

La comblainite, $(\text{Ni}_x^{2+}, \text{Co}_{1-x}^{3+})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{(1-x)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, nouveau minéral du groupe de la pyroaurite

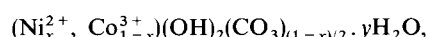
par PAUL PIRET,

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

et MICHEL DELIENS,

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

Résumé. — La comblainite provient du gisement uranifère de Shinkolobwe (Shaba, Zaïre). Elle se présente en agrégats cryptocristallins bleu turquoise. Indices de réfraction : $n'_g = 1,690$ et $n'_p = 1,684$; biréfringence faible. CO_2 , H_2O et OH^- décelés par spectrométrie infrarouge, Co et Ni mesurés à la microsonde électronique, charges de Ni et Co par ESCA. Formule chimique :

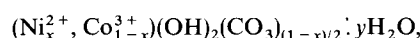


avec x proche de $2/3$. Système rhomboédrique avec $a = 7,796 \text{ \AA}$ et $\alpha = 22,47^\circ$; volume de la maille = $60,7 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$. Principales raies du diagramme de poudre (d , I, hkl) : $7,64 \text{ \AA}$ (100) 003, $2,567 \text{ \AA}$ (70) 012 et $3,808 \text{ \AA}$ (50) 006. Groupe structural de la pyroaurite et fortes analogies avec la takovite de Takovo (Serbie). Le nom en l'honneur de G. Comblain, technicien en minéralogie au Musée royal de l'Afrique centrale.

Mots clés : Comblainite, nouveau minéral, hydroxy-carbonate, groupe pyroaurite.

Comblainite, $(\text{Ni}_x^{2+}, \text{Co}_{1-x}^{3+})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{(1-x)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, New mineral of the pyroaurite group.

Abstract. — Comblainite occurs at Shinkolobwe, uranium deposit from Shaba, Zaïre. Turquoise blue cryptocrystalline crusts. Refractive indices : $n'_g = 1,690$ and $n'_p = 1,684$ with low birefringency. CO_2 , H_2O and OH^- investigated by infrared spectrometry and thermogravimetry, Co and Ni by microprobe analysis, valence states of Ni and Co by ESCA. Chemical formula :



with x near $2/3$. Rhombohedral with $a = 7.796 \text{ \AA}$ and $\alpha = 22.47^\circ$. Cell volume : $60.7 \text{ \AA}^3$. Strongest powder diffraction lines (d , I, hkl) : $7.64 \text{ \AA}$ (100) 003, $2.567 \text{ \AA}$ (70) 012 and $3.808 \text{ \AA}$ (50) 006. Structural group of pyroaurite and close similarity with takovite from Takovo (Serbia). Named after G. Comblain, mineralogist-technician (Musée royal de l'Afrique centrale, Tervuren).

Key words : Comblainite, new mineral, hydroxy-carbonate, pyroaurite group.

INTRODUCTION

La comblainite a été découverte dans la zone d'oxydation du gisement uranifère de Shinkolobwe, Shaba méridional, Zaïre. Ses propriétés montrent que le minéral appartient au groupe de la pyroaurite, et qu'il se

rapproche particulièrement de la takovite de Takovo.

Le groupe de la pyroaurite a été passé en revue par Taylor (1973). Nous nous limiterons à compléter le tableau I de son article en y introduisant des résultats récents (Tableau I).

La takovite de Takovo a été décrite en premier lieu par Maksimovic (1957). Son étude a été reprise et complétée récemment par Bish et Brindley (1977), qui ont montré l'appartenance du minéral au groupe de la pyroaurite.

DESCRIPTION

L'échantillon original de Shinkolobwe est constitué d'uraninite massive noire partiellement substituée par des minerais jaune-orangé, avec conservation des formes cubiques de l'uraninite. L'examen microscopique du minerai jaune-orangé révèle l'association de becquerelite et de curite microcristallines, typique du premier stade de l'altération dans la zone d'altération supergène des gisements d'uranium. L'ensemble est localement recouvert de croûtes cristallines constituées d'un feutrage d'aiguilles blanches de rutherfordine à la base et d'aiguilles prismatiques jaune ambre de becquerelite en

