

La vanmeersscheite $U(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 4 H_2O$ et la méta-vanmeersscheite $U(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$, nouveaux minéraux

par PAUL PIRET (*) et MICHEL DELIENS (**),

(*) Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université,
B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

(**) Département de Géologie et de Minéralogie,
Musée royal de l'Afrique centrale, B 1980 Tervuren, Belgique.

Résumé. — La vanmeersscheite (VM) et la méta-vanmeersscheite (mVM) se présentent en tablettes jaune canari. Optiquement les 2 minéraux sont biaxes négatifs; pour la VM : $2V = 56^\circ$, $n_p = 1,704$, $n_m = 1,715$, $n_g = 1,718$ et pour la mVM : $2V = 83^\circ$, $n_p = 1,67$, $n_m = 1,68$ et $n_g = 1,69$. Système orthorhombique avec pour la VM : $a = 17,06$, $b = 16,76$, $c = 7,023 \text{ \AA}$, $Z = 4$, groupe spatial $P2_1mn$, et pour la mVM : $a = 34,18$, $b = 33,88$, $c = 14,074 \text{ \AA}$, $Z = 32$, groupe spatial $Fddd$. Analyse chimique à la microsonde électronique : VM : UO_3 80,76, P_2O_5 10,40, H_2O 8,84 %; mVM : UO_3 83,24, P_2O_5 10,20, H_2O 6,56 %. La structure de la VM a été déterminée par diffraction des rayons X ($R = 12,6\%$). Type structural : phosphuranylite. Les deux minéraux proviennent de Kobokobo (Kivu, Zaïre). Les noms sont en l'honneur du cristallographe belge Maurice Van Meerssche.

Mots clés : Nouveaux minéraux, phosphates, uranium, uranyle, structure cristalline, Zaïre.

Vanmeersscheite $U(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 4 H_2O$ and meta-vanmeersscheite $U(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 2 H_2O$, new minerals.

Abstract. — Vanmeersscheite (VM) and meta-vanmeersscheite (mVM) occur as canary yellow tablets. Optically for VM : $2V(-) = 56^\circ$, $n_p = 1.704$, $n_m = 1.715$, $n_g = 1.718$, and for mVM : $2V(-) = 83^\circ$, $n_p = 1.67$, $n_m = 1.68$ et $n_g = 1.69$. Orthorhombic system with, for VM : $a = 17.06$, $b = 16.76$, $c = 7.023 \text{ \AA}$, $Z = 4$, space group $P2_1mn$, and for mVM : $a = 34.18$, $b = 33.88$, $c = 14.074 \text{ \AA}$, $Z = 32$, space group $Fddd$. Chemical analysis by electron microprobe : VM : UO_3 80.76, P_2O_5 10.40, H_2O 8.84; mVM : UO_3 83.24, P_2O_5 10.20, H_2O 6.56. The crystal structure of VM has been determined by X-ray diffraction ($R = 12.6\%$). Structure type : phosphuranylite. Both minerals occur at Kobokobo (Kivu, Zaïre). Names are in honor of the Belgian crystallographer Maurice Van Meerssche.

Key words : new minerals, uranium, uranyl, phosphates, crystal structure, Zaïre.

INTRODUCTION

La pegmatite à béryl et à colombite de Kobokobo (Kivu, Zaïre) renferme des concentrations locales uranifères. Dans ces zones, les phénomènes d'altération hydrothermale et supergène ont transformé l'uraninite primaire en une série de minéraux secondaires parmi lesquels les phosphates prédominent. L'examen de l'importante collection minéralogique du Musée royal de l'Afrique centrale se rapportant à ce gisement a montré la présence d'autunite, de phosphuranylite et de saléite, mais aussi de nouveaux phosphates d'uranyle et d'aluminium qui ont fait l'objet de travaux récents : la phuralumite et l'upalite (Deliens et Piret, 1979 a), la ranunculite (Deliens et Piret, 1979 b) la threadgoldite (Deliens et Piret, 1979 c) et la mundite (Deliens et Piret, 1981). L'étude récente de la collection minéralogique de l'Université de Louvain, ainsi que l'examen d'échantillons de Kobokobo mis à notre disposition par un collectionneur privé, a permis la découverte de deux nouveaux phosphates d'uranyle. Ces minéraux, qui ne renferment aucun autre cation

métallique que l'uranium appartiennent au groupe de la phosphuranylite. Ils sont décrits dans ce travail sous le nom de vanmeersscheite (en abrégé VM) et de méta-vanmeersscheite (en abrégé mVM).

