

Les Masuyites de Shinkolobwe (Shaba, Zaïre) constituent un groupe formé de deux variétés distinctes par leur composition chimique et leurs propriétés radiocristallographiques

par Michel DELIENS et Paul PIRET

Résumé

L'étude d'un échantillonnage important de cristaux de masuyite récoltés dans la zone d'oxydation du gisement uranifère de Shinkolobwe (Shaba, Zaïre) a permis de distinguer deux groupes au sein de cette espèce. Ces groupes diffèrent par certains caractères morphologiques (présence ou non de cannelures parallèles à l'allongement des plaquettes), par leur diagramme de diffraction X et par leur composition chimique (rapport Pb/U): masuyites cannelées $PbO.3UO_3.4H_2O$ et masuyites types $4PbO.9UO_3.10H_2O$.

Mots-clefs: oxyde uranium plomb, masuyite, variétés.

Abstract

The study of a large sampling of masuyite crystals gathered in the oxidation zone of the uraniferous deposit of Shinkolobwe (Shaba, Zaire) has shown the existence of two groups within that mineral species. The two groups differ by some morphological characteristics (presence or absence of grooves parallel to the elongation of the tablets), by their X-ray powder data and by their chemical composition (U/Pb ratio): grooved masuyites $PbO.3UO_3.4H_2O$ and type masuyites $4PbO.9UO_3.10H_2O$.

Key-words: uranium lead oxide, masuyite, varieties.

Introduction

Six oxydes hydratés d'uranyle et de plomb sont connus de longue date dans la zone d'oxydation des gisements uranifères: la *curite* $3PbO.8UO_3.5H_2O$ (SCHOEP, 1921), la *fourmariérite* $PbU_4O_{13}.4H_2O$ (BUTTGENBACH, 1924), la *vandendriesscheite* $PbO.7UO_3.12H_2O$ (VAES, 1947), la *masuyite* (U-Pb hydrated oxide) (VAES, 1947), la *richétite* $PbO.4UO_3.4H_2O$ (VAES, 1947; PIRET & DELIENS, 1984) et la *wölsendorfit* $(Pb,Ca)O.2UO_3.2H_2O$ (PROTAS, 1957). A l'exception de la curite et de la richétite, les autres minéraux appartiennent au groupe structural de la becquerelite. Une revue de ces quatre espèces, de symétrie orthorhombique, accompagnée de données sur les spectres de diffraction X a fait l'objet d'un article de DELIENS, 1977. Un septième oxyde hydraté d'uranyle et de plomb a été découvert plus récemment: la sayrite $Pb_2[(UO_2)_5O_6(OH)_2].4H_2O$ (PIRET *et al.*, 1983), dont la présentation est proche de celle de la masuyite mais qui possède une symétrie monoclinique.

La masuyite constitue le minéral le moins bien défini

du groupe. Originellement décrit par VAES (1947) comme oxyde hydraté d'uranium et de plomb, FRONDEL (1958) considère le minéral comme un oxyde d'uranyle sans autre cation (analyse de Cuttita). FLEISCHER & MANDARINO (1991) mentionnent la formule $Pb_3U_8O_{27}.10H_2O$ en se référant à l'article original de VAES qui ne mentionne pourtant que des tests microchimiques. Enfin, la fiche 13-408 du J.C.P.D.S. signale en exergue la composition Pb,UO_3,H_2O pour la masuyite.

Nous avons tenté de préciser dans le présent article la composition chimique et les propriétés radiocristallographiques de la masuyite à partir de nombreux échantillons du gisement de Shinkolobwe (Shaba méridional, Zaïre), provenant de collections minéralogiques publiques et privées.