M^{2+}	M^{3+}	Nom	Référence la plus récente	paramètres a_H	c_H ($\text{\AA}$)
Mg	Al	Hydrotalcite	Allmann et Jepsen (1969)	3,054	22,81
Mg	Cr	Stichtite	Strunz (1970)	(6,19	46,47)
Mg	Fe	Pyroaurite	Allmann (1968)	3,109	23,41
Mg, Ni	Fe	Pyroaurite nickellifère	Wilson et al (1976)	3,1	23,04
* Mg	Ni	Sans nom	Lapham (1965)	3,12	23,19
Ni	Al	Takovite	Bish et Brindley (1977)	3,025	22,60
Ni, Mg	Al, Fe	*Hardleyite**	Nickel et al (1977)	3,018	22,58
Ni	Fe	Resweeite	White et al (1967)	6,13	45,61
Ni	Co	Comblainite	Ce travail	3,038	22,79
* Ni	Ni	Sans nom	Jambor et Boyle (1964)	3,07	22,74

* Ces minéraux ne sont pas présentés comme des carbonates; le CO_2 n'a pas été recherché par infrarouge. De plus l'étage d'oxydation de Ni n'a pas été déterminé expérimentalement.

** Variété de takovite.

TABLEAU I. — Le groupe de la pyroaurite : minéraux de formule $(\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ cristallisant dans le système rhomboédrique avec a_H proche de $3 \text{ \AA}$ et c_H de $23 \text{ \AA}$.

surface. La zone axiale des prismes de becquerelite de deuxième génération est pigmentée en noir par des oxydes hydratés de cobalt. L'échantillon est également saupoudré de nodules millimétriques jaune à orange de masuyite. La comblainite, associée à des amas lenticulaires d'hétérogénite cryptocristalline, constitue des bandes discontinues intercalées entre le minerai jaune orangé massif et les croûtes à cristaux de rutherfordine et becquerelite.

On ne distingue aucune structure cristalline au sein des lits millimétriques de comblainite; seul l'examen au microscope électronique permet d'observer la présentation en cristaux tabulaires (Figure 1). La couleur est bleu turquoise quand le minéral est relativement pur et vert jaunâtre quand des minéraux secondaires d'uranium tels que l'uranophane ou la métasaléeite sont intimement associés à la comblainite.



FIG. 1. — Cristaux tabulaires de comblainite de Shinkolobwe. Photographie au microscope électronique à balayage $\times 4\,000$.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Au microscope polarisant, la comblainite se présente sous forme de très petits cristaux à contour irrégulier, de couleur vert jaunâtre et non pléochroïques. La taille des individus ne dépasse pas une dizaine de microns. La biréfringence est faible, avec

$$n'_g = 1,690 \pm 0,002 \quad \text{et} \quad n'_p = 1,684 \pm 0,002.$$

L'absence de formes géométriques rend impossible la détermination de l'orientation optique.

COMPOSITION CHIMIQUE

1. Spectre infrarouge.

Le spectre infrarouge de la comblainite a été réalisé et interprété par Tarte (Institut de Chimie de l'Université

de Liège). Ce spectre, représenté à la figure 2, est assez semblable aux spectres obtenus par Bish et Brindley (1977) à partir de différentes takovites; il présente l'avantage de ne pas renfermer d'impuretés argileuses telles que la boehmite et la kaolinite associées aux takovites examinées par ces auteurs.

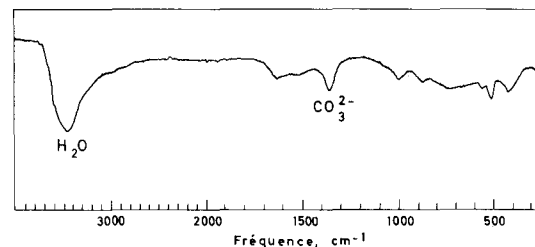


FIG. 2. — Spectre d'absorption infrarouge de la comblainite entre $3\,900$ et 250 cm^{-1} .

