

LES MINÉRAUX SECONDAIRES EN RELATION AVEC LES SULFURES DE LA RÉGION DE VIELSALM, BELGIQUE

Frédéric HATERT, Michel BLONDIEAU,
José DEHOVE et André-Mathieu FRANSOLET

SECONDARY MINERALS ASSOCIATED WITH THE SULFIDES FROM THE VIELSALM REGION, BELGIUM

Résumé

La wulfénite, la pharmacosidérite, la chalcophyllite et la mimétite ont été observées en association avec les sulfures présents dans les métapélites d'âge cambro-ordovicien du Massif de Stavelot, ainsi que dans les veines de quartz qui les recoupent.

Ces minéraux sont caractérisés par une analyse chimique qualitative et par un radiogramme de poudre de rayons X. Les paramètres de la maille quadratique de la wulfénite, $a = 5,420(2)$ et $c = 12,075(8)$ Å, et de la maille cubique de la pharmacosidérite, $a = 15,988(4)$ Å, ont également été calculés.

Pharmacosidérite, chalcophyllite et mimétite sont des arsénates nouveaux pour la Belgique.

Abstract

Wulfenite, pharmacosiderite, chalcophyllite and mimetite were identified in association with the sulfides occurring in the metapelites of Cambro-ordovician age from the Stavelot Massif, as well as in the crosscutting quartz veins.

These minerals are characterized by a qualitative chemical analysis and by their X-ray powder pattern. The parameters of the wulfenite tetragonal unit-cell, $a = 5.420(2)$ and $c = 12.075(8)$ Å, and of the pharmacosiderite cubic unit-cell, $a = 15.988(4)$ Å, have also been calculated.

Pharmacosiderite, chalcophyllite and mimetite are new arsenate minerals for Belgium.

Mots-clés: wulfénite, pharmacosidérite, chalcophyllite, mimétite, Massif de Stavelot, Belgique.

Key-words: wulfenite, pharmacosiderite, chalcophyllite, mimetite, Stavelot Massif, Belgium.

présenté le 17 septembre 1998

accepté le 22 octobre 1998

Introduction

Les sulfures, présents dans les métapélites d'âge cambro-ordovicien de la vallée de la Salm, entre Vielsalm et Salmchâteau, ainsi que dans les filons de quartz qui les recoupent, ont récemment fait l'objet d'une étude minéralogique approfondie (Hatert, 1996). Cette recherche se poursuit et a notamment conduit à caractériser de manière détaillée de nouvelles occurrences d'arsénopyrite dans la bordure méridionale du Massif de Stavelot (Hatert, 1997). De plus, les analyses ont permis d'identifier une série de minéraux secondaires en relation intime avec les sulfures. Alors que beaucoup de ces minéraux sont connus depuis plusieurs années (Mélon *et al.*, 1976), certains ont été décrits ultérieurement: posnjakite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Van Tassel, 1977), delafossite, CuFeO_2 (Van Tassel, 1978), ferrimolybdite, $\text{Fe}^{3+}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Van Tassel, 1983) et connellite, $\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Van der Meersche, 1987).

Le but de cette note est de compléter la longue liste des minéraux secondaires en décrivant la wulfénite, observée pour la première fois dans cette région, ainsi que trois arséniates, la pharmacosidélite, la chalcophyllite et la mimétite, espèces minérales nouvelles pour la Belgique.