La masuyite dans la littérature minéralogique

La masuyite a été découverte par VAES en 1947 dans la

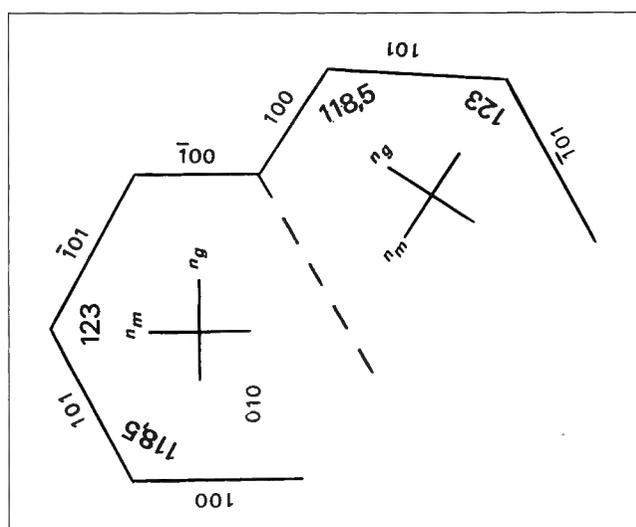


Fig. 1 — Deux cristaux accolés de masuyite avec indication de l'orientation optique, d'après VAES (1947).

Fig. 1 — Two coupled crystals of masuyite with indication of the optical orientation (after VAES 1947).

zone d'oxydation du gisement d'uranium de Shinkolobwe au Shaba méridional. Le minéral s'y présentait en fines paillettes (longueur moyenne 0,1 mm) à symétrie pseudo-hexagonale, de couleur rouge orange vif. Elles tapissaient de petites géodes dans la pechblende massive. En résumé, la description de VAES est la suivante: le plan des paillettes (010) est limité par les formes {101}, $\{\bar{1}01\}$, {100} $\{\bar{1}00\}$. Il existe deux plans de macles: le premier, uniquement visible sous le microscope en lumière analysée, est ondulé et perpendiculaire à (101); le second est suivant la face (101). Le clivage (010) est parfait. La Fig. 1, d'après VAES (1947), représente deux cristaux maclés avec mention de l'orientation optique. La masuyite est biaxe négative avec 2V grand; la biréfringence est très faible dans le plan (010) avec n_g et n_m compris entre 2,11 et 2,15. Des tests microchimiques mettent en évidence de l'uranium et du plomb. Le minéral est sans doute hydraté.

BRASSEUR (1950), examinant les plaquettes originales

de VAES, mesure un angle 2V de 40,5° et calcule les dimensions de la maille: $a = 14,03 \text{ \AA}$, $b = 12,04 \text{ \AA}$ et $c = 14,21 \text{ \AA}$, groupe spatial *Pcna*.

FRONDEL (1958), qui dispose de matériel original de VAES, décrit une morphologie sensiblement différente et donne une autre orientation optique. Les indices de réfraction valent respectivement: n_g (parallèle à a) = 1,917, n_m (b) = 1,906 et n_p (c) = 1,785. La densité vaut 5,08 (mesurée) et 5,028 (calculée). FRONDEL obtient un spectre de diffraction X qu'il compare à celui de la vandendriesscheite alors qu'il est en réalité presque identique à celui de la fourmariérite. L'analyse de CUTTITA, citée par FRONDEL, donne uniquement UO_3 et H_2O , sans plomb. Les données de FRONDEL sont donc partiellement contradictoires avec celles de VAES et permettent de douter de l'homogénéité du matériel d'étude.

CHRIST & CLARK (1960) dans une revue des oxydes hydratés d'uranyle, fournissent un spectre de diffraction

Tableau 1 — Données récapitulatives sur les masuyites. 1: CHRIST & CLARK, 1960; 2: FRONDEL, 1958; 3: BRASSEUR, 1950; 4: VAES, 1947.

Table 1 — Summarized data about masuyites. 1: CHRIST & CLARK, 1960; 2: FRONDEL, 1958; 3: BRASSEUR, 1950; 4: VAES, 1947.