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

Les deux minéraux ont exactement la même apparence. Ils constituent des amas de petits cristaux tabulaires, soit juxtaposés, soit groupés en faisceaux divergents. Ils sont intimement associés à des aiguilles incolores ou blanches de studtite $UO_4 \cdot 4 H_2O$.

La roche pegmatitique est constituée de grands cristaux roses de feldspaths potassiques, de plages centimétriques de muscovite et de petits cristaux idiomorphes de quartz enfumé. La surface est recouverte d'enduits jaunes de minéraux secondaires d'uranium. Outre la VM, la mVM et la studtite, on a identifié la méta-autunite, l'upalite et la threadgoldite. D'autres minéraux secondaires ou variétés minérales associés aux précédents, non assimilables à des espèces connues, sont encore à l'étude à l'heure actuelle.

CARACTÈRES OPTIQUES

Examinées au microscope, la VM et la mVM se présentent sous forme de plaquettes aplaties sur (010) et allongées selon [001]. La longueur maximale est de 0,4 mm. Les faces latérales (100) sont toujours présentes. Les plaquettes sont parfois terminées par les faces (101) et $(\bar{1}01)$ qui font entre elles un angle de $135,2^\circ$; l'angle (101) \wedge (100) vaut donc $67,6^\circ$ (Figure 1). Le clivage {010} est net, {100} est moins distinct. Les cristaux sont entremêlés d'aiguilles de studtite qu'ils renferment parfois en inclusions (Figure 2). Les plaquettes de VM et de mVM sont légèrement pléochroïques jaune à jaune pâle. Les données optiques sont, pour la VM : $2V(-) = 56^\circ$, $n_g = 1,718 \pm 0,002$, $n_m = 1,715 \pm 0,002$, $n_p = 1,704$ (calculé) et pour la mVM : $2V(-) \sim 83^\circ$, $n_g \sim 1,69$, $n_m \sim 1,68$, $n_p \sim 1,67$ (ces derniers indices peuvent varier légèrement d'un cristal à l'autre). Les angles $2V$

ont été mesurés à la platine de Fédorov. Les deux minéraux sont fortement fluorescents en vert aux UV (ondes courtes et ondes longues).

COMPOSITION CHIMIQUE

Les résultats de l'analyse quantitative à la microsonde électronique sont donnés au tableau I (analyse de J. Wautier, Laboratoire de Pétrographie de l'Université de Louvain). La méta-torbernite $\text{Cu}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a été utilisée comme étalon. Les corrections habituelles ont été effectuées (programme du type ZAF). L'analyse qualitative n'a montré que la présence d'uranium, de phosphore et d'oxygène. La quantité d'eau a été calculée par différence, la détermination directe n'étant pas possible étant donné les faibles quantités de matière disponible et la présence de studtite. Les formules obtenues à partir de la moyenne de 5 analyses sont $4\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour la vanmeersscheite et $4\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour la méta-vanmeersscheite.

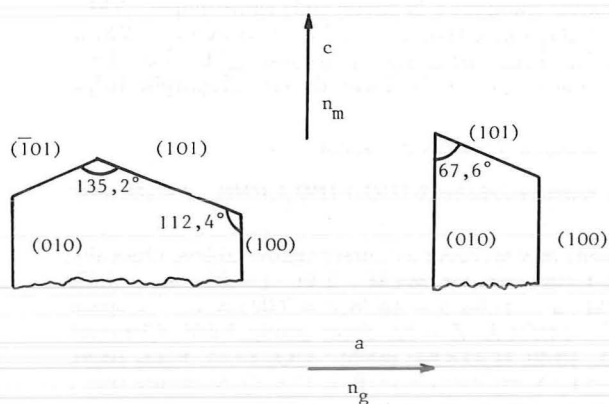


FIG. 1. — Deux cristaux typiques de vanmeersscheite avec indication de l'orientation optique.

Two typical crystals of vanmeersscheite with optical orientation.