Description des espèces minérales

WULFENITE, PbMoO_4

La wulfénite a été observée dans un filon de quartz minéralisé principalement en bornite, localisé dans les anciennes exploitations du Thier des Carrières à Cahay, près de Vielsalm (Hatert, 1996). Les cristaux à éclat gras et de couleur blanche ou brun caramel peuvent atteindre 300 μm . Ils présentent généralement les faces du quadroctaèdre direct {101}, dont l'orientation a été vérifiée par diffraction des rayons X. Les facettes du quadroctaèdre inverse {112} (Figure 1a et Planche 1a), du quadroctaèdre direct {104} (Figure 1b) et du prisme {100} ont également été observées. Parfois, le quadroctaèdre inverse {112} est dominant, associé aux facettes {101} moins développées (Figure 1c). D'autres cristaux se présentent sous un faciès plus allongé, constitué d'un quadroctaèdre direct très aigu et à faces courbes, sur lequel des mesures goniométriques se sont avérées impossibles (Figure 1d et Planche 1b). Les facettes {001} ont toutefois été reconnues sur de tels échantillons.

Le diagramme de poudre a permis de calculer les paramètres de la maille quadratique de la wulfénite de Cahay, à l'aide du programme d'affinement de Burnham (1991) et à partir de 25 réflexions corrigées suivant la méthode de Straumanis: $a = 5,420(2)$ Å et $c = 12,075(8)$ Å. Remarquons que ces paramètres sont légèrement inférieurs à ceux de la wulfénite de Richelle (Fransolet *et al.*, 1977).

Les analyses chimiques qualitatives ont mis en évidence, sur un spectre EDS, les éléments majeurs Pb et Mo, ainsi que des teneurs non négligeables en Fe et Cu.

PHARMACOSIDÉLITE

La pharmacosidélite de Cahay est constituée de cristaux parfois constitués de cristaux électroniques à balayage conduisant, selon leur développement de la face {001} pas encore avoir été observée.

A partir d'un diagramme de poudre de pharmacosidélite de Cahay, il a été permis de calculer les paramètres de la maille quadratique de Burnham (1991): $a = 5,420(2)$ Å et $c = 12,075(8)$ Å. Mutter *et al.* (1984) ont décrit la pharmacosidélite d'Angleterre.

Une analyse chimique a mis en évidence Fe, As et Cu, ce qui confirme l'identification de la pharmacosidélite occupant les canaux de la structure en remplaçant Fe sur la direction de l'aluminate.

de la vallée de
 les recouper,
 1996). Cette
 e détaillée de
 if de Stavelot
 de minéraux
 minéraux sont
 ultérieurement:
 Tassel, 1978),
 connellite,

secondaires en
 ainsi que trois
 ales nouvelles

principalement en
 Cahay, près de
 brun caramel
 tétraèdre direct
 s facettes du
 direct {104}
 tétraoctaèdre
 (Figure 1c).
 tétraoctaèdre
 sont avérées
 connues sur de

e quadratique
 91) et à partir
 2) Å et $c =$
 ceux de la

re EDS, les

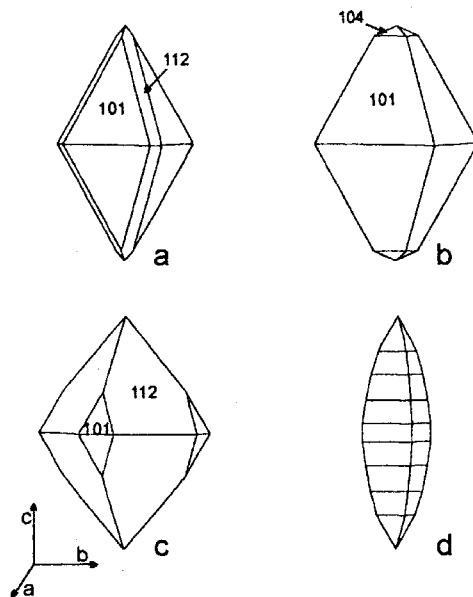


Figure 1.- Morphologie de la wulfénite de Cahay.
 Les dessins ont été réalisés à l'aide
 du programme SHAPE (Dowty, 1994).