	1	2	3	4
Paramètres de la maille orthorhombique	$a : 41,93 \text{ \AA}$ $b : 24,22$ $c : 42,61$	13,90 Å 12,31 14,92	14,03 Å 12,04 14,21	
Paramètres de la maille pseudo-hexagonale	$a : 6,99 (a/6)$ $b : 4,04 (b/6)$ $c : 7,10 (c/6)$	6,95 ($a/2$) 4,16 ($b/2$) 7,46 ($c/2$)	7,02 ($a/2$) 4,01 ($b/3$) 7,11 ($c/2$)	
Indices de réfraction	n_p n_m 1,895 n_g 1,915	1,785 1,906 1,917		- 2,11 2,15
2V		50°	40,5°	grand
Orientation optique	$X = c$ $Y = b$ $Z = a$		$X = c$ $Y = b$ $Z = a$	$X = b$ $Y = a$ $Z = c$
Composition chimique		$\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{U, Pb, H}_2\text{O}$

tion de rayons X qui peut être indexé avec les paramètres de BRASSEUR (1950). Leurs valeurs pour les indices de réfraction sont: $n_g = 1,915$ et $n_m = 1,895$. Ces auteurs n'ont pas établi la composition chimique de la masuyite.

PROTAS (1959) étudie un oxyde hydraté synthétique d'uranyle et de plomb de formule $3PbO \cdot 8UO_3 \cdot 10H_2O$ qui, par déshydratation, donne de la curite et dont le spectre de diffraction X est très proche de celui d'une masuyite de la collection minéralogique de la Sorbonne.

DELIENS (1977) réalise des diagrammes de diffraction X sur des cristaux tabulaires orangés de Shinkolobwe dont la description correspond à celle de la masuyite de VAES (1947). Ces diagrammes montrent de fortes analogies avec ceux mentionnés par CHRIST & CLARK (1960) mais différent sensiblement de ceux obtenus par PROTAS (1959) sur des masuyites naturelles et synthétiques. Ils sont par contre très distincts de ceux de FRONDEL (1958) qui semble avoir travaillé sur des cristaux de fourmariérite.

On trouvera au Tableau 1 la récapitulation des données anciennes concernant la masuyite.

Nouvelles données sur la masuyite

Description des échantillons

Les cristaux de masuyite de Shinkolobwe que nous avons sélectionnés se présentent tous en tablettes plus ou moins allongées, rouge orangé à orange, transparentes à translucides. Lorsque les plaquettes sont terminées en pointe (symétrie pseudo-hexagonale), l'angle des faces terminales du prisme (101) et ($\bar{1}01$) est voisin de 120° (Ce critère permet la distinction aisée avec la sayrite, de présentation et de couleur semblables, mais dont les cristaux terminés sont constitués des faces (110) et ($\bar{1}10$) qui font entre elles un angle de 108°). Nous avons volontairement écarté de la sélection les faciès aciculaires jaune orangé de masuyite qui se confondent aisément avec de nombreux autres minéraux du groupe structural de la becquerelite (billietite, fourmariérite, vandendriesscheite, schoepite) pouvant tous cristalliser sous forme d'aiguilles ou de fibres.

Sous le microscope, les plaquettes de masuyite peuvent être divisées en deux groupes qui se distinguent par la présence ou l'absence de stries longitudinales. Nous désignerons dorénavant les plaquettes non striées sous le

Tableau 2 — Spectres de diffraction X des masuyites (chambre de 114,6 mm, radiation Cu K α , filtre de Ni). 1: masuyites types, 2: masuyites cannelées, 3: masuyite cannelée chauffée à 80° pendant 2 jours.

Table 2 — X-ray powder data of masuyites (114,6 mm camera, radiation Cu K α , Ni filter). 1: type masuyites, 2: grooved masuyites, 3: grooved masuyite heated at 80° C during 2 days.