VM	1	2	3	4	5	6	7	8
P_2O_5	10,3	10,5	10,5	10,1	10,6	10,40	1,03	10,05
UO_3	80,7	80,6	81,6	79,4	81,5	80,76	3,96	81,02
$[\text{H}_2\text{O}]$	[9,0]	[8,9]	[7,9]	[10,5]	[7,9]	[8,84]	6,87	8,93
mVM								
P_2O_5	10,4	10,3	9,6	9,7	11,0	10,20	0,99	10,31
UO_3	83,0	84,5	83,3	83,6	81,8	83,24	4,01	83,14
$[\text{H}_2\text{O}]$	[6,6]	[5,2]	[7,1]	[6,7]	[7,2]	[6,56]	5,02	6,55

TABLEAU I. — Analyse chimique de la vanmeersscheite et de la méta-vanmeersscheite. 1 à 5 : pourcentages expérimentaux (H_2O par différence à 100 %). 6 : moyennes. 7 : proportions moléculaires pour 17 oxygènes dans la partie anhydre. 8. pourcentages théoriques pour $4\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (VM) et $5\text{H}_2\text{O}$ (mVM).

Chemical analysis of vanmeersscheite and meta-vanmeersscheite. 1 to 5 : experimental percentages (H_2O by difference to 100 %). 6 : mean percentages. 7 : molecular ratio for 17 oxygens in the anhydrous part. 8. theoretical percentages for $4\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (VM) and $5\text{H}_2\text{O}$ (mVM).

DIFFRACTION DES RAYONS X

Le groupe spatial et les paramètres de la maille de la VM et de la mVM ont été déterminés à partir de spectres de rotation, de Weissenberg et de précession. Les résultats sont les suivants :

- pour la VM : groupe spatial $P2_1mn$ (d'après les extinctions systématiques et la détermination de la structure); $a = 17,06 \text{ \AA}$, $b = 16,76 \text{ \AA}$, $c = 7,023 \text{ \AA}$, $V = 2\,008 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, densité calculée 4,67;
- pour la mVM : groupe spatial $Fddd$ (d'après les extinctions systématiques); $a = 34,18 \text{ \AA}$, $b = 33,88 \text{ \AA}$, $c = 14,074 \text{ \AA}$, $V = 16.298 \text{ \AA}^3$, $Z = 32$, densité calculée 4,49.

La densité n'a pas été mesurée étant donné la faible quantité de matière disponible. On peut cependant

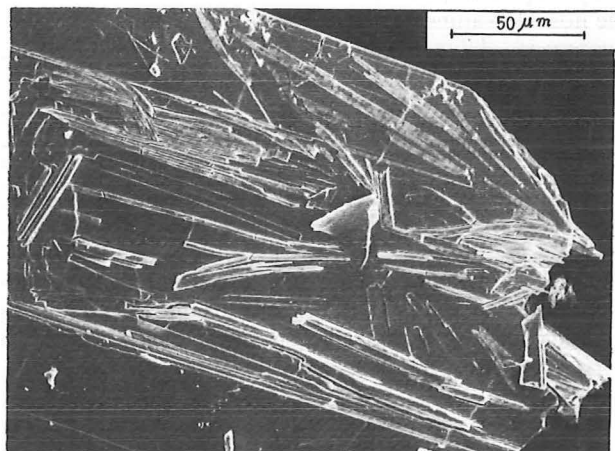


FIG. 2. — Tablettes de vanmeersscheite associées à des aiguilles de studtite. Photo au microscope électronique. Échantillon type.

Tablets of vanmeersscheite with needles of studtite. Electron microprobe photograph of type material.

vérifier l'ordre de grandeur en utilisant la loi de Gladstone-Dale qui permet de calculer une densité de 4,51 et 4,96 pour la VM et de 4,44 et 4,91 pour la mVM; dans chaque cas le premier chiffre est obtenu en utilisant les constantes de Larsen et Berman (1934), le second celles de Mandarino (1976). Les constantes de Larsen donnent un meilleur accord ce qui est généralement le cas pour les minéraux d'uranium.

