

Description de la ludjibaïte, un polymorphe de la pseudomalachite, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$

par PAUL PIRET* et MICHEL DELIENS**

* Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université, Bâtiment Lavoisier,
Place Louis Pasteur 1, B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

** Section de Minéralogie et de Pétrographie, Institut royal des Sciences Naturelles de Belgique,
rue Vautier 29, B1040 Bruxelles, Belgique.

Résumé. — La ludjibaïte a été trouvée dans un horizon de schiste micacé rouge à Ludjiba, Shaba, Zaïre, en association avec la pseudomalachite et la libéthénite. Elle forme des agrégats crêtés de petites lamelles bleu-vert (0,3 mm maximum) à la surface de cristaux vert foncé de pseudomalachite. Système triclinique, groupe spatial $P\bar{1}$, avec $a = 4,446(3)$, $b = 5,871(4)$, $c = 8,680(7)$ Å, $\alpha = 103,9(2)$, $\beta = 90,3(1)$, $\gamma = 93,2(2)^\circ$, $V = 219,5(3)$ Å³, $Z = 1$. Densité calculée : 4,36. Raies principales du diagramme de poudre [d(Å) (I) hkl] : 4,46(10)100, 2,462(5)120, 2,353(5)103 et 113, 3,02(2)102 et 2,408(2)103. Biaxe positif ou négatif, 2V grand, $n'_p = 1,786(2)$ et $n'_g = 1,840(5)$. Composition chimique : CuO 69,1, P₂O₅ 24,6, H₂O 6,3 %. Le composé artificiel correspondant à la ludjibaïte avait été synthétisé et sa structure déterminée par Shoemaker *et al.* (1981).

Mots-clés : ludjibaïte - nouveau minéral, phosphate, pseudomalachite, polymorphisme, Zaïre.

Description of ludjibaïte, a polymorph of pseudomalachite $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$.

Abstract. — Ludjibaïte occurs on red micaceous shale at Ludjiba, Zaire, in association with pseudomalachite and libethenite. It forms crest-like aggregates of small blue-green blades (up to 0.3 mm) on the surface of deep green crystals of pseudomalachite. Triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 4.446(3)$, $b = 5.871(4)$, $c = 8.680(7)$ Å, $\alpha = 103.9(2)$, $\beta = 90.3(1)$, $\gamma = 93.2(2)^\circ$, $V = 219.5(3)$ Å³, $Z = 1$. Calculated density : 4.36 g.cm⁻³. Strongest lines of X-ray powder pattern [d(Å) (I) hkl] : 4.46(10)100, 2.462(5)120, 2.353(5)103 and 113, 3.02(2)102 and 2.408(2)103. Biaxial positive or negative, 2V large, $\alpha' = 1.786(2)$ and $\gamma' = 1.840(5)$. Chemical composition : CuO 69.1, P₂O₅ 24.6, H₂O 6.3 %. The corresponding artificial compound had been prepared by Shoemaker *et al.* (1981) who had also determined the crystal structure.

Key-words : ludjibaïte - new mineral, phosphate, pseudomalachite, polymorphism, Zaire.

INTRODUCTION

Les structures cristallines de trois polymorphes de $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ ont été déterminées jusqu'à présent (Tableau I). La pseudomalachite, composé naturel monoclinique, a été étudiée par Ghose (1963) et par Shoemaker *et al.* (1977). Un composé synthétique monoclinique a été décrit sous le sigle PPM par Anderson *et al.* (1977), tandis qu'un composé synthétique triclinique l'a été sous le sigle QPM par Shoemaker *et al.* (1981). Un mélange de ces trois polymorphes a été trouvé à l'état naturel sur un échantillon de la collection minéralogique de l'Université de Harvard (Shoemaker et Kostiner, 1981) mais n'a pas fait l'objet d'une description. Depuis lors, le composé PPM a été trouvé à l'état naturel en RFA et décrit, sous le nom de reichenbachite, par Sieber *et al.* (1987). De notre côté, nous avons découvert le composé QPM sur

un échantillon provenant du Zaïre, ce qui nous permet de compléter les données déjà fournies par Shoemaker *et al.* (1981) et de décrire le minéral sous le nom de ludjibaïte.

