

CARMINITE ET KINTOREITE DE HOURT, MASSIF DE STAVELOT, BELGIQUE

Frédéric HATERT et Pierre LEFÈVRE

CARMINITE AND KINTOREITE FROM HOURT, STAVELOT MASSIF, BELGIUM

Résumé

La carminite et la kintoreite ont été identifiées dans les quartzites du Groupe de Deville à Hourt, Massif de Stavelot, Belgique. Ces minéraux sont caractérisés par une analyse chimique semi-quantitative. Les paramètres de la maille rhomboédrique de la kintoreite ont été calculés à partir du radiogramme de poudre de rayons X: $a = 7,309(9)$ et $c = 17,08(2)$ Å. Ces minéraux constituent de nouvelles espèces pour la Belgique.

Abstract

Carminite and kintoreite were identified in quartzites of the Deville Group from Hourt, Stavelot Massif, Belgium. These minerals are characterized by a semi-quantitative chemical analysis. The parameters of the kintoreite trigonal unit-cell, calculated from the X-ray powder pattern, are $a = 7.309(9)$ and $c = 17.08(2)$ Å. These minerals are reported for the first time in Belgium.

Mots-clés: carminite, kintoreite, Hourt, Massif de Stavelot, Belgique

Key-words: carminite, kintoreite, Hourt, Stavelot Massif, Belgium

Introduction

La bordure méridionale du Massif de Stavelot est caractérisée par une minéralogie exceptionnelle. Les roches du Groupe de la Salm, qui affleurent notamment à Vielsalm, Salmchâteau, Ottré et Bihain, sont particulièrement enrichies en manganèse, ce qui a permis la cristallisation de minéraux rares comme l'ardennite, la davreuxite ou l'ottrélite (Hatert *et al.*, 2002).

Récemment, la découverte d'or natif dans les quartzites du Groupe de Deville à Hourt (Hanson *et al.*, 1999) a suscité un regain d'intérêt pour les minéraux de cette région. L'arsénopyrite a été décrite en détail par Lefèvre & Hatert (2003), ainsi que plusieurs arséniates comme la scorodite, la mimérite et la pharmacosidérite. La graulichite-(Ce), une nouvelle espèce minérale dont la formule simplifiée correspond à $\text{CeFe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$, a également été décrite dans la carrière de Hourt (Hatert *et al.*, 2003).

Parmi les nombreux échantillons de Hourt, certains minéraux restaient toutefois indéterminés. La présente étude concerne la description minéralogique de petits cristaux rouges déposés dans les cavités laissées par l'arsénopyrite après sa dissolution, ainsi que de petits rhomboèdres aigus de couleur vert pâle à blanche, observés sur des cristaux de quartz.

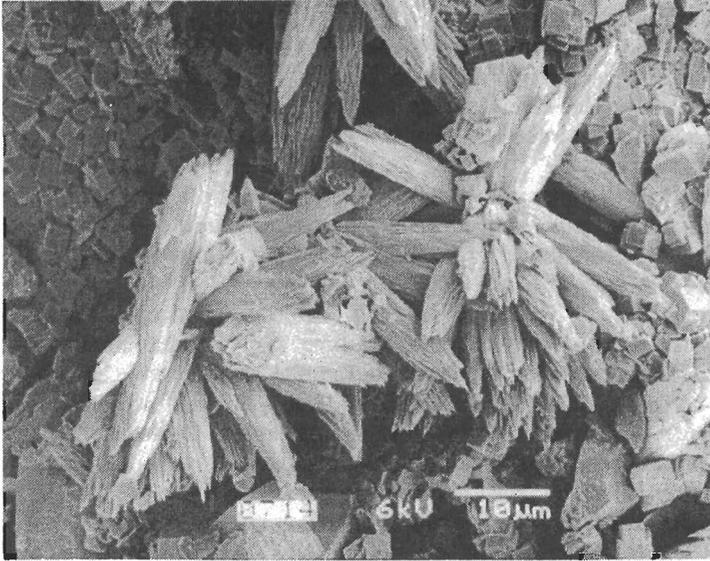
Méthodes analytiques

L'identification de la kintoreite a été effectuée par diffraction des rayons X, à l'aide d'une caméra Debye-Scherrer d'un diamètre de 114,6 mm, montée sur un générateur utilisant la radiation CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les paramètres cristallographiques ont été calculés grâce au programme d'affinement par moindres carrés LCLSQ version 8.4 (Burnham, 1991), à partir des valeurs de d corrigées par la méthode de Straumanis. Les analyses chimiques semi-quantitatives et les photographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JSM-840A, équipé d'un détecteur EDS.

