

DONNEES NOUVELLES SUR L'ANTHRAXOLITE DE VISE (BELGIQUE)¹

par

Diano ANTENUCCI & Pol BOURGUIGNON²

(5 figures et 1 tableau)

RESUME.- L'anthraxolite filonienne ou géodique du massif calcaire dinantien de Visé est un bitume dont la composition chimique élémentaire traduit une évolution assez poussée : $H/C \leq 0,55$, $O/C \leq 0,04$. Des données nouvelles confirment un rang relativement élevé, impliquant une certaine aromatisation. Le pouvoir réflecteur maximum dans l'huile ($N_D^{25^\circ C} = 1,515$) est de 3,76 %. Le diffractogramme de poudre montre un pic net d(002) à 3,43 Å. Ce composé a migré à l'état fluide simultanément au développement de filonnets de calcite.

Mots-clés : anthraxolite, aromatisation, réflectance, diffraction des rayons X, Belgique.

ABSTRACT.- New data on the anthraxolite from Visé (Belgium).

The bituminous substance, anthraxolite, occurs in geodes, veinlets, and fracture fillings cutting the Dinantian limestones from Visé. It is a mature compound with $H/C \leq 0.05$ and $O/C \leq 0.04$. A diffraction peak d(002) at around 3.43 Å and the reflectance measured in oil $R_{max} = 3.76$ % confirm a high aromatic character. This carbonaceous material migrated simultaneously with the development of calcite veins.

Key-words : anthraxolite, aromatization, reflectance, X-ray diffraction, Belgium.

1.- INTRODUCTION

Le composé carboné, trouvé de longue date dans le massif calcaire de Visé et qualifié d'anhracite, est décrit dans plusieurs notes reprises à l'inventaire des minéraux de Belgique sous la rubrique «anthraxolite» (Mélon *et al.*, 1976). En effet, ce matériau répond assez précisément à des caractéristiques considérées comme diagnostiques de spécimens américains (Dunn & Fisher, 1954). Des analogies de composition chimique élémentaire et de propriétés physiques suggèrent donc d'assimiler la substance de Visé à l'anhraxolite (Monseur, 1956).

Le terme anthraxolite suggéré par Chapman (Coleman, 1928) qualifie un combustible solide, ressemblant à l'anhracite, trouvé dans le Précambrien d'Amérique du Nord (Mancuso & Seavoy, 1981) en filons et remplissage de fissures. La première mention s'applique à une substance

du Lac Supérieur à 94,36 % de carbone, trouvée dans des filons de quartz avec pyrite. Mais le matériau accepté comme type d'anhraxolite serait celui du bassin de Sudbury, Ontario, qui titre 94,92 % de C (Ellsworth, 1928; King, 1963).

En vue de cerner davantage la personnalité de ce composé et de fixer son rang dans l'évolution de la matière organique, des données supplémentaires doivent préciser son identité sans toutefois reprendre l'examen de propriétés physiques ou chimiques connues.

2.- CONDITIONS DE GISEMENT

Un échantillonnage sur le terrain est actuellement irréalisable en quantité suffisante. Les spécimens examinés font partie des collections de

1. Manuscrit reçu le 28 mai 1986.

2. Institut de Minéralogie, Université de Liège, Sart-Tilman (B18), 4000 Liège, Belgique.

Minéralogie de l'Université de Liège, étiquetés «anthracite de Visé». Leur localisation exacte n'est pas indiquée mais les observations anciennes font référence aux carrières de Visé, rive droite de la Meuse, et spécialement à l'exploitation abandonnée en amont immédiat de la ville, à 1300 m du pont. Des matériaux apparemment semblables sont signalés dans d'autres carrières voisines ou localités plus éloignées (Mélon *et al.*, 1976).