PHARMACOSIDERITE, $KFe^{3+}_4(AsO_4)_3(OH)_{4.6-7}H_2O$

La pharmacosidérinite forme des enduits jaunâtres, vert pâle ou brunâtres, associés à l'arsénopyrite de Cahay (Hatert, 1997). Ces encroûtements, généralement massifs, sont parfois constitués de petits cristaux pouvant atteindre 100 μm . L'examen au microscope électronique à balayage a permis de reconnaître les formes {100} et {111}, qui peuvent conduire, selon leur développement relatif, à des cristaux présentant un faciès cubique (Planche 2a) ou tétraédrique (Planche 2b). Il est intéressant de remarquer que le développement de la pharmacosidérinite en tétraèdres, avec les fines faces du cube, ne semble pas encore avoir été décrit dans la littérature.

A partir d'un diagramme de poudre, obtenu sur des enduits microcristallins de pharmacosidérinite vert pâle de Cahay, 25 valeurs de d caractéristiques et corrigées ont permis de calculer le paramètre a de la maille cubique de ce minéral, à l'aide du programme de Burnham (1991): $a = 15,988(4)$ Å. Ce paramètre est assez proche de celui calculé par Mutter *et al.* (1984) pour la pharmacosidérinite de la mine de Pednandrea, Cornouailles, Angleterre.

Une analyse chimique qualitative, obtenue à partir d'un spectre EDS, a mis en évidence Fe, As et K comme éléments majeurs, avec de plus faibles teneurs en Al. Ceci confirme l'identification d'une pharmacosidérinite *sensu stricto*, avec K pour seul cation occupant les canaux de la structure de ce minéral. La présence de faibles teneurs de Al, remplaçant Fe sur les sites octaédriques, indique une légère substitution $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$, en direction de l'alumopharmacosidérinite, $KAl_4(AsO_4)_3(OH)_{4.6,5}H_2O$ (Schmetzer *et al.*, 1981).

en de la vallée de
 qui les recourent,
 (Hatert, 1996). Cette
 manière détaillée de
 Massif de Stavelot
 érie de minéraux
 ces minéraux sont
 ts ultérieurement:
 (van Tassel, 1978),
 et connellite,
 ux secondaires en
 n, ainsi que trois
 inérales nouvelles

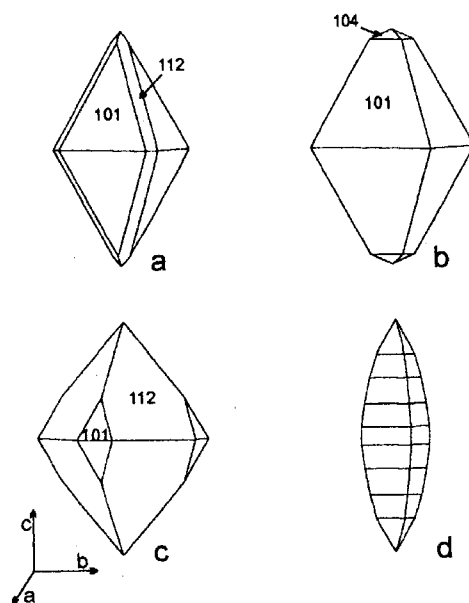


Figure 1.- Morphologie de la wulfénite de Cahay.
 Les dessins ont été réalisés à l'aide
 du programme SHAPE (Dowty, 1994).

principalement en
 à Cahay, près de
 ou brun caramel
 droctaèdre direct
 Les facettes du
 dre direct {104}
 le quadroctaèdre
 pées (Figure 1c).
 un quadroctaèdre
 s se sont avérées
 reconnues sur de

maille quadratique
 (1991) et à partir
 120(2) Å et $c =$
 urs à ceux de la
 spectre EDS, les
 Cu.

PHARMACOSIDERITE, $KFe^{3+}_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6-7H_2O$

La pharmacosidélite forme des enduits jaunâtres, vert pâle ou brunâtres, associés à l'arsénoopyrite de Cahay (Hatert, 1997). Ces encroûtements, généralement massifs, sont parfois constitués de petits cristaux pouvant atteindre 100 μm . L'examen au microscope électronique à balayage a permis de reconnaître les formes {100} et {111}, qui peuvent conduire, selon leur développement relatif, à des cristaux présentant un faciès cubique (Planche 2a) ou tétraédrique (Planche 2b). Il est intéressant de remarquer que le développement de la pharmacosidélite en tétraèdres, avec les fines faces du cube, ne semble pas encore avoir été décrit dans la littérature.