Il existe une première bande à $3\,420\text{ cm}^{-1}$ correspondant à des vibrations de valence de H_2O et OH . La bande à $1\,635\text{ cm}^{-1}$ est une vibration de déformation de H_2O . A $1\,365\text{ cm}^{-1}$ apparaît la vibration de valence de l'ion CO_3 ; cette bande unique dans le spectre de la comblainite est dédoublée dans les takovites, impliquant une symétrie plus basse de l'ion CO_3 dans ces minéraux. Les bandes à $1\,010$, 890 et 580 cm^{-1} , ainsi que l'absorption large centrée vers 750 cm^{-1} sont à mettre en relation avec la présence de quantités importantes d' H_2O ou d' OH qui donnent généralement des bandes floues ou diffuses dans cette région du spectre; elles correspondent soit à des vibrations de déformation de OH , soit à des mouvements de libration ou de translation de H_2O se comportant comme un bloc. Les bandes à 530 et 450 cm^{-1} correspondent très vraisemblablement à des vibrations cation-oxygène.

2. Analyse thermogravimétrique.

Deux analyses ont été réalisées à la thermobalance Cahn couplée à un enregistreur Stone. Les courbes sont représentées à la figure 3.

— Une première perte en poids qui se termine vers 175° correspond au départ de l'eau moléculaire (respectivement $12,66$ et $10,00\%$). Ces pourcentages représentent non seulement l'eau de la comblainite, mais également la déshydratation de la métasaléeite qui lui est associée.

— La deuxième perte en poids entre 250 et 340° correspond au départ du CO_2 et des OH (H_2O^+).

— Les deux inflexions à 480 et 710° , nettement visibles sur la courbe n° 1, peuvent être attribuées à la réduction du cobalt suivant les transformations :



— La perte continue observée au-dessus de 350° est vraisemblablement due à la continuation du phénomène de départ du CO_2 et des hydroxydes. Bish et Brindley (1977) qui obtiennent des allures très semblables pour les takovites avaient attribué la perte faible mais continue à la présence d'impuretés argileuses, non présentes dans la comblainite.

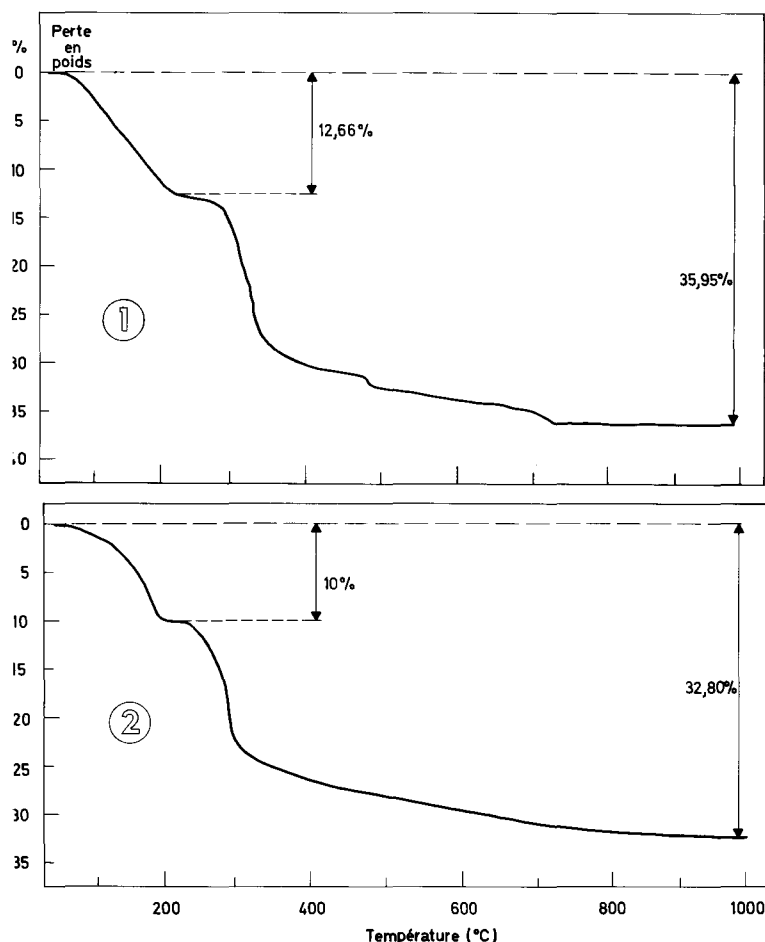


FIG. 3. — Courbes d'analyse thermogravimétrique de deux échantillons de comblainite de Shinkolobwe.