L'antraxolite est un produit remanié mis en place dans des filonnets ou géodes à remplissage de calcite, au sein de calcaires dinantiens. Il se présente sous forme de globules, de cylindres légèrement coniques ou de fragments bréchiques. Ces différents faciès se retrouvent sous forme de débris éventuellement peu décalés recimentés par la calcite tels des éléments observés fréquemment sur planchers de grottes. Les bâtonnets constituent d'ailleurs parfois des ensembles stalagtiques. Des coulées coiffant un globule évoquent une mise en place à l'état visqueux. La structure macroscopique hélicoïdale des bâtonnets est connue de longue date (Mélon *et al.*, 1976). Les cylindres sont jointifs, non impressionnés, ou séparés par un mince film calcitique et marquent la paroi du minéral de leur empreinte. Il s'agit manifestement de mobilisation d'un composé à l'état fluide, solidifié simultanément à la minéralisation des vides du calcaire; une telle mise en place est postulée également pour des antraxolites américaines (Dunn & Fisher, 1954).

3.- METHODES

L'examen actuel porte sur la mesure du pouvoir réflecteur, la diffraction des rayons X, et se limite à l'interprétation de microanalyses anciennes. Ces dernières s'adressent à des échantillons dont le numéro de collection reste malheureusement inconnu.

Après examen au stéréomicroscope, les échantillons sont extraits mécaniquement de leur gangue calcaire et broyés manuellement jusqu'à obtention d'une fraction $\leq 75 \mu\text{m}$. Dans certains cas, un traitement par HCl 0,5N à froid permet l'élimination du contaminant carbonaté résiduel. Le diffractogramme de poudre sur support de verre est enregistré avec un équipement Philips PW 1390 utilisant la radiation $\text{FeK}\alpha$ et muni d'un monochromateur. La vitesse de déroulement du papier est de $1^\circ 2\theta/\text{min}$.

La valeur du pouvoir réflecteur maximum dans l'huile ($N_D^{25^\circ\text{C}} = 1,515$) représente une moyenne de 200 mesures effectuées dans les laboratoires de l'Institut National des Industries Extractives (I.N.I.E.X.).

4.- RESULTATS

4.1.- COMPOSITION CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Des résultats de l'analyse chimique élémentaire de composés carbonés sont reportés sur le diagramme de la figure 1 inspiré de Welin (1966), suivant les pourcentages molaires de C, H et O publiés ou recalculés. Les différents domaines sont circonscrits suivant l'appellation des auteurs pour les bitumes (Rutherford, 1928; Dunn & Fisher, 1954; Ellern *et al.*, 1964; Runnells, 1965; Snyman, 1965; Welin, 1966; Zezin & Sokolova, 1967; Ergun, 1968; Sato, 1976) et les anthracites (Quinn & Glass, 1958; Ergun, 1968; Izawa, 1968; Grew, 1974). Au sein de la lignée évolutive des charbons, bien individualisée, Izawa (1968) distingue : semi-anthracites, anthracites et méta-anthracites.

Le domaine des antraxolites est assez circonscrit avec 6 anciennes analyses belges (Mélon *et al.*, 1976), une soviétique (Zezin & Sokolova, 1967) et 3 américaines (Monseur, 1956), ces dernières étant plus proches des anthracites. Outre les teneurs en C, en H et en cendres, les analyses du composé belge fournissent la somme O + N, obtenue par différence. Dans ces conditions, la teneur en oxygène est évidemment surestimée et la position des résultats dans le diagramme n'est guère très

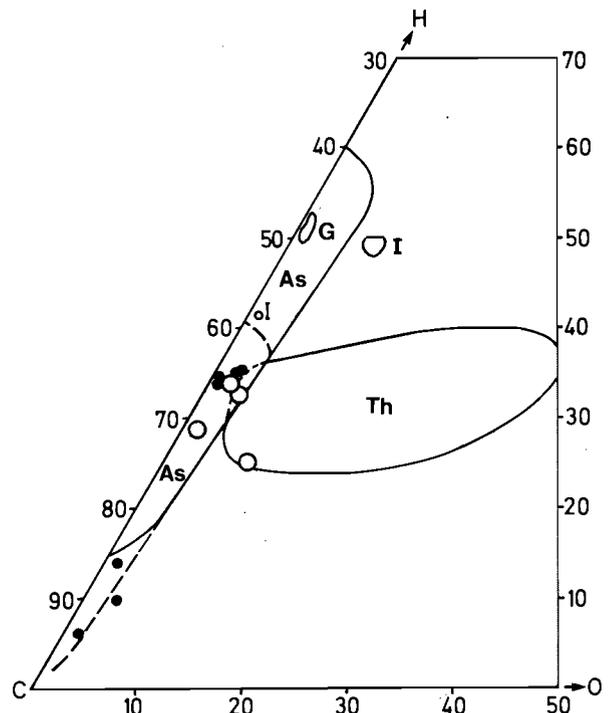


Fig. 1.- Pourcentages molaires C, H, O.

