0,045	0,04
Signe optique	Uniaxe — et biaxe — (0° à 5°)	Uniaxe — et biaxe — (0° à 5°)	Biaxe — (0° à 15°)	Biaxe —
Dispersion	$\rho > \nu$	$\rho > \nu$	$\rho > \nu$	$\rho > \nu$
Impuretés	Cyrtolite, colombotantalite	Quartz, phosphuranylite (1 à 2 %)	Quartz	Quartz

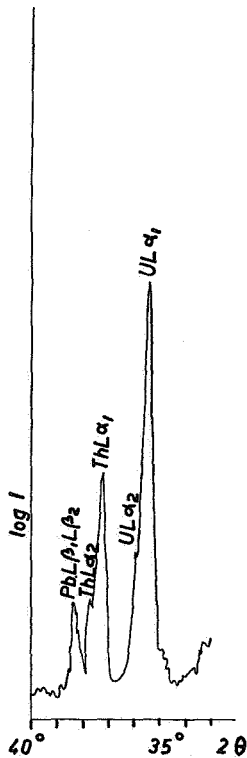


fig. 1

Spectre X d'une Kivuite
entre 33° et 40° (2θ)
[méthode par transmission
au moyen d'un mica courbé]

que les paramètres de deux kivuites et de deux phosphuranylites. La phosphuranylite du Ruanda provient des épontes d'un filonnet de pechblende de Karago (Ruanda) et a servi d'échantillon de comparaison (voir tableau I).

a-2) Propriétés optiques de la série minérale. — Tous les minéraux de cette série se présentent en lamelles ou en tablettes jaunes à clivages parallèles à Z. L'allongement est positif.

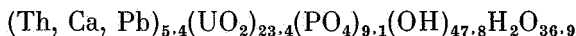
Le tableau suivant résume les autres propriétés optiques des deux kiviïtes et des deux phosphuranylites analysées par diffraction (voir tableau II).

Une remarque s'impose immédiatement au sujet des propriétés optiques : les indices de réfraction sont nettement inférieurs à la normale (10, 11, 12, 13). Il semble bien y avoir d'ailleurs une relation entre la valeur des indices de réfraction des minéraux de cette série et la teneur en eau (voir analyse chimique). Comme pour la diffraction, il n'est pas possible de distinguer au moyen des propriétés optiques entre la kiviïte et la phosphuranylite.

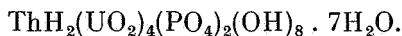
a-3) Analyse chimique de la kiviïte de Kobokobo. — La présence de Th dans beaucoup de minéraux de cette série nous a incité à soumettre à l'analyse chimique un des minéraux radioactifs. Cette dernière effectuée par M. PONCIN a donné ces résultats suivants (analyse I) (1) :

Les impuretés sont constituées dans le minéral analysé par de la cyrtolite et de la colombotantalite. La cyrtolite représente au moins 4 % des impuretés, son spectre de diffraction étant caractérisé par quelques raies principales. Le BaO et As_2O_4 n'ont pas été dosés. La fluorescence X indique des teneurs de 0,1 à 0,2 % de BaO et de As_2O_5 . En réduisant les impuretés, on obtient les résultats reproduits dans l'analyse II. L'analyse III donne la composition chimique théorique d'une kiviïte déduite de la formule la plus probable.

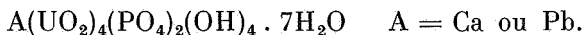
L'analyse chimique du minéral radioactif conduit à la formule globale suivante :



et la formule générale la plus probable peut s'écrire :



D'autre part, les spectres de diffraction montrent clairement l'appartenance du minéral à la série phosphuranylite-renardite, dont la formule généralement admise et voisine de la kiviïte peut s'écrire :



(1) Le minéral a été placé, au préalable, dans un dessiccateur pendant plus de 24 heures.

	I	II	III
CaO	0,60	0,64	—
PbO	1,84	1,96	—
ThO ₂	8,32	8,85	14,50
UO ₃	62,90	66,89	62,87
P ₂ O ₅	6,04	6,42	7,80
H ₂ O ⁺ (450° C)	8,09	8,60	7,91
H ₂ O ⁻ (110° C)	6,24	6,64	6,92
	94,03	100,00	100,00

Reste ; impuretés.