Bien que cela ne soit pas immédiatement apparent au vu des données radiocristallographiques fournies ci-dessus, les spectres de monocristaux des deux minéraux sont en réalité extrêmement semblables. Si on écarte certaines réflexions très faibles, on obtient pour les deux minéraux une pseudo-maille orthorhombique I dont les paramètres sont proches de $a = 17,1$, $b = 16,8$ et $c = 7,04$ Å. Cela apparaît dans le spectre de poudre (tableau II) où seules sont présentes pour la VM les réflexions pour lesquelles $h + k + l = 2n$ et pour la mVM celles pour lesquelles $h = 2n$, $k = 2n$, $l = 2n$ et $h/2 + k/2 + l/2 = 2n$. Le spectre de poudre des deux minéraux est similaire à celui de l'upalite (Deliens et Piret, 1979 a) pour laquelle $a = 34,68$, $b = 16,81$ et $c = 13,72$ Å, avec comme groupe spatial $Bba2$.

vanmeersscheite				méta-vanmeersscheite			
hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	I _{vis.}	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	I _{vis.}
110	12,1	12,0	30	220	12,0	12,0	30
020	8,39	8,38	100	040	8,49	8,47	100
				202	6,50	6,51	10
220	5,96	5,98	80	440	6,01	6,02	90
130	5,30	5,31	50	260	5,38	5,36	50
211	5,14	5,16	20	422	5,19	5,17	10
301	4,41	4,42	40	602	4,44	4,43	40
040	4,18	4,19	70	080	4,23	4,24	50
321	3,905	3,909	50	642	3,921	3,924	40
420	3,808	3,801	30	840	3,814	3,815	30
411	3,558	3,562	20				
002	3,511	3,512	50	004	3,516	3,519	50
150	3,286	3,289	40	2.10.0	3,321	3,323	30
				404	3,249	3,254	20
501	3,069	3,069	70	10.0.2	3,073	3,078	70
521	2,887	2,882	70	10.4.2	2,886	2,890	60
620	2,689	2,693	15	12.4.0	2,690	2,700	5
451	2,470	2,467	50	8.10.2	2,487	2,484	30
631 } 170 }	2,378 2,371	2,384 2,371	20 B	2.14.0 } 12.6.2 }	2,393 2,392	2,396 2,392	25
				606	2,170	2,169	10
800	2,132	2,133	10	16.0.0	2,139	2,136	15
172	1,963	1,965	15				
503	1,931	1,930	20	10.0.6	1,933	1,934	20
523	1,879	1,861	20	10.4.6 } 2.18.0 }	1,879 1,871	1,886 1,871	8 B
190	1,848	1,851	5	16.0.4	1,825	1,826	5 B
802	1,827	1,823	5	12.14.2	1,784	1,784	5 B
671	1,773	1,772	5				
	1,679				1,672		8 B
	1,657						
	1,513						

TABLEAU II. — Spectres de poudre de la vanmeersscheite et de la méta-vanmeersscheite. Chambre Debye-Scherrer, diamètre 114,6 mm; radiation Cu K α , filtre Ni; distances réticulaires en Å, intensités estimées visuellement. B signifie « raie large ».

X-ray powder patterns of vanmeersscheite and meta-vanmeersscheite. 114.6 mm Debye-Scherrer camera; radiation Cu K α , filter Ni; D(hkl) in Å; visual intensities. B = broad line.

STRUCTURE DE LA VANMEERSSCHEITE

Bien que les cristaux soient loin d'être excellents, nous avons tenté une détermination de structure par diffraction des rayons X. Pour cela nous avons utilisé un petit cristal de dimensions approximatives $0,1 \times 0,1 \times 0,02$ mm³. Les intensités ont été mesurées grâce à un diffractomètre à 4 cercles Syntex P2₁, avec la radiation MoK α (monochromateur au graphite) et un angle 2θ maximum de 47°. Un balayage de 4° en ω a été nécessaire. On a obtenu ainsi 1 633 réflexions dont seulement 429 « observées » ($I > 2,5\sigma(I)$). Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. La structure a été résolue par la méthode de Patterson et affinée par séries de Fourier des différences et par moindres carrés (accord final pour toutes les réflexions observées : $R = 12,6\%$).

Les données n'étant pas suffisantes pour affiner séparément les paramètres des atomes d'oxygène, on a fait usage du procédé d'affinement par groupes contenu dans le programme SHELX de Sheldrick (1976). Les coordonnées atomiques et les constantes de température sont données dans le tableau III. La position des quatre molécules d'eau n'a pas pu être déterminée. La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue en s'adressant à l'un des auteurs (P. P.). La structure est représentée à la figure 3. Elle est constituée de feuillets $[(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_2]_n^{2n-}$ semblables à ceux qu'on trouve dans la dumontite (Piret-Meunier *et al.*, 1962) la phosphuranylite (Shashkin et Sidorenko, 1974), le phurcalite (Piret et Declercq, 1978) et la phuralumite (Piret *et al.*, 1979). Les paramètres des mailles montrent que ces feuillets doivent également exister dans les minéraux suivants, dont la structure n'a pas