As: asphaltites; G: grahamites; I: imponites; Th: thucholites; tireté: anthracites; cercles noirs: antraxolites; cercles blancs: antraxolites de Visé.

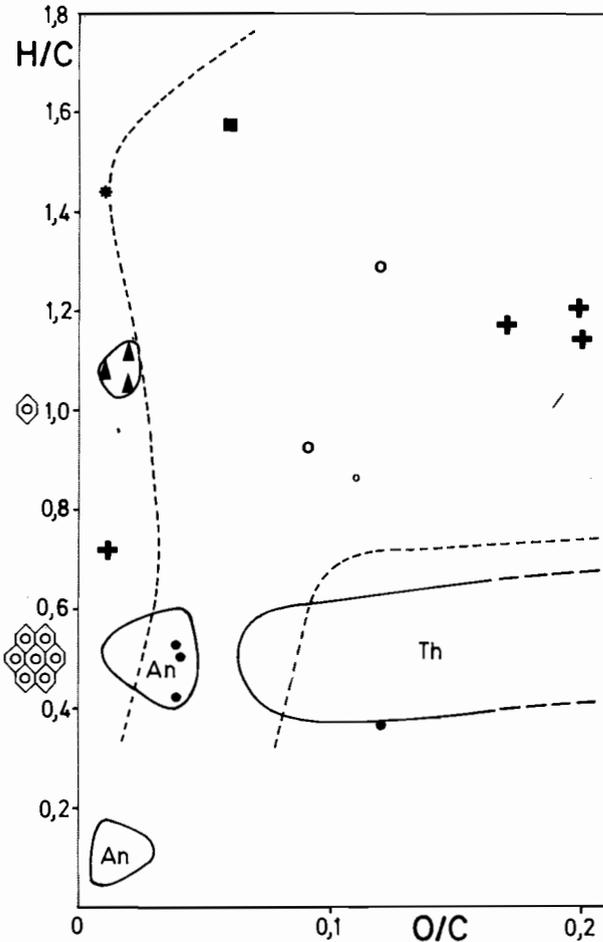


Fig. 2.- Diagramme de Van Krevelen (1961).

An: anthraxolites; cercles noirs: éch. de Visé; Th: thucholites; carré: élatérite; étoile: gilsonite; cercles blancs: albertites; croix: impsonites; triangles: grahamites.

précise. De plus, pour un échantillon isolé, la microanalyse se limite même à la somme O + N + S (analyse «d», in Mélon *et al.*, 1976). Sa position particulière ne reflète vraisemblablement pas la réalité.

Les thucholites les moins riches en O sont voisines des anthraxolites, ainsi que divers composés baptisés notamment impsonite, grahamite, dont certains sont aussi plus oxygénés. Enfin, un vaste domaine repris sous l'appellation plus vague d'«asphaltite» (Welin, 1966) interfère avec celui des anthraxolites.

D'autre part, la relation entre les rapports atomiques H/C et O/C est représentée sur le diagramme de Van Krevelen (fig. 2) pour les analyses fournissant des données suffisantes (Rutherford, 1928; Dunn & Fisher, 1954; Snyman, 1965; Welin, 1966; Zezin & Sokolova, 1967; Ergun, 1968). On a spécialement fixé sur ce graphique les échantillons auxquels les auteurs ont affecté un nom particulier afin de voir si la

qualification répondait à un critère chimique; il n'en est rien si ce n'est pour la grahamite. Avec un rapport $H/C \leq 0,55$ et $O/C \leq 0,04$, le matériau de Visé affiche un degré d'aromatisation sensiblement marqué, malgré les imprécisions analytiques. A ce propos, l'écart est davantage apparent pour l'échantillon repris à l'analyse «d» (in Mélon *et al.*, 1976).