On remarque dans l'analyse chimique de la kiviuite un déficit de P₂O₅ et un excès de (OH). Cet excès peut s'expliquer dans une certaine mesure par une déshydratation de la cyrtolite uranifère à 450° C. D'autre part, la présence de 0,1 à 0,2 % d'As₂O₅ ne peut entièrement combler le déficit en P₂O₅. Il est aussi possible que l'on ait une substitution partielle des groupes [PO₄] par des groupes [SiO₄] mais cette substitution ne se confirme pas par l'analyse spectrographique d'échantillons purs.

a-4) Conclusions relatives à la série phosphuranylite-renardite-kiviuite. — Par sa structure et ses propriétés optiques, la kiviuite constitue le membre thorifère de la série phosphuranylite-renardite. Sa composition chimique se rapproche, d'autre part, de la formule généralement admise pour la série envisagée, compte tenu de la présence de Th et d'une teneur plus élevée en eau de constitution. Par sa similitude de rayon ionique avec le Ca (1,06 kX), le Th (1,10 kX) peut donc se substituer à ce dernier élément même dans le cas de phosphates secondaires. Nous avons également démontré que la majorité du Th se trouve bien liée au groupe [PO₄]. D'autre part, ni la diffraction, ni les propriétés optiques ne permettent, à Kobokobo, de résoudre le problème de détermi-

nation directe des minéraux de cette série. L'emploi de la méthode combinée, diffraction et fluorescence X, fut d'ailleurs le point de départ qui a permis de définir la nouvelle espèce minérale radioactive : la kivuite.

La phosphuranylite de Kobokobo présente également une teneur anormalement élevée en eau de constitution. Il en résulte que ses indices de réfraction ont des valeurs inférieures à la normale et que sa formule chimique est légèrement différente de celle généralement admise pour la série [14]. Les autres propriétés optiques et le spectre de diffraction sont bien ceux de la série phosphuranylite-renardite.

La kivuite et les autres membres de la série se forment habituellement aux dépens de la curite thorifère de Kobokobo. La présence d'hydroxylapatite plus ou moins altérée dans la zone minéralisée en uranium a certainement joué un rôle géochimique important en fournissant à la fois le P et le Ca. Toute la minéralisation uranifère est d'ailleurs située dans une zone riche en phosphates divers (phosphates de Li, Fe, Mn, Ca). Le Pb et le Th proviennent de leur côté de l'altération de l'uraninite et de la curite. Aucun silicate thorifère n'a été actuellement observé dans la pegmatite de Kobokobo.

b) L'autunite.

L'autunite fluorescente (fluorescence verte) de Kobokobo ne présente pas apparemment de différence avec les autunités ordinaires. Elle s'observe en tablettes de 1 à 2 mm de côté. Les propriétés optiques ont été mesurées sur deux échantillons différents. Le premier échantillon possède un rapport U/Pb=9, une partie du Ca est donc remplacée par du Pb. Ses propriétés optiques sont :

Biaxe négatif (10° à 15°);
 $N_z = 1,590 \pm 0,002$;
 $N_y = 1,588 \pm 0,001$;
 $N_x = 1,565 \pm 0,003$;
 $\rho > \nu$ prononcé, extinction droite.

Clivages // à Z, très fréquents.
 Clivages // à Y, moins fréquents.
 Pléochroïsme Z : jaune;
 Y : jaune;
 X : incolore.

Un deuxième échantillon ne possédant qu'une très faible teneur en Pb a été optiquement analysé :

Biaxe négatif à faible angle des axes optiques;

$$N_z = 1,584 \pm 0,002;$$

$$N_y = 1,582 \pm 0,002;$$

$$N_x = 1,560 \pm 0,003;$$

$\rho > \nu$ prononcé, extinction droite.

Pléochroïsme : identique au précédent.

Les propriétés optiques de ces minéraux correspondent bien à celles de l'autunite [13] [15]. Des analyses microchimiques et par fluorescence X ont montré d'autre part que U, P, Ca sont les éléments dominants. Les éléments accessoires sont As et Pb. Les éléments en traces détectés par l'analyse spectroscopique (M. LIEVENS) sont Al, Be, Fe, Ba, Sr, Cu, Mg, Si, Sn, Ge, Mn. La teneur en Al est d'environ 50 ppm et celle en Be de 150 ppm. Nous avons également comparé par fluorescence X sur des poids de matériaux égaux, les autunites de Kobokobo et de Spokane (État de Washington, U.S.A.). Les intensités des raies de l'U, P, Ca prises dans les mêmes conditions sont quasi identiques.