LOCALISATION DU GISEMENT

Le site de Ludjiba se trouve au voisinage du confluent de la rivière du même nom avec la Mura, à une douzaine de km au sud-ouest de Kambove (Figure 1). Cette zone se trouve sur le flanc sud de l'anticlinal Pempere-Kitinda. Le long de son axe, on observe deux accumulations de Roan (Katangien inférieur du Précambrien *supérieur*) à l'est, la roche minéralisée a été exploitée dans le gisement de Shamitumba ; à l'ouest par contre, le Roan affleure sous forme de petits synclinaux stériles, à l'exception de celui de Ludjiba (direction N45°E, longueur :

G. S.	PHOSPHATES					ARSENIATES		
	Pseudomalachite		Ludjibaïte	QPM	Reichenbachite	PPM	Cornwallite	Cornubite
	$P2_1/c$		$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	4,4728 (4)		4,446 (3)	4,445 (1)	4,476 (2)	4,461 (1)	4,60	6,121 (1)
b (Å)	5,7469 (5)		5,871 (4)	5,873 (1)	10,691 (3)	10,684 (2)	5,81	6,251 (1)
c (Å)	17,032 (3)		8,680 (7)	8,668 (3)	9,198 (3)	9,186 (2)	17,61	6,791 (1)
α (°)	90		103,9 (2)	103,62 (2)	90	90	90	92,93 (1)
β (°)	91,043 (7)		90,3 (2)	90,35 (2)	92,47 (7)	92,31 (1)	92,25	111,30 (1)
γ (°)	90		93,2 (2)	93,02 (1)	90	90	90	107,47 (1)
V (Å ³)	438		220	220	440	438	470	227
Z	2		1	1	2	2	2	1
Réf.	(1)		(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)

TABLEAU I. — Données cristallographiques pour les polymorphes de $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ et $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ - QPM et PPM sont des composés synthétiques. Réf. (1) Shoemaker *et al.*, 1977 ; (2) ce travail ; (3) Shoemaker *et al.*, 1981 ; (4) Sieber *et al.*, 1987 ; (5) Anderson *et al.*, 1977 ; (6) Berry, 1951 ; (7) Tillmanns *et al.*, 1985.

Crystal data for $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ and $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ polymorphs. QPM and PPM are synthetic compounds.

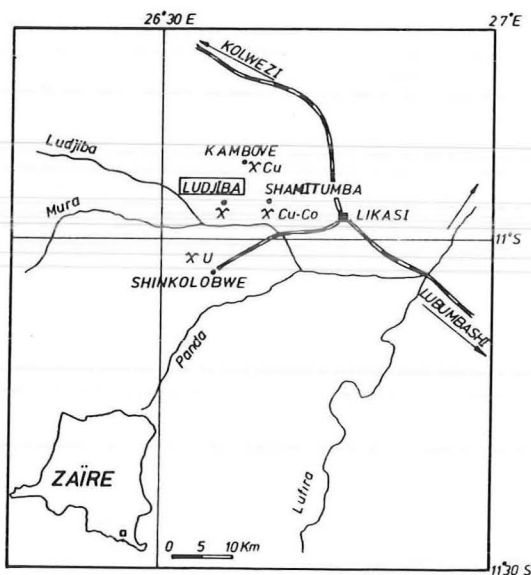


FIG. 1. — Schéma de localisation du gisement de Ludjiba.

Sketch map showing the location of the Ludjiba outcrop.

80 m) qui contient des minéralisations secondaires de cuivre et de cobalt, jadis exploitées de façon artisanale par les Zairois. L'échantillon renfermant la ludjibaïte est un "shale" rouge micacé appartenant vraisemblablement à l'horizon des dolomies stratifiées (D. strat.).

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

L'échantillon (15×10×2 cm) est recouvert d'un placage de rosettes centimétriques et d'écaïlles cristallines transparentes de libéthénite (Cu_2PO_4OH) vert olive pâle. De nombreux cristaux millimétriques translucides de pseudomalachite vert foncé reposent soit sur la libéthénite, soit directement sur la roche. En certains endroits, ces cristaux sont constitués d'agglomérats créés opaques bleu-vert qui sont en réalité des empilements de lamelles accolées de ludjibaïte. L'association des deux minéraux apparaît clairement sur la figure 2. La longueur maximale des lamelles de ludjibaïte est de 0,3 mm. Les cristaux de pseudomalachite paraissant intacts, il est probable que la ludjibaïte ne provient pas d'une altération de ceux-ci, mais plutôt d'une cristallisation ultérieure réalisée dans des conditions différentes. A l'œil nu, les empilements de plaquettes gardent plus ou moins la forme extérieure des cristaux sous-jacents de pseudomalachite. C'est donc la couleur particulière bleu-vert de la ludjibaïte qui constitue le premier critère visuel distinctif entre les deux phosphates de cuivre.