4.2.- DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE

Du point de vue structural, le rang des composés carbonés est reflété par la valeur de $d(002)$ qui diminue au fil de l'évolution et tend à rejoindre celle du graphite (3,36 Å). La distinction porte donc sur ce paramètre tant pour les charbons: méta-anthracite 3,37 Å; anthracite 3,39 à 3,41 Å; semi-anthracite 3,48 à 3,59 Å (Izawa, 1968); que pour les bitumes: impsonite 3,5 Å; grahamite 3,5 et 4,4 Å; thucholite 4,5 Å; élatérite 4,6 Å; gilsonite 4,8 Å (Ergun, 1968); asphaltites 5,3 à 6,2 Å (Welin, 1966).

Pour l'anthraxolite, les données radiocristallographiques sont pratiquement inexistantes; un échantillon d'Alaska riche en carbone serait amorphe (Runnells, 1965).

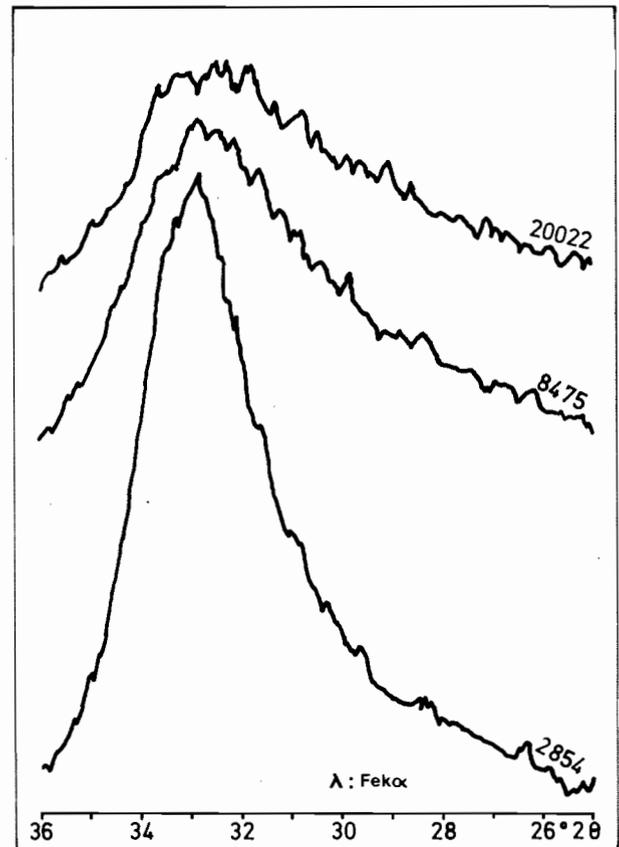


Fig. 3.- Physionomie de la réflexion (002).

Tableau 1.- Anthraxolite de Visé :
valeur (Å) de la réflexion d(002). Echantillons provenant des collections
de l'Institut de Minéralogie, Université de Liège.

A: diffractogramme de poudre; les raies* correspondent à la calcite en
impuretés; B. idem, après traitement à HCl 0,5N à froid.

n° échant.	A	B
2854	3,43 (Å)	3,43 (Å)
5011	3,42 3,03* 2,49* 2,28* 1,91*	3,42
5016	3,43 3,04* 2,50*	3,43
5017	3,42	3,42
8474	3,44 3,35 (?) 3,03*	3,42
8475	3,43 3,04*	3,43
20022	3,42 3,04*	3,43

Les diffractogrammes de poudre du matériau de Visé sont tous qualitativement très analogues, avec une réflexion vers 3,43-3,44 Å (tabl. 1). Des pics éventuels, d'intensité variable, éliminés après traitement à HCl, trahissent la présence de calcite. Le profil du pic de l'antraxolite varie légèrement selon les échantillons (fig. 3). Le pied est généralement évasé et le profil asymétrique; l'apex peut être parfaitement exprimé, légèrement ou fortement érodé. La première disposition est caractéristique du faciès tubulaire (n° 2854).