3. Analyse chimique qualitative.

L'analyse qualitative par fluorescence X a montré la présence de nickel, de cobalt et d'une quantité plus faible d'uranium. L'analyse qualitative à la microsonde électronique montre en outre la présence d'un peu de phosphore et de magnésium. Un balayage à la surface de l'échantillon montre que les quantités d'uranium et de phosphore sont inversement proportionnelles aux quantités de cobalt et de nickel. Par ailleurs, le spectre de diffraction X renferme les trois raies principales de la métasaléite $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. L'uranium, le phosphore et le magnésium décelés à l'analyse sont donc bien liés à ce minéral, dont de faibles quantités sont intimement associées à l'hydroxyde de nickel et de cobalt.

4. Étages d'oxydation du nickel et du cobalt.

Le spectre ESCA a été obtenu par Maroie *et al.* (1977) (*communication privée*) au Laboratoire de spectroscopie électronique des Facultés Universitaires de Namur. On y observe les raies Ni 2p, Co 2p et O 1s de la comblainite, la raie U 4f de la métasaléite et la raie C 1s provenant principalement du carbone de contamination.

Les raies Ni 2p présentent les satellites caractéristiques de l'ion Ni^{2+} ; au contraire, les raies Co 2p ont

l'allure caractéristique de l'ion Co^{3+} (très différente de celle de Co^{2+}).

5. Analyse chimique quantitative.

L'analyse chimique quantitative a été réalisée à la microsonde A.M.X. de la firme A.R.L. au Laboratoire de Pétrographie de l'U.C.L. Les étalons suivants ont été utilisés : NiO pour le nickel ; CoO pour le cobalt et la métatorbernite pour l'uranium. Les corrections ont été effectuées pour le nombre atomique suivant Duncumb et Reed (1968), pour l'absorption d'après Heinrich (1968) et pour la fluorescence secondaire d'après Reed (1965).

Avant d'examiner les résultats, il est nécessaire de rappeler les difficultés inhérentes à l'analyse de minéraux argileux tels que la comblainite ; elles sont de plusieurs ordres : le degré élevé et variable d'hydratation, la présence d'impuretés qu'il est impossible d'éliminer par des méthodes physiques, la rareté du minéral enfin dont de très faibles quantités seulement ont pu être prélevées pour l'expérimentation.

Nous avons procédé de la manière suivante à partir des résultats bruts fournis par l'analyse (Tableau II, colonne 1) :

- Les cations analysés à la microsonde sont exprimés sous forme d'oxydes Co_2O_3 (Co^{3+} mis en évidence par ESCA), NiO et UO_3 .

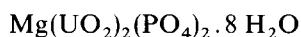
- Le magnésium et le phosphore, ainsi qu'une

Ech. 1	1	2	3	4	5
	Résultats bruts	Après déduction métasaléeite	Millimolec. x 10 ³	Cations x 10 ³	Nb d'ions pour Ni + Co = 9
Co ₂ O ₃	20,80	23,10	139	278	Co ³⁺ 2,90
NiO	39,30	43,66	584	584	Ni ²⁺ 6,10
UO ₃	4,24				
MgO (calc)	0,30				
P ₂ O ₅ (calc)	1,05				
H ₂ O (calc)	1,07				
CO ₂		5,54	126	126	CO ²⁻ 1,315
H ₂ O ⁺	21,29	15,75	875	1750	OH ⁻ 18,27
H ₂ O ⁻	11,59	11,59	644	1288	H ₂ O 6,70
	99,64	99,64			

Ech. 2	1	2	3	4	5
Co ₂ O ₃	20,20	23,02	141	282	Co ³⁺ 2,89
NiO	38,40	43,75	595	595	Ni ²⁺ 6,11
UO ₃	5,20				
MgO (calc)	0,37				
P ₂ O ₅ (calc)	1,29				
H ₂ O (calc)	1,31				
CO ₂	20,96	4,42	101	101	CO ²⁻ 1,02
H ₂ O ⁺		16,54	918	1836	OH ⁻ 18,84
H ₂ O ⁻	8,69	8,69	483	966	H ₂ O 9,92
	96,42	96,42			

TABLEAU II. — Composition chimique de deux comblainites de Shinkolobwe.

certaine quantité d'eau ont été attribués à la métasaléeite; les pourcentages de MgO, de P₂O₅ et d'H₂O ont été calculés en fonction du pourcentage mesuré de UO₃ pour reconstituer la métasaléeite de formule



(% théoriques : UO₃ 63,68, MgO 4,49; P₂O₅ 15,80 et H₂O 16,03).