Il faut noter que dans l'autunite de Spokane un peu de Sr se substitue au Ca, tandis qu'à Kobokobo il y a un remplacement de Ca par un faible pourcentage de Pb. Tous les résultats obtenus confirment que le minéral de Kobokobo est bien un phosphate hydraté de Ca et d'U, probablement identique à l'autunite. L'examen par diffraction du minéral avec rayons X présente cependant quelques particularités. En dépit de l'absence quasi totale d'Al le spectre de diffraction obtenu montre des analogies avec la sabugalite [16]. En outre, on observe la présence de raies aux très petits angles. Ce fait semble indiquer que la maille unitaire est plus grande et probablement multiple de celle des autunites ou des sabugalites ordinaires. Nous avons porté au tableau suivant les valeurs de d en Å pour le minéral de Kobokobo et comparé les valeurs trouvées avec celles de l'autunite et de la sabugalite [8].

Autunite de Kobokobo (plombifère)		Autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ à } 12 \text{ H}_2\text{O}$		Sabugalite $\text{HAl}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$	
d en Å	l	d en Å	l	d en Å	l
14,96	m à F (1)				
12,80	f à m (1)				
11,75	f à m (1)				
9,65	TF	10,33	10	9,69	10
8,42	f	8,97	1		
7,35	f à F (1)				
6,63	tf	6,70	2	6,56	1
5,75	m (d)			5,59	1
4,82	F à TF	4,96	8	4,86	9
4,72 à 4,50	f (td) (2)	4,48	6	4,39	4
4,11	m				
3,70	f à m				
3,63	f à m				
3,48	aF	3,49	7	3,47	8
3,38	f	3,33	7	3,36	1
3,24	f à m			3,22	1/2
		3,12	1	3,06	1/2
2,982	aF				
2,793	f	2,88	5	2,82	1
2,661	tf	2,71	2		
2,475	aF	2,49	2	2,45	2
2,36	f à m (1)	2,40	2	2,39	2
2,19	aF (d)	2,21	3	2,19	6
		2,15	3		
		2,03	2		
1,91	f (d)	1,911 (d)	1		
1,863	m (d)	1,871 (d)	1		
		1,823 (d)	1	1,792	1
1,74	aF (d)	1,75	2		
		1,72	1	1,726	1
1,64	tf (d)	1,644	1	1,641	1/2
1,62	f (d)	1,617	4		
1,55	m (td)	1,566	2	1,552	1

Autunite de Kobokobo (plombifère)		Autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ à } 12 \text{ H}_2\text{O}$		Sabugalite $\text{Hf}(\text{UO}_2)_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$	
d en Å	l	d en Å	l	d en Å	l
1,37	af (td)	1,539	2	1,364	1
		1,506	2		
		1,473	1		
		1,442	1		
		1,357	4		
		1,323	2		
		1,288	1		
		1,261	2		
1,15	f (td)	1,223	2		
		1,191	3		
		1,159	1		
1,10	f (td)	1,133	1		
		1,101	1		

Remarques. — (1) Raies d'intensité très variables, parfois absentes.
 (2) Ensemble de plusieurs raies.
 (d) Raies diffuses.
 (td) Raies très diffuses.

c) **La torbernite** $[\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ à } 12 \text{ H}_2\text{O}]$.

La torbernite de Kobokobo se présente habituellement en grains verdâtres. Elle est fréquemment associée à des minéraux du groupe de l'apatite.

Les propriétés optiques sont les suivantes :

Uniaxe négatif;
 $N_o = 1,594 \pm 0,003$;
 $N_e = 1,583 \pm 0,003$;
 Biréfringence 0,01.

Pléochroïsme O = vert;
 E = vert très pâle.

Clivages (001) et (100) nets.

Le spectre de diffraction correspond d'autre part à celui de la torbernite [8]. L'analyse par fluorescence X a montré la présence de Cu, U et d'un faible pourcentage d'As.