En conclusion, l'antraxolite est donc proche des semi-anthracites (Izawa, 1968) et d'autre part de l'impsonite (Ergun, 1968).

4.3.- REFLECTANCE

Sur le plan des propriétés optiques, l'évolution de la matière organique se traduit notamment par une augmentation de la réflectance. Ainsi Jacob (1975) mentionne les valeurs suivantes (en %) : gilsonite : < 0,01-0,17; grahamite : 0,4-0,8; épi-impsonite : 0,8-2; méso-impsonite : 2-3,5 et cata-impsonite : 3,5-10. L'échantillon n° 5011 de Visé révèle un pouvoir réflecteur maximum dans l'huile de 3,76 % ($\sigma = 0,10$).

5.- DISCUSSION

La réflectance élevée permet de qualifier le composé de cata-impsonite (fig. 4) d'après la classification de Jacob (1975). La teneur en matières volatiles correspondante serait de l'ordre de 5 %. Ainsi, cette observation optique assigne au matériau un caractère évolué.

Par comparaison avec certaines données diffractométriques publiées (French, 1964; Ergun,

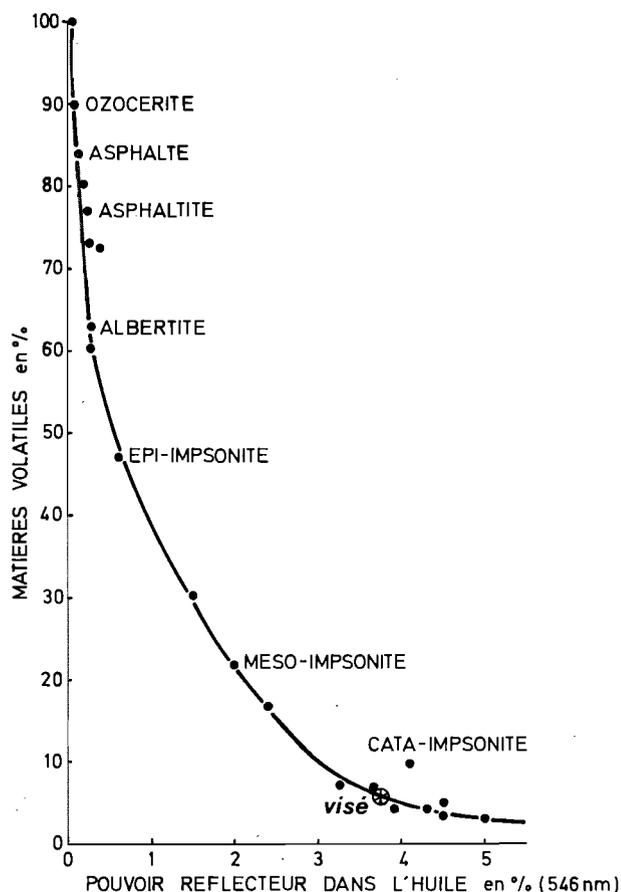


Fig. 4.- Position de l'échantillon 5011 sur le diagramme de Jacob (1975).

Ergun 1968, Izawa, 1968; Landis, 1971), la valeur d'environ 3,43 Å propre à la réflexion principale désigne un composé organique d'un rang élevé. Cette réponse unique correspond à des plans de type (001) (French, 1964; Ergun, 1968; Landis, 1971). Par analogie avec le graphite bien cristallisé, cette raie est toujours indexée (002) (French, 1964; Ergun, 1968; Landis, 1971; Dill, 1983). L'absence de raies (hkl) semble exclure une ordonnance tridimensionnelle du matériau, telle celle du graphite. Les échantillons de texture bréchique (nos 5016, 8474, 8475 et 20022) présentent un pic relativement semblable : pied très large, profil asymétrique avec une bande de diffraction comprise dans certains cas entre 3,35 Å et 3,50 Å (fig. 3). L'existence d'un plateau est sans doute l'image de distorsion au sein des couches hydrocarbonées provoquant ainsi des espacements interplanaires variables. Les auteurs qualifient généralement cette structure de turbostratique (Oberlin *et al.*, 1980). Le spécimen 2854 se distingue nettement par une réflexion plus aiguë, avec apex bien exprimé (fig. 3). Ainsi, la texture cylindrique semble jouir d'une meilleure ordonnance bidimensionnelle.