— Les % de NiO et de Co₂O₃ ont alors été corrigés après déduction de la métasaléeite (Tableau II, colonne 2).

— Le total des % de CO₂, d'H₂O⁺, d'H₂O⁻ et d'O₂ (ce dernier étant lié à la transformation de Co₂O₃ en CoO) est fourni par la courbe thermopendéale, soit respectivement 35,95 et 32,79 % pour les deux échantillons analysés.

— Le % d'eau moléculaire (H₂O⁻) a été mesuré directement sur la courbe thermogravimétrique, déduction faite de l'eau attribuée à la métasaléeite, soit respectivement 11,59 % (12,66 - 1,07) et 8,69 % (10,00 - 1,31).

— Ont également été déduits du total de la perte en poids, les % d'O₂ liés à la transformation de Co₂O₃ en CoO, soit respectivement 2,0 et 1,83 %.

— Le reste de la perte en poids correspond alors à la somme des % de CO₂ et d'H₂O⁺ de la comblainite, soit respectivement 21,29 et 20,96 %.

— La mesure directe de CO₂ et de H₂O⁺ n'ayant pas été possible étant donné la faible quantité de matière, la répartition a été faite en se basant sur l'équilibre des charges.

— La colonne 5 du tableau II donne la répartition des ions sur la base de Ni + Co = 9.

Les formules suivantes peuvent être déduites pour les deux échantillons analysés :

1. Ni_{6,10}Co_{2,90}(CO₃)_{1,315}(OH)_{18,27} · 6,7 H₂O.
2. Ni_{6,11}Co_{2,89}(CO₃)_{1,02}(OH)_{18,84} · 9,92 H₂O.

Rapportées au contenu de la maille rhomboédrique ces formules deviennent, pour Z = 1 :

1. Ni_{2/3}Co_{1/3}(OH)₂(CO₃)_{1/6} · 3/4 H₂O.
2. Ni_{2/3}Co_{1/3}(OH)₂(CO₃)_{1/9} · 1,1 H₂O.

Si on néglige la faible quantité d'OH intercalaire, la formule générale pour la comblainite est la suivante :

(Ni_x · Co_{1-x})(OH)₂(CO₃)_{(1-x)/2} · yH₂O, avec x proche de 2/3.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

Le spectre de poudre de la comblainite est mentionné au tableau III. Il est très semblable à ceux des minéraux du même groupe structural, particulièrement à ceux des takovites de différentes provenances (Bish et Brindley, 1977).

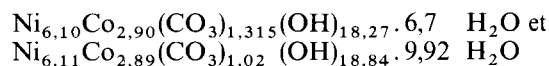
hkl	I	d _{obs}	d _{calc}	hkl	I	d _{obs}	d _{calc}
*	5	9,80	-	015	50	2,278	2,280
003	100	7,64	7,60	107	5	2,046	2,048
*	5	4,92	-	018	40	1,934	1,934
006	50	3,808	3,800	1.0.10	5	1,724	1,724
*	5	3,486	-	0.1.11	5	1,628	1,629
101	5	2,606	2,616	110	20	1,519	1,520
012	70	2,567	2,565	113	30	1,489	1,491
104	5	2,385	2,390	116	5	1,408	1,411

TABLEAU III. — Diagramme de poudre de la comblainite. Indices hexagonaux hkl, intensités estimées visuellement, d(hkl) observées et calculées. (Caméra de 114,6 mm, radiation Cu Kα, filtre de nickel).

* = réflexions de la métasaléeite.

On peut déduire du spectre que la maille est rhomboédrique avec $a = 7,796 \text{ \AA}$ et $\alpha = 22,47^\circ$. Les paramètres de la maille triple hexagonale sont : $a_H = 3,038 \text{ \AA}$ et $c_H = 22,79 \text{ \AA}$. Le volume de la maille rhomboédrique est de $60,7 \text{ \AA}^3$. Ces paramètres peuvent varier légèrement mais significativement d'un échantillon à l'autre.