	x	y	z	U
U(1)	0	215,5	256,6	0,019
U(2)	115,4	206,5	745,3	0,007
U(3)	-107,1	226,2	759,9	0,007
U(4)*	252,0	0	186,9	0,027
U(5)*	-241,5	0	163,8	0,027
P(6)	-198	193	271	0
P(7)	187	206	243	0
O(8)	-013	324	197	0
O(9)	-017	102	277	0
O(10)	139	104	700	0
O(11)	079	317	773	0
O(12)	-106	330	794	0
O(13)	-106	110	800	0
O(14)	001	198	-070	0
O(15)	-128	209	089	0,010
O(16)	-120	227	429	0,010
O(17)	000	184	586	0
O(18)	117	232	419	0,010
O(19)	120	192	075	0,010
O(20)	-266	264	273	0
O(21)	247	292	233	0
O(22)	-216	097	301	0
O(23)	233	117	306	0
O(24)*	190	0	449	0,084
O(25)*	314	0	-061	0,084
O(26)*	145	0	048	0,084
O(27)*	356	0	343	0,084
O(28)*	-348	0	312	0,084
O(29)*	-183	0	429	0,084
O(30)*	-301	0	-091	0,084
O(31)*	-135	0	031	0,084

TABLEAU III. — Coordonnées atomiques x, y, z en millièmes des paramètres a, b et c. Constantes thermiques en Å ($U = B/(8\pi^2)$) (peu significatives). L'astérisque dénoté des atomes en position spéciale dans le plan de symétrie. Écarts-type de l'ordre de 0,003 Å pour l'uranium, 0,02 Å pour le phosphore et 0,07 Å pour l'oxygène.

Atomic coordinates x, y, z ($\times 10^3$). Thermal constants in Å² ($U = B/(8\pi^2)$) (not very significant). * means atoms in special position in the plane of symmetry. Standard deviation approximately 0.003 Å for uranium, 0.02 Å for phosphorus and 0.07 Å for oxygen.

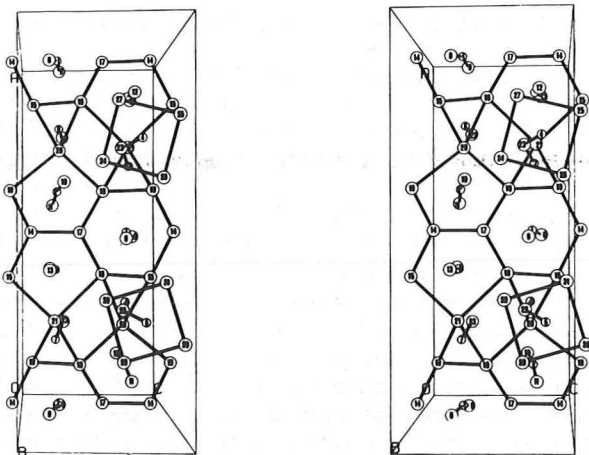


FIG. 3. — Dessin stéréoscopique d'une partie du contenu de la maille de la vanmeersscheite (programme Pluto, de Mortherwell et Clegg, 1978).

Stereoscopic drawing of part of the unit cell contents of vanmeersscheite (program Pluto, Mortherwell and Clegg, 1978).

été déterminée : bergénite, renardite, upalite, mundite et hügelite (ce dernier minéral avec AsO_4 au lieu de PO_4). Pour la description des feuillets nous renvoyons le lecteur à la structure déterminée avec le plus de précision : celle de la phuralumite (Piret *et al.*, 1979).

U(1)-O(8) 1,88	U(1)-O(14) 2,31	U(2)-O(14) 2,34	U(3)-O(14) 2,25
-O(9) 1,94	-O(15) 2,49	-O(17) 2,30	-O(15) 2,35
U(2)-O(10) 1,79	-O(16) 2,39	-O(18) 2,33	-O(16) 2,33
-O(11) 1,96	-O(17) 2,37	-O(19) 2,33	-O(17) 2,31
U(3)-O(12) 1,76	-O(18) 2,31	-O(20) 2,09	-O(21) 2,50
-O(13) 1,97	-O(19) 2,44		
U(4)-O(23) 2,15 (2x)	U(5)-O(22) 1,94 (2x)	P(6)-O(15) 1,78	P(7)-O(18) 1,77
-O(24) 2,12	-O(28) 2,09	-O(16) 1,82	-O(19) 1,67
-O(25) 2,03	-O(29) 2,11	-O(20) 1,66	-O(21) 1,76
-O(26) 2,07	-O(30) 2,06	-O(22) 1,65	-O(23) 1,75
-O(27) 2,09	-O(31) 2,04		

TABLEAU IV. — Principales distances interatomiques en Å. Les écarts-type sont approximativement 0,07 Å.