MORPHOLOGIE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les lamelles sont aplaties sur le plan (01 $\bar{1}$),

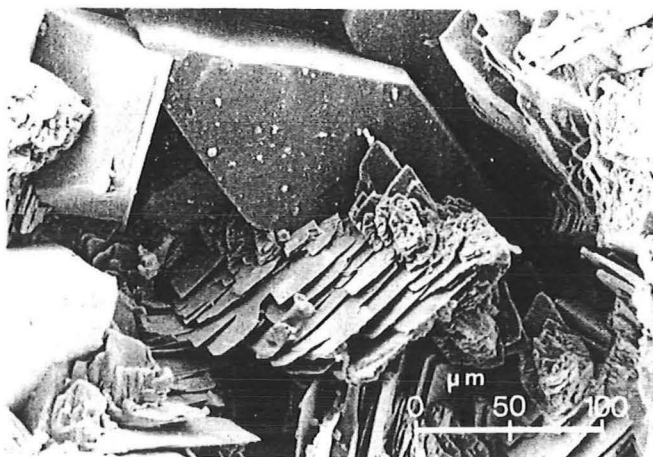


FIG. 2. — *Lamelles de ludjibaïte sur des cristaux de pseudomalachite* (photographie au microscope à balayage).
Blades of ludjibaïte on crystals of pseudomalachite (Scanning electron microscope image).

qui est aussi un plan de macle comme on peut le voir sur les clichés de Weissenberg. Il n'existe aucune autre direction caractéristique décelable.

Les cristaux sont translucides à opaques, avec un éclat vitreux. La fracture est inégale et la couleur de la poussière varie du blanc au bleu pâle. La dureté et la densité n'ont pu être mesurées à cause de la petitesse des grains ; la densité calculée vaut 4,36.

Optiquement, la ludjibaïte est biaxe (+ ou -). L'angle $2V$ est grand. A cause de l'absence de clivages et de directions de référence, on ne peut déterminer l'orientation optique. Seuls les indices minimum et maximum dans le plan des tablettes ont pu être mesurés ; pour la raie D du sodium, $n'_p = 1,786(2)$ et $n'_g = 1,840(5)$. Il existe un léger pléochroïsme bleu azur à bleu pâle.

COMPOSITION CHIMIQUE

L'analyse par microsonde électronique a été effectuée au Centre d'Analyse par Microsonde pour les Sciences de la Terre (Laboratoire de Pétrographie de l'Université de Louvain ; analyse de J. Wautier). L'analyse qualitative n'a montré que la présence de cuivre et de phosphore. Pour l'analyse quantitative, on a utilisé la pseudomalachite de Ludjibaïte comme étalon. Les moyennes de 10 mesures sont :

CuO : 68,4 % (de 67,3 à 69,5)
 P₂O₅ : 24,3 % (de 23,9 à 24,6)
 H₂O par différence à 100 % : 7,3 % (de 6,0 à 8,8)

Si on admet pour H₂O le pourcentage obtenu par la détermination de la structure (6,26 %), on obtient après remise de la somme à 100 % :

CuO : 69,1 %
 P₂O₅ : 24,6 %

Les valeurs théoriques pour la formule Cu₅(PO₄)₂(OH)₄ sont :

CuO : 69,08 %
 P₂O₅ : 24,66 %
 H₂O : 6,26 %

DIFFRACTION DES RAYONS X

Le système cristallin et les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de diagrammes de rotation et de Weissenberg. Les paramètres ont ensuite été affinés par moindres carrés à partir du diagramme de poudre. Les résultats sont donnés au tableau I. Ils ne sont pas significativement différents de ceux obtenus par Shoemaker *et al.* (1981) à partir de monocristaux du composé synthétique. Le diagramme de poudre est donné au tableau II. Il présente des analogies, mais aussi de nettes différences, avec ceux de la pseudomalachite et de la reichenbachite.

hkl	d _{calc}	d _{cbs}	I _{vis}	hkl	d _{calc}	d _{cbs}	I _{vis}
001	8,42	8,42	1	004	2,106	2,106	5
011	5,34	5,36	10	211	2,021		
100	4,44	4,46	100	113	2,019	2,017	20
110	3,60	3,61	10	211	2,012		
111	3,48	3,49	8	-	-	1,801	5
110	3,41	3,43	10	-	-	1,779	3
111	3,16	3,15	5B	-	-	1,748	2B
102	3,085	3,08	10	-	-	1,729	3
102	3,027	3,02	20	-	-	1,708	8
112	2,938	2,945	10	-	-	1,676	1
112	2,879	2,880	10	-	-	1,630	10
020	2,850	2,844	10	-	-	1,594	1
003	2,808	2,810	10	-	-	1,572	20
022	2,671	2,675	5	-	-	1,543	3
112	2,572	2,567	5	-	-	1,527	3
120	2,461	2,462	50	-	-	1,504	1
103	2,394	2,408	20	-	-	1,481	1
113	2,356	2,353	50	-	-	1,464	1
103	2,352			-	-	1,444	1
013	2,312	2,295	10B	-	-	1,424	7
023	2,288			-	-	1,403	7
121	2,248	2,241	10	-	-	1,345	1
200	2,219	2,219	15	-	-	1,332	15
121	2,144	2,141	5	-	-	1,317	1
022	2,138			-	-	1,301	1
201	2,136			-	-	1,285	1