A partir d'un diagramme de poudre, obtenu sur des enduits microcristallins de pharmacosidélite vert pâle de Cahay, 25 valeurs de d caractéristiques et corrigées ont permis de calculer le paramètre a de la maille cubique de ce minéral, à l'aide du programme de Burnham (1991): $a = 15,988(4)$ Å. Ce paramètre est assez proche de celui calculé par Mutter *et al.* (1984) pour la pharmacosidélite de la mine de Pednandrea, Cornouailles, Angleterre.

Une analyse chimique qualitative, obtenue à partir d'un spectre EDS, a mis en évidence Fe, As et K comme éléments majeurs, avec de plus faibles teneurs en Al. Ceci confirme l'identification d'une pharmacosidélite *sensu stricto*, avec K pour seul cation occupant les canaux de la structure de ce minéral. La présence de faibles teneurs de Al, remplaçant Fe sur les sites octaédriques, indique une légère substitution $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$, en direction de l'alumopharmacosidélite, $KAl_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6,5H_2O$ (Schmetzer *et al.*, 1981).

Sur un échantillon des collections de l'Institut de Minéralogie de l'Université de Liège (n° 20280), provenant d'un filon de quartz minéralisé en bornite et localisé à Cahay, une cavité d'environ 1 cm de diamètre est tapissée de cristaux de chalcophyllite. Ces cristaux bleu turquoise à éclat nacré développent des tablettes pseudohexagonales pouvant atteindre 1 mm, aplaties parallèlement au plan de clivage parfait (0001).

Le diagramme de poudre, semblable à celui de la chalcophyllite de la mine El Teniente, Rancagua, Chili, a permis de confirmer l'identification de ce minéral (Tableau 1).

Une analyse chimique qualitative, sur spectre EDS, a mis en évidence Cu, As, Al et S comme éléments majeurs, ainsi que de plus faibles teneurs en P, V, Cl, Ca et U.

En association avec (Hatert, 1997), la mimetite pouvant atteindre 300 µm, et au microscope électronique à aiguilles (Planche 3).

Sur le diagramme de quelques raies de diffraction

L'identification de ce réalisée à partir d'un spectre éléments majeurs, avec de p

Chalcophyllite							
A		B		A		B	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
9,48	TF	9,51	100	2,121	tf	2,118	2
5,68	f	5,68	7	-	-	2,096	2
-	-	4,87	9	2,046	F	2,054	20
4,76	TF	4,756	55	1,979	f	1,992	3
3,89	f	3,907	6	-	-	1,953	2
3,59	F	3,615	13	-	-	1,906	4
3,33	f	3,336	4	-	-	1,891	7
3,16	F	3,174	17	1,860	f	1,869	8
-	-	3,112	6	-	-	1,808	3
-	-	3,076	4	-	-	1,795	8
-	-	2,999	7	1,780	F	1,785	15
2,949	f	2,955	4	-	-	1,736	5
2,809	tf	2,837	3	1,709	f	1,713	11
2,718	F	2,733	20	1,668	f	1,681	5
2,679	F	2,691	25	-	-	1,654	3
-	-	2,666	9	-	-	1,630	3
2,577	TF	2,591	45	1,619	f	1,624	5
-	-	2,505	3	-	-	1,5939	3
-	-	2,435	4	-	-	1,5870	4
-	-	2,382	2	-	-	1,5802	4
2,331	F	2,344	30	1,548	F	1,5544	19
-	-	2,270	3	1,529	F	1,5343	20
2,214	tf	2,220	4	-	-	1,4847	1
2,169	tf	2,178	5	1,472	F	1,4773	11
-	-	2,134	2	-	-	1,4694	1

TF: très fort. F: fort. f: faible, tf: très faible

Tableau 1.- Diagramme de poudre de la chalcophyllite.
A. Cahay, Belgique.
B. El Teniente, Chili (JCPDS, 39-1356).