Les groupes spatiaux possibles sont $R\bar{3}m$, $R3m$, $R\bar{3}$, $R32$ et $R3$. Les densités calculées pour Z = 1/9 et pour les formules ci-dessous :



sont respectivement de $3,16 \text{ g/cm}^3$ et $3,31 \text{ g/cm}^3$. La densité a été mesurée sur six grains par immersion dans des liquides denses (bromoforme et iodure de méthylène) et comparaison avec des verres synthétiques de densité connue. Il faut attendre 2 h pour que les grains soient complètement imprégnés. La comblainite a une densité nettement supérieure à 2,96 et légèrement inférieure à $3,09 \text{ g/cm}^3$, soit $3,05 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.

La structure est la même que celle de la pyroaurite (Allmann, 1968). La formule de structure est donc :



dans laquelle A représente des feuillets du type brucite et B, des ions et des molécules intercalaires.

NOMENCLATURE

Le nom du minéral est donné en l'honneur de Gordon Comblain, technicien en minéralogie au Musée royal de l'Afrique centrale, qui a découvert ce minéral, ainsi que d'autres espèces nouvelles du Zaïre.

Le nouveau minéral et le nom ont été approuvés par la *Commision on new minerals and mineral names* de l'*International Mineralogical Association* le 24 avril 1978 (minéral : 17/1 et nom 18/0).

L'échantillon type de comblainite est enregistré sous le n° RGM 2224 dans la collection du Musée royal de l'Afrique centrale à Tervuren, Belgique.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Professeur P. Tarte (Université de Liège) pour l'analyse infrarouge et l'interprétation des spectres, le Professeur J. Verbist et ses collaborateurs (Facultés Universitaires de Namur) pour l'analyse ESCA, le Professeur D. Laduron et J. Wautier (Université de Louvain) pour l'analyse à la microsonde.

L'un des auteurs (M.D.) participe à un projet d'étude de minéraux par spectrométrie infrarouge subventionné par le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective.

Reçu le 4 avril 1979.

Accepté le 27 juin 1979.

RÉFÉRENCES

- ALLMANN, R. (1968). — The crystal structure of pyroaurite, *Acta Cryst.*, B 24, 972/977.
- ALLMANN, R. et JEPSEN, H. P. (1969). — Die Struktur des Hydrotalkits. *Neues Jahrb. Min. Monatssh.*, 544/551.
- BISH, D. L. et BRINDLEY, G. W. (1977). — A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. *Amer. Min.*, 62, 458/464.
- DUNCUMB, P. et REED, S. J. B. (1968). — The calculation of stopping power and back scatter effects in electron probe micro-analysis. In Heinrich, K. J. F., N.B.S. Sp. Publ., 298, 133/154.
- HEINRICH, K. F. J. (1967). — Common sources of error in electron probe micro-analysis. *Advan. X-ray anal.*, 11, 40/45.
- JAMBOR, J. L. et BOYLE, R. W. (1964). — A nickel hydroxide mineral from Rock Creek, British Columbia. *Canad. Mineralogist*, 8, 116/119.
- LAPHAM, D. M. (1965). — A new nickeliferous magnesium hydroxide from Lancaster County, Pennsylvania. *Amer. Min.*, 50, 1708/1716.
- MAKSIMOVIC, Z. (1957). — A new mineral from Takovo, Serbia. *Zap. Srpskog Geol. Drustva*, 1955, 219/224. (*Mineral. Abst.*, 13, 624 (1958)).
- NICKEL, E. H., DAVIS, C. E. S., BUSSEL, M., BRIDGE, P. J., DUNN, J. H. et MAC DONALD, R. D. (1977). — Eardleyite as a product of the supergene alteration of nickel sulfides in Western Australia. *Amer. Min.*, 62, 449/457.
- REED, S. J. B. (1965). — Characteristic fluorescence corrections in electron-probe micro-analysis. *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 913/926.
- STRUNZ, H. (1957). — Mineralogische Tabellen. A.V.G. éd., Leipzig, p. 180.
- TAYLOR, H.F.W. (1973). — Crystal structure of some double hydroxide minerals. *Mineral. Mag.*, 39, 377/389.
- WHITE, J. S., HENDERSON, E. P. et MASON, B. (1967). — Secondary minerals produced by weathering of the Wolf Creek meteorite. *Amer. Min.*, 52, 1190/1197.
- WILSON, M. J., CRADWICK, P. D., BERROW, M. L., Mc HARDY, W. J. et RUSSEL, J. D. (1976). — Nickeloan pyroaurite from Leslie, Aberdeenshire. *Mineral. Mag.*, 40, 447/451.