C. — CARBONATE : LA RUTHERFORDINE.

A Kobokobo, la rutherfordine est associée à des minéraux de la série phosphuranylite-renardite faiblement thorifères. Sa présence a été décelée grâce à deux spectres de diffraction obtenus sur des échantillons différents. Malgré la présence de minéraux de la série phosphuranylite-renardite et parfois même d'autunite, le spectre est suffisamment caractéristique. Les intensités des raies concordent de plus avec celles trouvées par MM. C. FRONDEL et MEYROWITZ [17]. Les valeurs de d trouvées sont reportées au tableau ci-après :

Un examen optique des échantillons contenant la rutherfordine a montré d'autre part, la présence de trois minéraux distincts : la phosphuranylite, la rutherfordine et plus rarement l'autunite. La distinction entre ces trois espèces minérales uranifères est facilitée par des différences notables dans les indices de réfraction :

1. Les indices sont inférieurs à 1,60 pour l'autunite.
2. Les indices sont compris entre 1,60 et 1,70 pour la phosphuranylite de Kobokobo.
3. Les indices sont supérieurs à 1,70 pour la rutherfordine.

La phosphuranylite possède d'autre part des propriétés optiques caractéristiques (uniaxe ou biaxe négatif à faible angle des axes optiques) et une biréfringence moins élevée que la rutherfordine. La rutherfordine est jaune brunâtre, faiblement pléochroïque et ne présente pas de sections caractéristiques, ce qui rend les observations optiques très difficiles. Le minéral carbonaté est biaxe avec un angle des axes optiques assez large. Ses indices N_z et N_x sont respectivement voisins de $1,760 \pm 0,005$ et de $1,705 \pm 0,005$, ce qui correspond assez bien aux mesures de FRONDEL et MEYROWITZ [17] [18].

D'autre part, en traitant un morceau d'échantillon à rutherfordine par l'acide nitrique, on observe une effervescence. Le gaz CO_2 barboté dans une solution diluée de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ donne naissance à un précipité de BaCO_3 . On observe aussi une diminution de la conductivité de la solution $\text{Ba}(\text{OH})_2$ lors de la précipitation de BaCO_3 .

Spectre de diffraction de la rutherfordine (*) de Kobokobo

d en Å	l	Remarques
10,35	tf	phosphuranylite
8,60	tf	phosphuranylite
7,83	f à m	phosphuranylite
5,83	f	phosphuranylite
<i>4,61</i>	TF	rutherfordine
4,42	f	phosphuranylite
<i>4,30</i>	F	rutherfordine
<i>3,91</i>	F	rutherfordine
3,88	f	phosphuranylite
3,42	f	phosphuranylite
3,36	tf	phosphuranylite
<i>3,22</i>	F	rutherfordine
3,16	f	phosphuranylite
3,09	f	phosphuranylite
2,88	m	phosphuranylite
<i>2,63</i>	aF	rutherfordine
2,60	f	phosphuranylite
<i>2,52</i>	f	rutherfordine
<i>2,42</i>	m	rutherfordine
		phosphuranylite
<i>2,33</i>	m	rutherfordine
2,25	f	phosphuranylite
<i>2,14</i>	m	rutherfordine
		phosphuranylite
2,10	f	phosphuranylite
<i>2,06</i>	aF à F	rutherfordine
<i>1,952</i>	m	rutherfordine
<i>1,92</i>	m	rutherfordine
1,90	f	phosphuranylite
<i>1,875</i>	m	rutherfordine
1,826	tf	phosphuranylite
<i>1,735</i>	f	rutherfordine
<i>1,588</i>	f	rutherfordine
		phosphuranylite
<i>1,510</i>	f	rutherfordine

(*) Les raies de la rutherfordine sont en caractères italiques.

IV. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

La méthode combinée diffraction et fluorescence X a permis de découvrir une nouvelle espèce minérale radioactive, la kivuïte, isostructurale de la phosphuranylite et de la renardite.

La liste des minéraux radioactifs n'est certes pas complète mais elle donne un aperçu des principales espèces minérales radioactives rencontrées dans la pegmatite de Kobokobo. Cette dernière constitue à notre connaissance la première pegmatite congolaise à uraninite. Elle possède une minéralisation radioactive assez variée mais localisée. Dans toutes les autres pegmatites actuellement connues, l'uranium se présente comme un élément accessoire dispersé dans quelques minéraux primaires généralement à Nb et Ta (colombotantalite, fergusonite et priorite).