TABLEAU II. — Diagramme de poudre de la ludjibaïte. Chambre Debye-Scherrer de 114,6 mm ; radiation $\text{CuK}\alpha$, filtre de nickel. d(hkl) en Å. Intensités estimées visuellement. B = raie large.

X-ray powder pattern of ludjibaïte. 114.6 mm Debye-Scherrer camera, Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation. d(hkl) in Å, visually estimated intensities. B = broad line.

LE GROUPE DE LA PSEUDOMALACHITE

Le tableau I présente les données cristallographiques pour les cinq minéraux du groupe de la pseudomalachite. En plus des 3 polymorphes de $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ que nous avons signalés dans l'introduction, il existe 2 polymorphes de $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$: la cornwallite et la cornubite. Si on compare les paramètres cristallins, on remarque que seuls deux des cinq polymorphes sont isostructuraux : la pseudomalachite et la cornwallite. La cornubite et la ludjibaïte ne sont pas bien qu'appartenant au même groupe

spatial (Tillmanns *et al.*, 1985). On peut donc prévoir l'existence de deux autres polymorphes de $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$, isotopes de la ludjibaïte et de la reichenbachite et d'un autre polymorphe de $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, isotype de la cornubite.

NOMENCLATURE ET CONSERVATION

Le nom ludjibaïte rappelle la localité d'origine. Il peut paraître dommage de ne pas faire apparaître la parenté étroite avec la pseudomalachite. Une nomenclature constituée d'un nom commun auquel on accole un suffixe est cependant réservée aux polytypes. Or la ludjibaïte, la pseudomalachite et la reichenbachite ne sont pas des polytypes car les différences entre les paramètres de la maille ne sont pas dues à des différences dans les empilements de feuillets similaires mais bien à des différences au sein même des feuillets.

L'échantillon-type a été divisé en deux fractions ; la première est enregistrée dans la collection minéralogique du Musée royal de l'Afrique centrale à Tervuren (Belgique) sous le n° RGM/4.445, la seconde dans la collection de l'Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, sous le n° R.C.3514.

La description et le nom ont été approuvés par la Commission des nouveaux minéraux de l'I.M.A. en avril 1987.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr J. Lhoest qui nous a procuré l'échantillon original, M. A. François, ancien directeur du département géologique de la Gécamine, pour les renseignements géologiques qu'il nous a transmis, et le Dr K. Wouters (IRSNB) pour les photos au microscope électronique à balayage.

Reçu le 17 juillet 1987
Accepté le 24 novembre 1987

RÉFÉRENCES

- ANDERSON, J.B., SHOEMAKER, G.L., KOSTINER, E. and RUSZALA, F.A. (1977). — The crystal structure of synthetic $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, a polymorph of pseudomalachite. *Am. Mineral.*, 52, 115-121.
- BERRY, L.G. (1951). — Observations on conichalcite, cornwallite, euchroite, lironite and olivenite. *Am. Mineral.*, 36, 484-503.
- GHOSE, S. (1963). — The crystal structure of pseudo-

- malachite, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Acta Cryst.*, 16, 124-128.
- SIEBER, N.H.W., TILLMANN, E. and MEDENBACH, O. (1987). — Hentschelite, $\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, a new member of the lazulite group, and reichenbachite, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, a polymorph of pseudomalachite, two new copper phosphate minerals from Reichenbach, Germany. *Am. Mineral.*, 72, 404-408.
- SHOEMAKER, G.L., ANDERSON, J.B. and KOSTINER, E. (1977). — Refinement of the crystal structure of pseudomalachite. *Am. Mineral.*, 62, 1042-1048.
- SHOEMAKER, G.L., ANDERSON, J.B. and KOSTINER, E. (1981). — The crystal structure of a third polymorph of $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Am. Mineral.*, 66, 169-175.
- SHOEMAKER, G.L. and KOSTINER, E. (1981). — Polymorphism in $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Am. Mineral.*, 66, 176-181.
- TILLMANN, E., HOFMEISTER, W. and PETITJEAN, K. (1985). — Cornubite, $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$, first occurrence of single crystals, mineralogical description and crystal structure. *Bull. Geol. Soc. Finland*, 57, 119-127.