1						2						3	
d(Å)	I												
7,02	80	7,06	70	7,05	70	7,02	70	7,00	70	7,05	70	7,05	80
6,01	30	5,86	20	5,89	20	6,08	50	6,03	30	6,05	30	6,01	20
4,55	5					4,58	30	4,55	20	4,56	10		
4,34	10	4,37	10	4,39	5							4,39	5
3,527	90	3,528	80	3,527	80							3,530	90
3,465	80	3,452	80	3,447	80	3,507	90	3,480	100	3,504	90		
3,120	100	3,100	100	3,100	100	3,138	100	3,124	90	3,132	100	3,122	100
						3,033	15	3,021	20	3,028	10		
						2,791	20	2,782	15	2,779	20		
2,754	20	2,772	20	2,770	10							2,755	10
2,479	20	2,468	40	2,465	30	2,477	30	2,466	25	2,479	20	2,479	30
2,351	3											2,353	5
		2,293	5					2,330	10				
2,276	20	2,268	5			2,301	10	2,295	10	2,287	8		
												2,279	10
						2,204	10	2,192	10				
						2,176	10	2,163	10	2,176	8		
						2,038	10	2,034	10				
2,014	50	1,994	50	1,991	40	2,012	10	2,008	10	2,014	20	2,018	30
1,952	60	1,943	60	1,942	50	1,944	40	1,938	60	1,947	40	1,951	50
1,915	15	1,920	25	1,916	20							1,925	15
1,848	5					1,854	5	1,848	10	1,857	3		
1,766	10	1,767	10	1,763	10	1,764	5	1,759	10	1,752	10	1,767	20
1,749	30	1,737	40	1,735	30	1,750	20	1,744	40				
1,697	10					1,694	15	1,693	15	1,695	10		
1,684	10	1,676	30	1,674	25								
						1,635	15	1,633	20	1,631	5		
1,565	10	1,573	10			1,567	10	1,561	30	1,571	10		

Tableau 3 — Composition chimique des masuyites. A: masuyites types (1 à 11: pourcentages expérimentaux, 12: moyennes, 13: proportions moléculaires pour 31 oxygènes dans la partie anhydre, 14: pourcentages théoriques pour la formule $4\text{PbO} \cdot 9\text{UO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). B: masuyites cannelées (15 à 19: pourcentages expérimentaux, 20: moyennes, 21: proportions moléculaires pour 10 oxygènes dans la partie anhydre, 22: pourcentages théorique pour la formule $\text{PbO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). L'eau a été calculée par différence.

Table 3 — Chemical composition of the masuyites. A: type masuyites (1 to 11: experimental percentages, 12: mean values, 13: molecular ratio for 31 oxygens in the anhydrous part, 14: theoretical percentages for $4\text{PbO} \cdot 9\text{UO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). B: grooved masuyites (15 to 19: experimental percentages, 20: mean values, 21: molecular ratio for 10 oxygens in the anhydrous part, 22: theoretical percentages for $\text{PbO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Water is calculated by difference.

A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PbO	23,95	24,81	24,02	24,30	24,05	24,71	24,41	24,93	24,69	24,71	25,05	24,51	4,01	24,48
UO ₃	70,49	70,31	71,22	71,24	70,42	70,17	70,90	71,01	70,93	69,45	70,53	70,61	9,00	70,58
H ₂ O												(4,88)	9,87	4,94

B	15	16	17	18	19	20	21	22
PbO	19,13	18,32	18,65	19,03	18,97	18,82	0,968	19,35
UO ₃	74,92	75,71	75,08	74,71	74,57	75,00	3,010	74,40
H ₂ O						(6,18)	3,939	6,25

nom de "masuyite type" (elles correspondent le mieux à la description originale de VAES, 1947) et les tablettes striées sous le nom de "masuyites cannelées". Nous verrons ci-dessous que cette caractéristique morphologique est accompagnée de différences sensibles dans la composition chimique et les propriétés radiocristallographiques.

Diffraction des rayons X

Les spectres de poudre réalisés sur des tablettes rouge orangé de masuyite de Shinkolobwe, prélevées sur des échantillons différents, sont rassemblés au Tableau 2. Ces spectres sont répartis en deux groupes de trois; le premier correspond aux masuyites types et le second aux masuyites cannelées. On constate que les masuyites types sont caractérisées par la présence d'un doublet de forte intensité à $d = 3,53 - 3,45 \text{ \AA}$ et par une réflexion faible vers $1,92 \text{ \AA}$, tandis que les masuyites cannelées présentent des réflexions supplémentaires à $3,03, 2,17$ et $1,85 \text{ \AA}$.

Le spectre de diffraction X d'une masuyite cannelée chauffée à 80° C pendant 48 heures est représenté dans la dernière colonne du Tableau 2. Il présente de fortes analogies avec celui de la masuyite type.