Par ses propriétés cristallographiques, l'an-

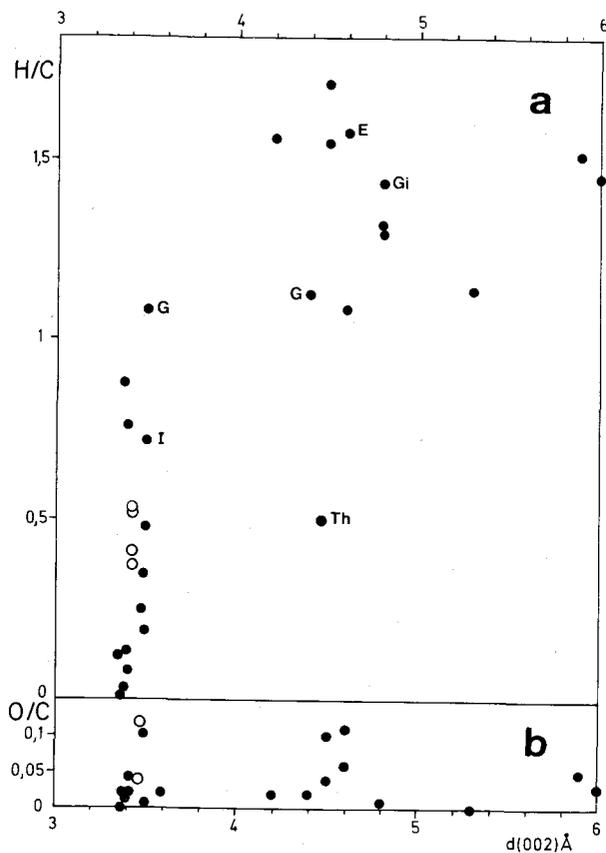


Fig. 5.- a) Relation $d(002)$ - H/C. b) Relation $d(002)$ - O/C.

E: élatérite; Gi: gilsonite; G: grahamite; I: impsonite;
Th: thucholite; cercles blancs: anthraxolite de Visé.

thraxolite se distingue donc des autres bitumes si ce n'est l'impsonite; mais le rapport H/C les différencie nettement.

La relation entre $d(002)$ et H/C (fig. 5a) est établie sur la base d'analyses chimiques et roentgenographiques de bitumes (Welin, 1966; Ergun, 1968; Spiro & Aizenshtat, 1983; Wedeking & Hayes, 1983) et des charbons (Izawa, 1968; Grew, 1974; Wedeking & Hayes, 1983).

La position des anthraxolites belges ne peut être déterminée avec précision puisque les données chimiques et cristallographiques ne s'adressent pas aux mêmes spécimens. Néanmoins, plusieurs échantillons montrent une variation entre 85 et 90 % de carbone ou présentent un pic entre 3,41 et 3,43 Å. On peut donc fixer une région du diagramme incluant ces deux groupes de données.

L'examen de cette figure permet les considérations suivantes. D'une manière générale, les matériaux caractérisés par un rapport H/C ≥ 1 , présentent des distances interplanaires (002) supérieures à 4 Å. Il s'agit de composés qualifiés d'asphaltite, gilsonite, et d'autre part, de résines (6 Å), auxquels correspondraient respectivement

des structures alicyclique et alicyclique peu organisée (Ergun, 1968). En revanche, la déshydrogénation conduisant à l'aromatization et au graphite (Van Krevelen, 1961; Durand & Monin, 1980), réduit l'espacement entre les plans d'orientation (001). Ainsi, pour des rapports H/C < 1 , les valeurs de $d(002)$ sont comprises entre 3,6 et 3,35 Å, cette dernière étant caractéristique du carbone pur. Les thucholites font exception, sans doute à cause de leur association directe aux gisements d'uranium.