MIMÉTITE, $Pb_5(AsO_4)_3Cl$

de l'Université de
et localisé à Cahay,
chalcophyllite. Ces
hexagonales pouvant

lite de la mine El
inéral (Tableau 1).
nce Cu, As, Al et S
a et U.

En association avec des cristaux d'arsénoyrite provenant des haldes de Cahay (Hatert, 1997), la mimétite se présente en cristaux aciculaires incolores à blanchâtres pouvant atteindre 300 μm , fréquemment groupés en agrégats fibroradiés. Lors de l'examen au microscope électronique à balayage, on a pu remarquer la section hexagonale des aiguilles (Planche 3).

Sur le diagramme de poudre, réalisé en caméra de Gandolfi (diamètre 114,6 mm), quelques raies de diffraction, caractéristiques de l'espèce, ont été observées (Tableau 2).

L'identification de ce minéral a été confirmée grâce à une analyse chimique qualitative réalisée à partir d'un spectre EDS, qui a mis en évidence la présence de Pb, As et Cl comme éléments majeurs, avec de plus faibles quantités de Fe et Cd.

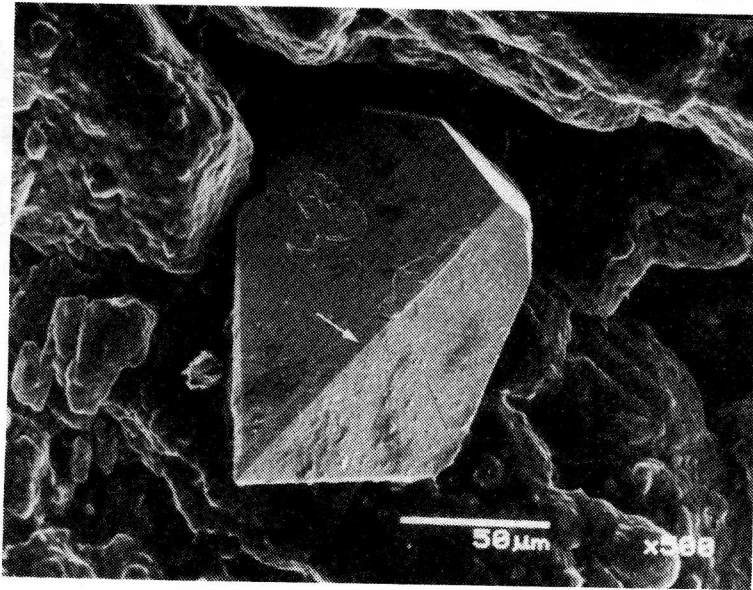
I/I_0

2
2
20
3
2
4
7
8
3
8
15
5
11
5
3
3
5
3
4
4
19
20
1
11
1

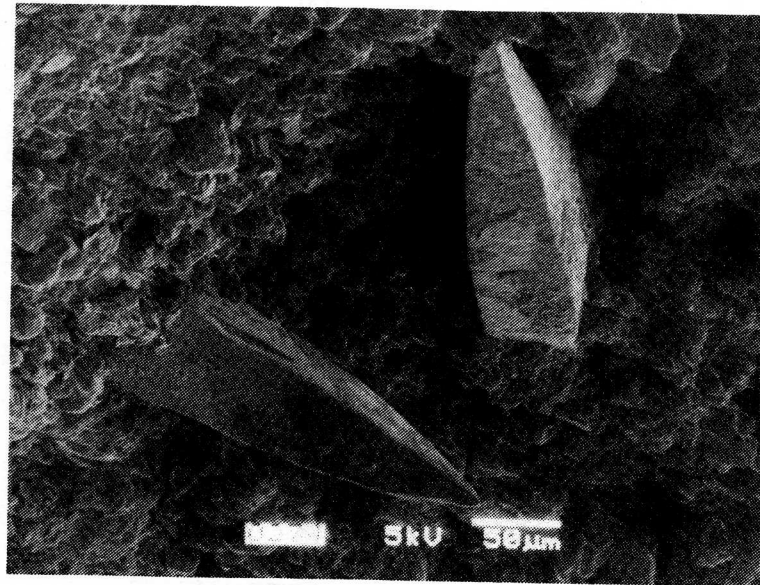
Mimétite				
Cahay, Belgique		Synthétique (JCPDS, 19-683)		
d (Å)	I	d (Å)	I/I_0	
-	-	5,13	4	
4,47	tf	4,44	18	
4,23	f	4,22	18	
-	-	3,81	2	
3,73	tf	3,72	10	
3,44	f	3,43	18	
3,37	f	3,36	40	
3,06	F	3,06	100	
3,02	F	3,01	90	
2,974	f	2,962	65	
-	-	2,853	2	
-	-	2,560	2	
-	-	2,492	2	
-	-	2,423	2	
-	-	2,337	4	
-	-	2,315	2	
-	-	2,233	6	
-	-	2,220	6	
-	-	2,110	30	
2,057	f	2,053	10	
-	-	2,037	6	
-	-	1,994	20	
-	-	1,964	18	
-	-	1,936	18	
1,899	TF	1,905	20	
1,854	F	1,860	8	

TF: très fort, F: fort, f: faible, tf: très faible

Tableau 2.- Diagramme de poudre de la mimétite de Cahay.



a



b

Planche 1a.- Cristal de wulfénite montrant les faces $\{101\}$, associées aux fines facettes $\{112\}$ indiquées par une flèche. Cahay, Vielsalm.
1b.- Quadroctaèdres aigus de wulfénite. Cahay, Vielsalm.