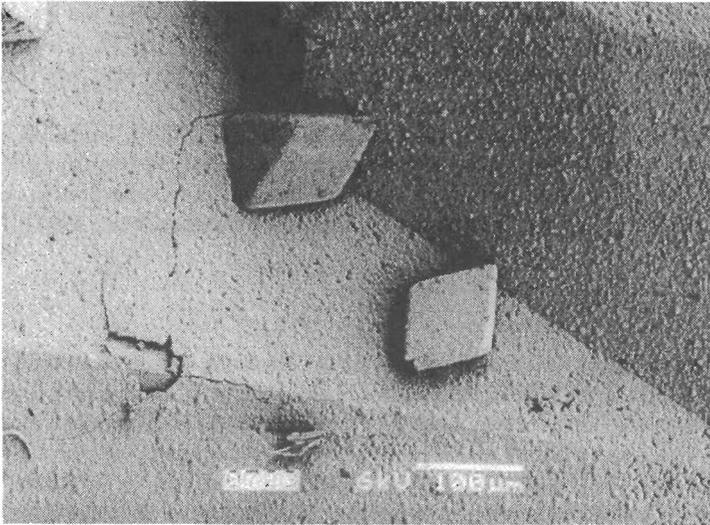
Descriptions minéralogiques

Carminite

La carminite, $\text{PbFe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$, se rencontre en cristaux fusiformes atteignant 30 μm de longueur, groupés en agrégats radiaires (Planche 1a). Ils sont associés à la pharmacosidérite, dans des cavités du quartzite laissées par l'arsénopyrite après sa dissolution (Planche 1a). L'identification du minéral repose sur une analyse chimique semi-quantitative qui met en évidence la présence de Pb, Fe et As, ainsi que Ca et Cd en plus faibles teneurs. La taille minuscule des cristaux n'a pas permis de réaliser un radiogramme de poudre de rayons X, mais la couleur rouge carmin et la composition chimique de ce minéral indiquent qu'il s'agit vraisemblablement de carminite. Une confusion est possible avec la ludlockite, $\text{PbFe}_4\text{As}_{10}\text{O}_{22}$, de couleur rouge à brun. Toutefois, les intensités relatives des pics du spectre EDS sont en meilleur accord avec la composition chimique de la carminite.



a



b

Planche 1a.- Agrégats de cristaux fusiformes de carminite, déposés sur un tapis de pharacosidérite provenant de Hourt, Belgique.

1b.- Rhomboédres aigus de kintoreite, déposés sur le quartz de Hourt.

Kintoreite

De petits rhomboèdres aigus de couleur vert pâle à blanche, atteignant une taille de 150 μm , ont été observés sur des cristaux de quartz de Hourt (Planche 1b). Leur identification s'est révélée assez délicate, car l'analyse chimique semi-quantitative a mis en évidence de nombreux éléments, notamment Pb, P, Fe et Al, ainsi que de moindres teneurs en Ca et en terres rares (Ce, La et Nd). De très faibles quantités de As et Sr ont également été observées. Le problème majeur est la détection du soufre à partir du spectre EDS, car le pic le plus intense de cet élément se localise au même endroit que le pic le plus intense du plomb. Pour cette raison, il s'est avéré impossible de confirmer ou d'infirmer la présence de soufre dans ce minéral.