La minéralisation radioactive est de plus caractérisée par une association du thorium avec l'uranium (curite-kivuïte-phosphuranylite-renardite). Cette étude a permis également d'affirmer que le Th ne se rencontre pas seulement dans la nature sous forme de silicates mais qu'il peut aussi être lié étroitement à des phosphates secondaires. Ce fait important ne semble pas avoir été mis en évidence auparavant et modifie quelque peu les conceptions actuelles de la minéralogie et de la géochimie du thorium [19].

REMERCIEMENTS.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers la Société Minière des Grands Lacs pour la publication de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE.

1. THOREAU, J. et SAFIANNIKOFF, A., Triphylite, lithiophylite et phosphates associés du Congo belge et du Ruanda. (*Bull. Acad. roy. Belg., Cl. Sci.*, 4 mai 1957.)
2. THOREAU, J., L'huréaulite de Kobokobo. (*Ibid.*, t. XLIII, 5^e série, 6, 1957.)
3. MELON, J. et TOUSSAINT, J., Évansite et apatite du Kivu. (*Ann. Soc. géol. Belg.*, t. LXXX, pp. B 497-501, 1957.)

4. VAN WAMBEKE, L., Présence de minéraux radioactifs dans des filons et gisements alluvionnaires de la région orientale du Congo belge et du Ruanda-Urundi. (*Soc. Eur. En. Atom., Compte Rendu du Colloque de Géol. des Gisements de minerais d'U et méthodes de prospection*, JEN Madrid, 9-11 mai 1957.)
5. — Étude préliminaire de la zone d'altération radioactive de la pegmatite de Kobokobo (Kivu). (*Bull. Soc. belge Géol.*, juin 1957.)
6. — Applications des rayons X à l'étude des minéralisations radioactives (mai 1958). (*Conf. Int. Atom. Genève*, P/106, 1958.)
7. BERMAN, R. M., The role of lead and excess oxygen in uraninite. (*Am. Min.*, 42, nos 11 et 12, pp. 705-731, 1957.)
8. FRONDEL, C., RISKA, D. and FRONDEL, J. W., X-ray powder data for U and Th Minerals. (*U. S. G. S. Bull.*, 1036 G, 1956.)
9. GUINIER, A., Théorie et technique de la radiocristallographie 1956. Ed. Dunod, Paris.
10. FRONDEL, C., Studies of uranium minerals. V : Phosphuranylite. (*Am. Min.*, 35, pp. 756-763, 1950.)
11. HOGARTH, D. D. and NUFFIELD, E. W., Studies of radioactive compounds. VII : Phosphuranylite and dewindtite. (*Ibid.*, 39, pp. 444-447, 1954.)
12. BIGNAND, C., GONI, J. et GUILLEMIN, C., La phosphuranylite et ses relations avec la dewindtite et la renardite. (*Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, t. LXXXVII, pp. 1299-1306, 1954.)
13. CHERVET, J. et BRANCHE, G., Contribution à l'étude des minéraux secondaires d'uranium français. (*Sciences de la Terre*, t. III, nos 1 et 2, 1955, in-4°, Nancy.)
14. FRONDEL, J. W. and FLEISCHER, M., Glossary of uranium and thorium bearing minerals. (*U. S. G. S. Bull.*, 1009 f, 1955.)
15. WINCHELL, A. N. and WINCHELL, H., Elements of optical mineralogy. Part II : Description of Minerals. Ed. Wiley, 1951.
16. FRONDEL, C., Studies of uranium minerals. VIII : Sabugalite and aluminium-autunite. (*Am. Min.*, 36, pp. 671-679, 1951 b.)
17. FRONDEL, C. and MEYROWITZ, R., Studies of uranium minerals. XIX : Rutherfordine, diderichite and clarkeite. (*Ibid.*, 41, pp. 127-133, 1956.)
18. CLARK, J. R. and CHRIST, C. L., Some observations on rutherfordine. (*Ibid.*, 41, pp. 844-850, 1956.)
19. FRONDEL, C., The mineralogy of thorium. (*Conf. Int. Atom. Genève*, P/302, 1955.)