Composition chimique

Les masuyites types et cannelées reconnues par diffraction des rayons X ont été analysées chimiquement au Centre d'Analyse par Microsonde Électronique pour les Sciences de la Terre (CAMST) du Laboratoire de Géologie

de l'Université de Louvain-la-Neuve (appareil Camebax de Cameca, analyste: Jacques Wautier). On a utilisé l'uranium métallique et la wulfénite comme étalons. Aucun autre élément en trace n'a été décelé. L'eau a été calculée par différence car chaque échantillon analysé n'était constitué que de quelques cristaux inférieurs à 100 microns. Les corrections habituelles ont été effectuées.

Les résultats des analyses sont rassemblés au Tableau 3 avec en A la composition des masuyites types (11 analyses sur 4 grains) et en B celle des masuyites cannelées (5 analyses sur 3 grains). Les formules suivantes ont été déduites.

- masuyites type:
 $4\text{PbO} \cdot 9\text{UO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Pb/U = 0,44)
- masuyites cannelées:
 $\text{PbO} \cdot 3\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Pb/U = 0,33)

Rappelons les formules des trois autres oxydes hydratés d'uranium et de plomb du groupe structural de la becquerelite:

- vandendriesscheite:
 $\text{PbO} \cdot 7\text{UO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Pb/U = 0,14)
- fourmariérite:
 $\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Pb/U = 0,25)
- wölsendorfite:
 $(\text{Pb,Ca})\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pb/U = 0,50)

On constate que le rapport Pb/U des deux variétés de masuyites (0,44 et 0,33) situe ces minéraux entre la

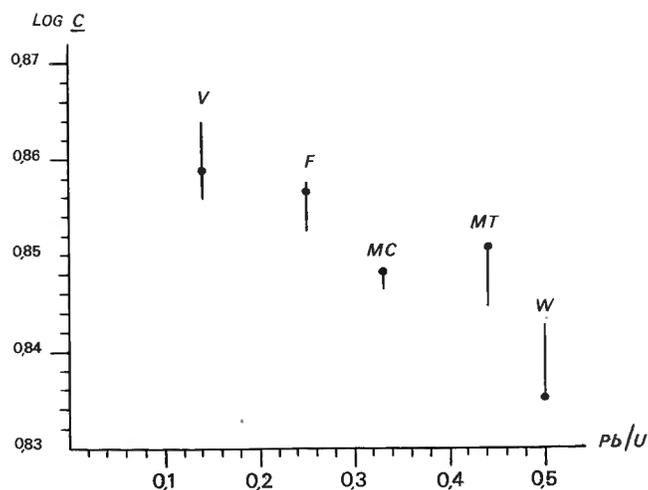


Fig. 2 — Relation entre la valeur du paramètre c et le rapport Pb/U dans les oxydes hydratés d'uranyle et de plomb appartenant au groupe structural de la becquerelite.

Fig. 2 — Relation between the value of c parameter and the Pb/U ratio for the minerals belonging to the structural group of becquerelite.

wölsendorfite (0,50) et la fourmariérite (0,25). Les masuyites occupent cette même position intermédiaire quand on classe les oxydes hydratés d'uranyle et de plomb du groupe en fonction de la valeur du paramètre c de la maille orthorhombique, pseudo-hexagonale (Fig. 2). On a retenu les valeurs de c fournies par CHRIST & CLARK (1960) pour la vandendriesscheite (V), la fourmariérite (F) et la masuyite type (MT), la valeur de c de TOUSSAINT (1961) pour la wölsendorfite (W). En ce qui concerne la masuyite cannelée (MC), la valeur de c a été calculée à partir des réflexions de spectres de diffraction X du présent travail. Les points noirs de la Fig. 2 correspondent aux valeurs de c des références citées, tandis que les lignes verticales relient les valeurs extrêmes calculées à partir des spectres de diffraction X mentionnés par les différents auteurs.