Le radiogramme de poudres de rayons X (Tableau 1) indique que le minéral de Hourt présente une structure de type alunite. Ce type structural est commun à trois grands groupes de minéraux, à savoir le groupe de l'alunite, celui de la beudantite et celui de la crandallite. Parmi ces trois groupes, quatre minéraux montrent une composition chimique caractérisée par la présence de Pb, P et (Fe,Al) et par l'absence de As en quantités significatives: la corkite, la hinsdalite, la plumbogummite et la kintoreite. Les formules chimiques de ces minéraux, ainsi que leurs paramètres cristallographiques, sont présentés au Tableau 2, et comparés aux paramètres cristallographiques calculés pour le minéral de Hourt. Ce dernier minéral peut être identifié à la kintoreite, car ses paramètres cristallographiques sont semblables à ceux de la kintoreite de Broken Hill, New South Wales, Australie (Pring *et al.*, 1995; Tableau 2). La valeur inférieure du paramètre a de la kintoreite de Hourt, par rapport au paramètre a de la kintoreite de Broken Hill, est probablement liée au remplacement partiel de Fe^{3+} par Al, et de Pb par Ca et les terres rares. En effet, les rayons ioniques de Al et de (Ca,Ce,La et Nd) sont inférieurs à ceux de Fe^{3+} et de Pb, respectivement (Shannon, 1976).

La kintoreite est une espèce rare, et le minéral de Hourt constitue à ce jour la quatrième occurrence reportée dans la littérature, avec celles de Broken Hill, New South Wales, Australie (Pring *et al.*, 1995), de la mine Clara près de Oberwolfach, Allemagne, et de la mine Igelschlatt près de Grafenhausen, Allemagne (Gaines *et al.*, 1997).

Discussions et conclusions

Le premier arséniate décrit en Belgique est la clinoclase, observée à Moët-Fontaine par Mélon (1954). Durant près de 45 ans, cet arséniate est resté le seul recensé dans notre pays, jusqu'à la découverte de pharmacosidérite, de mimétite et de chalcophyllite associés aux sulfures de Vielsalm (Hatert *et al.* 1998). Plus récemment, la découverte d'or et d'arsénopyrite à Hourt (Hanson *et al.*, 1999) a suscité l'examen de nouveaux échantillons dans lesquels la pharmacosidérite, la mimétite, la scorodite et la graulichite-(Ce) ont été reconnues (Lefèvre & Hatert, 2003; Hatert *et al.*, 2003).

D'autres arséniates, qui ne sont pas signalés dans la littérature, ont été identifiés par diffraction des rayons X dans certains échantillons des collections du Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Liège. Des enduits verdâtres associés à l'arsénopyrite, recouvrant certains quartzites du Groupe de Revin provenant des Villettes (Hatert, 1997), sont constitués de pharmacosidérite. Des enduits jaunâtres de scorodite recouvrent le quartz et l'arsénopyrite à Court-St-Etienne (Echantillon ULG n° 10492).

Tableau 1.- Radiogramme de poudre de la kintoreite de Hourt, comparé à celui de la kintoreite de Broken Hill.

Kintoreite, Hourt [*]			Kintoreite, Broken Hill ^{**}		
$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I^{***}	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_0	hkl
5,936	5,935	f	5,96	90	1 0 1
-	-	-	5,66	2	0 0 3
-	-	-	5,09	5	0 1 2
3,662	3,654	f	3,67	60	1 1 0
-	-	-	3,52	20	1 0 4
3,082	3,075	TF	3,07	100	1 1 3
-	-	-	2,985	2	0 1 5
2,959	2,968	TF	2,971	40	2 0 2
2,850	2,847	f	2,818	40	0 0 6
2,547	2,543	tf	2,538	50	2 0 4
2,444	2,440	f	-	-	0 0 7
-	-	-	2,374	20	2 1 1
-	-	-	2,306	20	2 0 5
2,270	2,277	f	2,257	50	1 0 7
-	-	-	2,232	10	1 1 6
2,204	2,206	f	-	-	2 1 3

*: Caméra de Debye-Scherrer, diamètre 114,6 mm, CuK_α ($\lambda = 1,5418$ Å). Les valeurs de $d_{calc.}$ ont été calculées d'après les paramètres cristallographiques $a = 7,309(9)$ et $c = 17,08(2)$ Å. **: Pring *et al.* (1995). ***: TF = très fort, F = fort, f = faible, tf = très faible.

Tableau 2.- Comparaison entre les paramètres cristallographiques de phosphates de fer, d'aluminium et de plomb à structure alunite.