La relation entre O/C et $d(002)$ paraît inexistante (fig. 5b). Si on examine le diagramme de Van Krevelen (fig. 2), on constate que l'aromatization s'effectue essentiellement par déshydrogénation ou déméthanation. On comprend dès lors que ces réactions affectent davantage le rapport H/C. C'est sans doute la raison pour laquelle la perte d'oxygène n'a pas ou peu d'incidence sur le plan structural. Les résultats obtenus en utilisant les coordonnées (H + O)/C et $d(002)$ sont analogues à ceux exprimés par la figure 5a et confirment les remarques relatives au rapport O/C.

Ainsi, la conjugaison de critères chimiques et cristallographiques, par le truchement du diagramme H/C - $d(002)$ (fig. 5a), suggère un changement de comportement du paramètre d correspondant approximativement à la valeur H/C = 1. Celle-ci marque le début de l'aromatization et pour des valeurs de H/C inférieures à l'unité, la distance interplanaire varie dans une fourchette très étroite. Une confirmation de cette situation intermédiaire est vraisemblablement illustrée par le matériau appelé grahamite (Ergun, 1968) qui est nanti d'un doublet (4,4 Å et 3,5 Å) et caractérisé par un rapport H/C à peine supérieur à l'unité.

6.- CONCLUSION

La réflectance, la diffraction des rayons X et l'examen de données chimiques permettent de préciser le rang élevé de l'anthraxolite de Visé dans l'évolution de la matière organique. Un pouvoir réflecteur de 3,76 %, une distance interplanaire $d(002)$ de l'ordre de 3,43 Å, des rapports H/C $\leq 0,5$ et O/C $\leq 0,04$, traduisent une aromatization poussée. D'après Jacob (1975), ce composé appartiendrait au groupe des cataimpsonites. D'autre part, ses conditions de gisement répondent à l'appellation «migrabitume» proposée par Alpern (1980).

Au sujet d'anthraxolites et impsonites du Canada, dont le mode de gisement rappelle celui de la région de Visé, King (1963) a postulé une origine secondaire d'une matière déjà très aromatique préalablement à sa mise en place.