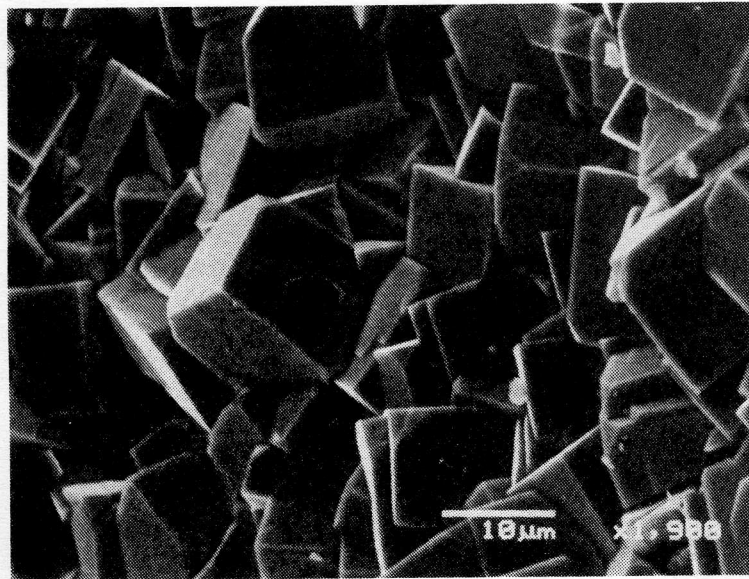
a



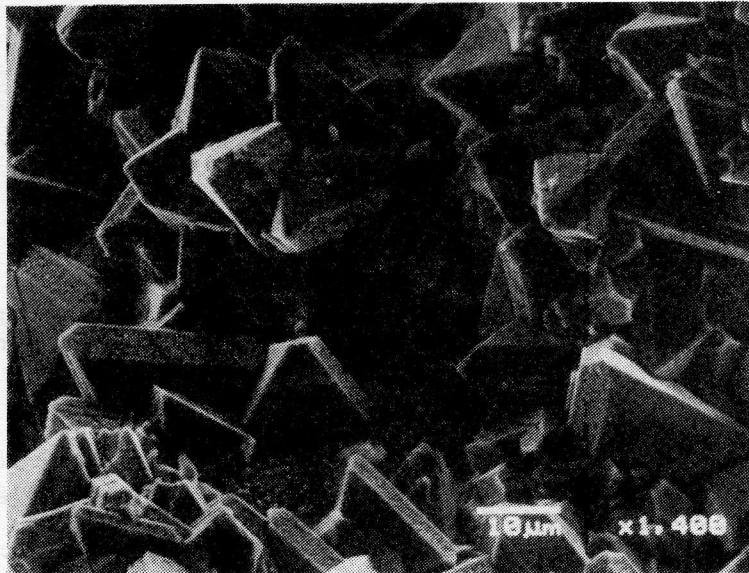
b

Planche 2a.-

2b.-



a



b

es aux
Vielsalm.

Planche 2a.- Cristaux de pharmacosidérite présentant la morphologie dominante du cube. Cahay, Vielsalm.

2b.- Tétraèdres de pharmacosidérite. Cahay, Vielsalm.

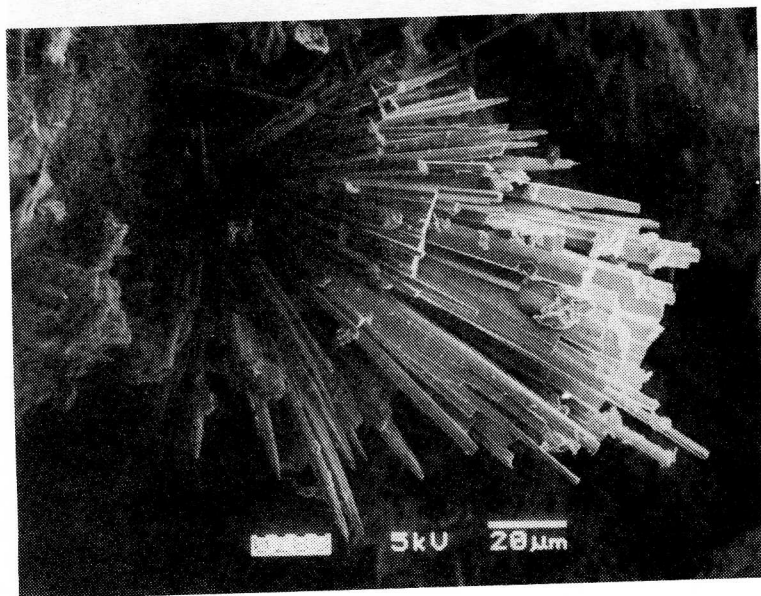


Planche 3.- Agrégat fibroradié de cristaux de mimétite, montrant la section hexagonale des aiguilles. Cahay, Vielsalm.

Conclusions

Jusqu'à présent, le seul arséniate ayant fait l'objet d'une description minéralogique en Belgique est le clinoclase de Moët-Fontaine, dans la vallée de la Lienne (Mélon, 1954; Mélon *et al.*, 1976). La pharmacosidérite, la chalcophyllite et la mimétite, décrites pour la première fois dans notre pays, viennent ainsi s'ajouter à la liste des minéraux déjà signalés dans la vallée de la Salm.

Les minéraux secondaires décrits ici sont peu abondants et de petite taille. Toutefois, leur présence contribue, de façon non négligeable, à mieux caractériser le gisement complexe des sulfures de la zone faiblement métamorphique de la vallée de la Salm.