Minéral	Formule	Groupe spatial	a (Å)	c (Å)
Corkite ¹	$\text{PbFe}^{3+}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	$R\bar{3}m$	7,280(1)	16,821(1)
Hinsdalite ²	$(\text{Pb},\text{Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	$R\bar{3}m$	7,029(4)	16,789(4)
Plumbogummite ²	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	$R\bar{3}m$	7,039(5)	16,761(3)
Kintoreite ³	$\text{PbFe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$	$R\bar{3}m$	7,325(1)	16,900(3)
Kintoreite ⁴	$\text{PbFe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$	$R\bar{3}m$	7,309(9)	17,08(2)

¹ Giuseppetti & Tadini, 1987; ² Kolitsch *et al.*, 1999; ³ Pring *et al.*, 1995; ⁴ Hourt, Belgique.

La découverte de carminite à Hourt vient donc compléter la liste des arsénates recensés en Belgique, dont le nombre s'élève maintenant à 7 espèces. Parmi celles-ci, la graulichite-(Ce) a été décrite pour la première fois dans notre pays (Hatert *et al.*, 2003).

REMERCIEMENTS

Nos plus vifs remerciements s'adressent à A.-M. Fransolet, F. Fontan et Y. Moëlo, qui ont relu et critiqué le manuscrit, ainsi qu'à M. Blondieau, J. Dehove, J. Detaille et S. Puccio, qui nous ont fourni les échantillons de Hourt. Nous tenons également à remercier le F.N.R.S. pour l'octroi d'un mandat de « Chargé de Recherches ».

BIBLIOGRAPHIE

- BURNHAM, C. W., 1991. *LCLSQ version 8.4, last-square refinement of crystallographic lattice parameters*. Dept. of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, 24 p.
- GAINES, R.V., SKINNER, H.C.W., FOORD, E.E., MASON, B. & ROSENZWEIG, A., 1997. *Dana's new mineralogy, Eighth Edition*. John Wiley & Sons, New York, 1819 p.
- GIUSEPPEZZI, G. & TADINI, C., 1987. Corkite, $\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$, its crystal structure and ordered arrangement of the tetrahedral cations. *N. Jb. Mineral. Mh.*, **1987**, 71-81.
- HANSON, A., DEHOVE, J., DEBBAUT, V. & BRUNEL, J., 1999. La découverte d'or natif dans le quartzite devillien de Hourt autorise un autre regard sur le site de "Rompt-le-Cou". *Glain et Salm, Haute Ardenne*, **51**, 4-10.
- HATERT, F., 1997. L'arsénopyrite du Massif de Stavelot, Belgique. *Bull. Soc. royale Sci. Liège*, **66(6)**, 381-390.
- HATERT, F., BLONDIEAU, M., DEHOVE, J. & FRANSOLET, A.M., 1998. Les minéraux secondaires en relation avec les sulfures de la région de Vielsalm, Belgique. *Bull. Soc. royale Sci. Liège*, **67(6)**, 281-289.
- HATERT, F., DELIENS, M., FRANSOLET, A.-M. & VAN DER MEERSCHE, E., 2002. *Les Minéraux de Belgique, deuxième édition*. Institut royal des Sciences naturelles, Bruxelles, 304 p.
- HATERT, F., LEFÈVRE, P., PASERO, M. & FRANSOLET, A.-M., 2003. Graulichite-(Ce), a new arsenate mineral from the Stavelot Massif, Belgium. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 733-739.
- KOLITSCH, U., TIEKINK, E.R.T., SLADE, P.G., TAYLOR, M.R. & PRING, A., 1999. Hinsdalite and plumbogummite, their atomic arrangements and disordered lead sites. *Eur. J. Mineral.*, **11**, 513-520.
- LEFÈVRE, P. & HATERT, F., 2003. Or natif, arsénopyrite et minéraux secondaires dans les quartzites devilliens de Hourt, Massif de Stavelot, Belgique. *Geologica Belgica*, **6(3-4)**, 193-200.
- MELON, J., 1954. La clinoclase de Moët-Fontaine. *Ann. Soc. Géol. Belgique*, **LXXVII**, B163-B164.
- PRING, A., BIRCH, W.D., DAME, J., TAYLOR, M., DELIENS, M. & WALENTA, K., 1995. Kintoreite, $\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$, a new mineral in the jarosite-alunite family, and lusungite discredited. *Mineral. Mag.*, **59**, 143-148.

SHANNON, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.

Frédéric HATERT et Pierre LEFEVRE, Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège
B.18, B-4000 Liège, Belgique.