Index bibliographique

- BRASSEUR, H., 1950. Etude roentgenographique de la masuyite. *Bulletin de la Société royale des Sciences de Liège* **19**: 239.
- BUTTGENBACH, H., 1924. La fourmariérite, nouvelle espèce minérale. *Annales de la Société Géologique de Belgique* **47**: 41-43.
- CHRIST, C. L. & CLARK, J. R., 1960. Crystal chemical study of some uranyl oxide hydrates. *American Mineralogist* **45**: 1026-1061.
- DELIENS, M., 1977. Review of the hydrated oxides of U-Pb with new X-ray powder data. *Mineralogical Magazine* **41**: 51-57.
- FLEISCHER, M. & MANDARINO, J. A., 1991. Glossary of Mineral Species. The Mineralogical Record Inc., Tucson, 256 pp.

— vandendriesscheite:	$c/6 = 7,22 \text{ \AA}$
— fourmariérite:	$c/2 = 7,195 \text{ \AA}$
— masuyite type:	$c/6 = 7,10 \text{ \AA}$
— masuyite cannelée:	$c/6 = 7,05 \text{ \AA}$
— wölsendorfite:	$c = 6,85 \text{ \AA}$

Conclusion

Il existe deux variétés distinctes au sein des minéraux repris sous le nom de masuyite dans la littérature. Les cristaux des deux variétés peuvent avoir la même présentation en tablettes à symétrie pseudo-hexagonale de couleur rouge orangé à orange. Les faces terminales des prismes aplatis font entre-elles un angle de 120° . Certaines tablettes sont striées dans le sens de l'allongement et justifient de la sorte le nom de masuyites cannelées que nous leur avons attribué. Cette caractéristique morphologique s'accompagne également de différences dans la composition chimique (rapport U/Pb et teneur en eau) et dans la valeur du paramètre c de la maille pseudo-hexagonale. Les deux variétés de masuyite (type et cannelée) occupent un position intermédiaire entre la fourmariérite et la masuyite parmi les oxydes hydratés d'uranyle et de plomb du groupe structural de la becquerelite.

Le caractère sommaire de la description originale de la masuyite par VAES (1947), les divergences de vues des auteurs quant à sa composition chimique (oxyde hydraté d'U-Pb ou oxyde hydraté d'uranium seul) et surtout l'impossibilité de disposer du matériel type de VAES, qui n'est signalé dans aucune collection minéralogique de référence, ne permettent pas d'envisager une révision de nomenclature. Celle-ci aurait pu logiquement déboucher sur une définition de deux espèces distinctes au sein de la masuyite, différant autant entre-elles qu'elles diffèrent de la fourmariérite ou de la wölsendorfite, dans le groupe des oxydes hydratés d'uranium et de plomb.

- FRONDEL, C., 1958. Systematic mineralogy of uranium and thorium. *U.S. Geological Survey Bulletin* **1064**: 400 pp.
- PIRET, P., DELIENS, M., PIRET-MEUNIER, J. & GERMAIN, G., 1983. La sayrite, $\text{Pb}_2(\text{UO}_2)_5\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nouveau minéral; propriétés et structure cristalline. *Bulletin Minéralogique* **106**: 299-304.
- PIRET, P. & DELIENS, M., 1984. Nouvelles données sur la richétite $\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Bulletin Minéralogique* **107**: 581-585.
- PROTAS, J., 1957. La wölsendorfite, nouvelle espèce uranifère. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **244**: 2942-2944.
- PROTAS, J., 1959. Contribution à l'étude des oxydes d'uranium

hydratés. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie* **82**, 239-272.

SCHOEP, A., 1921. La curite, nouveau minéral radioactif. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **173**: 1186

TOUSSAINT, J., 1961. Sur la structure de la wölsendofite de Shinkolobwe. *Annales de la Société Géologique de Belgique* **84**: 365-373.

VAES, J. F., 1947. Six nouveaux minéraux d'urane provenant de Shinkolobwe (Katanga). *Bulletin de la Société belge de Géologie* **70**: 212-215.

Michel DELIENS
Section de Minéralogie et
de Pétrographie
Institut royal des Sciences naturelles
de Belgique
Rue Vautier, 29,
B - 1000 Bruxelles (Belgique)

Paul PIRET
Laboratoire de Chimie physique et
de Cristallographie
Université Catholique de Louvain
Place Louis Pasteur, 1,
B - 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique)

Manuscrit reçu le 15.1.1995

Manuscrit corrigé reçu le 20.8.1995