Principal interatomic distances in Å.

Standard deviations are approximately equal to 0.07 Å.

Dans tous ces minéraux les feuillets sont reliés entre eux par l'intermédiaire de cations Pb, Ca, Al et Ba. Dans la vanmeersscheite c'est l'uranium lui-même qui assure cette liaison. Il existe des groupes $[\text{U}(\text{OH})_4]^{2+}$ situés dans les plans de symétrie. Les ions OH^- se trouvent aux sommets d'un carré ; l'octaèdre autour de l'uranium est complété par deux atomes d'oxygène des groupes PO_4 appartenant à deux feuillets différents. Les principales distances interatomiques sont données dans le tableau IV. Le petit nombre et le manque de précision des données ne permettent pas d'obtenir des résultats plus satisfaisants. Cependant, la description de la structure doit être globalement exacte.

NOMENCLATURE

Les noms des deux minéraux sont en l'honneur du cristallographe belge Maurice Van Meerssche, professeur à l'Université de Louvain qui est le premier à avoir déterminé la structure d'un minéral appartenant au groupe structural de la phosphuranylite (structure de la dumontite, 1962). L'échantillon-type de vanmeersscheite (prononciation en symboles internationaux : vanmer[seit] est conservé dans la collection du Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Louvain sous le numéro F 360, celui de méta-vanmeersscheite, dans la collection du Musée royal de l'Afrique centrale sous le numéro RGM.13749. La description des deux minéraux a été approuvée par la commission des nouveaux minéraux de l'IMA par 16 voix contre 2, et les nouveaux noms par 18 voix contre 0.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Mr J. Wautier pour les analyses chimiques, les Dr J. P. Declercq et G. Germain pour leurs conseils quant à la détermination de la structure, le professeur J. Moreau et Mr M. Borzee, collectionneur, pour la mise à notre disposition des échantillons.

Reçu le 3 avril 1981

Accepté le 6 juillet 1981

RÉFÉRENCES

- DELIENS, M. et PIRET, P. (1979a). — Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. II. La phuralumite et l'upalite, nouveaux minéraux. *Bull. Minéral.*, 102, 333-337.
- DELIENS, M. et PIRET, P. (1979b). — Ranunculite, a new mineral. *Mineral. Mag.*, 43, 321-323.
- DELIENS, M. et PIRET, P. (1979c). — Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. IV. La threadgol-dite, nouveau minéral. *Bull. Minéral.*, 102, 338-341.
- DELIENS, M. et PIRET, P. (1981). — Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. V. La mundite, nouveau minéral. *Bull. Minéral.*, 104, 669-671.
- LARSEN, E. J. and BERMAN, H. (1934). — The microscopic determination of the non opaque minerals. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 848.
- MANDARINO, J. A. (1976). — The Gladstone-Dale relationship. Part. I. Derivation of new constants. *Can. Mineral.*, 14, 498-502.
- MORTHERWELL, S. and CLEGG, B. (1978). — Program for plotting molecular and crystal structures. Crystallographic Data Center, Université de Cambridge, Angleterre.
- PIRET-MEUNIER, J., LÉONARD, A. et VAN MEERSSCHE, M. (1962). — Structure de la dumontite. *Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sc.)*, 48, 751-760.
- PIRET, P. et DECLERCQ, J. P. (1978). — Phuralite. *Acta Cryst.*, B34, 1677-1679.
- PIRET, P., PIRET-MEUNIER, J. and DECLERCQ, J. P. (1979). — Structure of phuralumite. *Acta Cryst.*, B35, 1880-1882.
- SHASHKIN, D. P. and SIDORENKO, G. A. (1974). — Crystal structure of phosphuranylite. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 220, 1161-1164.
- SHELDRIK, G. M. (1976). — Program for Crystal Structure Determination, Université de Cambridge, Angleterre.