La mise en oeuvre de méthodes d'analyse plus élaborées apparaît indispensable en vue d'une détermination encore plus fine susceptible d'éclairer davantage la genèse de ce bitume et ses relations historiques avec l'encaissant calcaire. Le cas de Visé peut sans doute être étendu à la matière organique rencontrée par les sondages néerlandais proches (Bless *et al.*, 1981), ce qui accroît l'intérêt d'investigations ultérieures.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement E. Poty pour ses indications de terrain et A.-M. Fransolet qui a accepté de critiquer le manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- ALPERN, B., 1980.- Pétrographie du kérogène. *Kerogen*. Ed. by B. Durand, Technip, Paris : 339-384.
- BLESS, M.J.M., BOONEN, P., BRONCKAERT, J. *et al.*, 1981.- Preliminary report on lower Tertiary - Upper Cretaceous and Dinantian - Famennian rocks in the boreholes Heugen - 1/1a and Kastanjelaan-2 (Maastricht, the Netherlands). *Meded. Rijks Geol. Dienst*, 35 (15) : 333-415.
- COLEMAN, A.P., 1928.- The anthraxolite of Sudbury. *Amer. J. Sci.*, 5e sér., 15 : 25-27.
- DILL, H., 1983.- Vein- and metasedimentary-hosted carbonaceous matter and phosphorus from NE Bavaria (FR Germany) and their implication on syngenetic and epigenetic uranium concentration. *N. Jb. Miner. Abh.*, 148 : 1-21.
- DUNN, J.R. & FISHER, D.W., 1954.- Occurrence, properties, and paragenesis of anthraxolite in the Mohawk Valley. *Amer. J. Sci.* 252 : 489-501.
- DURAND, B. & MONIN, J.C., 1980.- Elemental analysis of kerogens. *Kerogen*, Ed. by B. Durand, Technip, Paris : 113-142.
- ELLERN, S.S., PEN'KOV, I.N., SITDIKOV, B.S., VALEYEV, R.N. & MATYAYEVA, K.I., 1964.- Association of hydrothermal dolomite with bitumen and sulfides in the Devonian of the northern part of the Kazan-Kirov trough. *Doklady Acad. Sc. U.S.S.R., Earth Sci. sect.*, 145 : 150-152.
- ELLSWORTH, H.V., 1928.- Thucholite, a remarkable primary carbon mineral from the vicinity of parry sound, Ontario. *Amer. Mineral.*, 13 : 419-439.
- ERGUN, S., 1968.- X-ray studies of coals and carbonaceous materials. *U.S. Bur. Mines Bull.*, 648 : 38 p.
- FRENCH, B.M., 1964.- Graphitization of organic material in a progressively metamorphosed Precambrian Iron Formation. *Science*, 146 : 917-918.
- GREW, E.S., 1974.- Carbonaceous material in some metamorphic rocks of new England and other areas. *J. Geol.*, 82 : 50-73.
- IZAWA, E., 1968.- Carbonaceous matter in some metamorphic rocks in Japan. *J. Geol. Soc. Japan*, 74 : 427-432.
- JACOB, H., 1975.- Mikroskopphotometrische Analyse natürlicher fester erdölbitumina. Colloque international. Pétrographie de la matière organique des sédiments. Paris 1973 : 103-113.
- KING, L.H., 1963.- On the origin of anthraxolite and impsomite. Mines Branch Research Report R 116, *Dept. of Mines and Technical Surveys*, Ottawa, Canada.
- LANDIS, C.A., 1971.- graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contrib. Miner. Petrol.*, 30 : 34-45.
- MANCUSO, J.J. & SEAVOY, R.E., 1981.- Precambrian coal or anthraxolite : a source for graphite in high-grade schists and gneisses. *Econ. Geol.*, 76 : 951-954.
- MELON, J., BOURGUIGNON, P. & FRANSOLET, A.-M., 1976.- Les Minéraux de Belgique. *Ed. Lelotte*, Dison, Belgique, 280 p.
- MONSEUR, G., 1956.- Propos sur l'antraxolite de Visé. *Ann. Soc. géol. Belg.*, 79 : 219-231.
- OBERLIN, A., BOULMIER, J.L. & VILLEY, M., 1980.- Electron microscopic study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen. *Kerogen*. Ed. by B. Durand, Technip, Paris : 191-241.
- QUINN, A.W. & GLASS, H.D., 1958.- Rank of coal and metamorphic grade of rocks of the Narragausett basin of Rhode Island. *Econ. Geol.*, 53 : 563-576.
- RUNNELLS, D.D., 1965.- Anthraxolite derived from indigenous organic matter in Middle Devonian dolomite, Cosmos Hills, Alaska. *J. Sed. Petrol.*, 35 : 599-603.
- RUTHERFORD, R.L., 1928.- Anthraxolite from the northwest territories of Canada. *amer. Mineral.*, 13 : 516-518.
- SATO, S., 1976.- Organo-geochemical study on kerogen of sedimentary rocks in Japan. *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Ser. 3, 13 : 85-113.
- SNYMAN, C.P., 1965.- Possible biogenetic structures in Witwatersrand thucholite. *Trans. geol. Soc. s. Afr.*, 68 : 225-244.
- SPIRO, B. & AIZENSHTAT, Z., 1983.- Natural combustion and pyrolysis of bituminous rocks at the margin of Hatrurin, Israel. *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley & Sons : 799-807.
- VAN KREVELEN, D.W., 1961.- Coal, Elsevier, Amsterdam.
- WEDEKING, K.W. & HAYES, J.M., 1983.- Carbonization of Precambrian kerogens. *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley & Sons : 546-553.
- WELIN, E., 1966.- The occurrence of asphaltite and thucholite in the Precambrian bedrock of Sweden. *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, 87 : 509-596.
- ZEZIN, R.B. & SOKOLOVA, M.N., 1967.- Macroscopic occurrence of carbonaceous matter in hydrothermal deposits of the Khibiny pluton. *Doklady Acad. Sc. U.S.S.R., Earth Sci. sect.*, 177 : 217-220.