Cette relation est évidente si on considère les arséniates, en particulier la pharmacosidérite et la mimétite intimement associées à l'arsénopyrite dont elles sont issues par oxydation. De la même manière, l'occurrence discrète de wulfénite ne peut résulter que de la remobilisation du molybdène, provenant de la molybdénite signalée dans cette partie du Massif de Stavelot par Van Tassel (1983), et du plomb, dérivant de la galène disséminée en inclusions minuscules dans les sulfures de cuivre (Hatert, 1996).

BURNHAM, C. V.
lattice para
DOWTY, E., 19
crystal mor
FRANSOLET, A.
plombifères
Belgique.
HATERT, F., 19
Stavelot. M
HATERT, F., 19
Royale des
JCPDS (Joint C
Diffraction
MELON, J., 19
Belgique,
MELON, J., B
Belgique.
MUTTER, G.,
natural a
Monatshe
SCHMETZER,
KAL₄[(OH)
Monatshe
VAN DER ME
VAN TASSEL
géologiq
VAN TASSEL
Annales
VAN TASSEL
de la Soc

Frédéric HAT
Universi
Michel BLON
José DEHOVI

BIBLIOGRAPHIE

- BURNHAM, C. W., 1991. *LCLSQ version 8.4, last-squares refinement of crystallographic lattice parameters*. Dept. of Earth & Planetary Sciences, Harvard University.
- DOWTY, E., 1994. *Shape for Windows, version 5.0. A computer program for displaying crystal morphology*. Shape Software, Kingsport, TN.
- FRANSOLET, A.-M., JEDWAB, J. & VAN TASSEL, R., 1977. Minéraux secondaires plombifères (cérusite, anglésite, pyromorphite, corkite et wulfénite) de Richelle, Belgique. *Annales de la Société géologique de Belgique*, **100**, 1-7.
- HATERT, F., 1996. *Etude minéralogique préliminaire de quelques sulfures du Massif de Stavelot*. Mémoire de Licence, ULg (inédit), 48 pp.
- HATERT, F., 1997. L'arsénopyrite du Massif de Stavelot, Belgique. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, **66(6)**, 381-390.
- JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), 1993. *Mineral Powder Diffraction File, Data Book*. Swarthmore, Pennsylvania, U.S.A. 782 pp.
- MELON, J., 1954. La clinoclase de Moët-Fontaine. *Annales de la Société géologique de Belgique*, **LXXVII**, B163-B164.
- MELON, J., BOURGUIGNON, P. & FRANSOLET, A.-M., 1976. *Les minéraux de Belgique*. Edition G. Lelotte, Dison (Belgique), 280pp.
- MUTTER, G., EYSEL, W., GREIS, O. & SCHMETZER, K., 1984. Crystal chemistry of natural and ion-exchanged pharmacosiderites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **Jg. 1984**, 183-192.
- SCHMETZER, K., HORN, W. & BANK, H., 1981. Alumopharmakosiderit, $KAl_4[(OH)_4(AsO_4)_3] \cdot 6,5H_2O$, ein neues Mineral. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **Jg. 1981**, 97-102.
- VAN DER MEERSCHÉ, E., 1987. Connellite-Vielsalm. *Nautilus-info*, Gent, juin 1987.
- VAN TASSEL, R., 1977. Occurrence de posnjakite en Belgique. *Annales de la Société géologique de Belgique*, **100**, 203-204.
- VAN TASSEL, R., 1978. Occurrence de la delafossite à Salmchâteau, Ardennes belges. *Annales de la Société géologique de Belgique*, **101**, 53-54.
- VAN TASSEL, R., 1983. Molybdénite, MoS_2 , ferrimolybdite, $Fe^{3+}_2(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O$. *Bulletin de la Société belge de Géologie*, **92(1)**, 62.

Frédéric HATERT & André-Mathieu FRANSOLET, Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège - Sart-Tilman, Bâtiment B.18, B-4000 Liège, Belgique.
Michel BLONDIEAU, Val des Cloches 131, B-6927 Tellin, Belgique.
José DEHOVE, Rue Chants des Oiseaux 22, B-5580 Rochefort, Belgique.