

OR NATIF, ARSÉNOPYRITE ET MINÉRAUX SECONDAIRES DANS LES QUARTZITES DEVILLIENS DE HOURT, MASSIF DE STAVELOT, BELGIQUE

Pierre LEFEVRE¹ & Frédéric HATERT¹

1. Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège, Bâtiment B18, B-4000 Liège, Belgique

(1 figure, 2 tableaux et 1 planche)

RESUME. L'or, l'arsénopyrite, la mimérite, la pharmacosidérite et la scorodite ont été observées en association avec des sulfures, dans les quartzites cambriens de Hourt, Massif de Stavelot, Belgique. L'identification de ces minéraux repose sur une analyse chimique à la microsonde électronique et sur un radiogramme de poudre de rayons X. Les paramètres de la maille monoclinique de l'arsénopyrite ont également été calculés : $a = 5,742(3)$, $b = 5,700(2)$, $c = 5,778(2)$ Å et $\beta = 112,13(5)^\circ$. La scorodite est un arséniate nouveau pour la Belgique, alors que l'association de l'or avec l'arsénopyrite est remarquable pour notre pays.

MOTS-CLES : or, arsénopyrite, arséniates, Massif de Stavelot, Belgique.

ABSTRACT. Gold, arsenopyrite, mimetite, pharmacosiderite, and scorodite were observed in association with other sulphide minerals in the Cambrian quartzites of Hourt, Stavelot Massif, Belgium. The identification of these minerals is confirmed by electron microprobe analyses and by X-ray powder diffraction. The unit-cell parameters of arsenopyrite were also calculated : $a = 5.742(3)$, $b = 5.700(2)$, $c = 5.778(2)$ Å and $\beta = 112.13(5)^\circ$. Scorodite is a new arsenate mineral for Belgium, whereas the occurrence of gold associated with arsenopyrite is observed for the first time.

KEYWORDS : gold, arsenopyrite, arsenate minerals, Stavelot Massif, Belgium.

1. Introduction

Depuis de nombreuses années, les filons de quartz de la bordure sud du Massif de Stavelot, en particulier dans la région de Vielsalm-Salmchâteau, font l'objet d'études minéralogiques détaillées. Alors que les roches salmiennes sont recoupées par des filons abritant des aluminosilicates de manganèse (Fransolet & Bourguignon, 1976 ; Fransolet, 1978 ; Hanson, 1983 ; Fransolet *et al.*, 1984 ; Theye & Fransolet, 1994), des oxydes de manganèse (Fransolet, 1979 ; Schreyer *et al.*, 2001 ; Gustine, 2002) ou minéralisés en sulfures de cuivre (Hatert, 1996), les formations du Devillien et du Revinien ne semblent pas être aussi riches en minéraux exceptionnels.

Récemment, l'étude minéralogique de sulfures provenant de diverses localités du Massif de Stavelot a montré que l'arsénopyrite était assez fréquente dans certains niveaux du Revinien (Hatert, 1997). D'autres sulfures, comme la pyrite, la galène, la chalcopryrite, la sphalérite, la marcasite et la pyrrotite, ont encore été identifiés dans les roches

devilliennes recoupées par le sondage de Grand-Halleux (Graulich, 1980 ; Hatert, 1996).

Suite à la note de Hanson *et al.* (1999) qui rapporte la présence d'or et d'arsénopyrite dans les quartzites devilliens de la carrière de Hourt, entre Vielsalm et Grand-Halleux, une étude minéralogique approfondie de cette association a été entamée par Lefèvre (2001). Cette recherche, qui se poursuit actuellement, a notamment permis de caractériser une nouvelle espèce minérale qui vient d'être approuvée par la 'Commission on New Minerals and Mineral Names' de l'Association minéralogique internationale, sous le numéro 2002-001. Ce minéral a été baptisé graulichite-(Ce) en l'honneur de J.-M. Graulich (1920-2001), géologue au Service géologique de Belgique, pour sa contribution à la géologie du Massif de Stavelot, en particulier dans la région de Grand-Halleux (Graulich, 1980).

Le but de la présente note est de décrire l'or, l'arsénopyrite, les sulfures et les arséniates provenant de la carrière de Hourt, à l'exception de la graulichite-(Ce) qui fera l'objet d'une publication séparée.

2. Contexte géologique

Situé dans la partie est de la Belgique, sur le flanc NE de l'Anticlinorium de l'Ardenne et dans la partie NW du Massif schisteux rhénan, le Massif de Stavelot s'étend sur une longueur de 84 km pour une largeur maximale de 30 km environ. Les roches de ce massif cambro-ordovicien sont divisées en trois formations, sur lesquelles repose le Dévonien discordant : le Devillien généralement rattaché au Cambrien inférieur à moyen, le Revinien appartenant au Cambrien moyen à supérieur et le Salmien correspondant à l'Ordovicien inférieur à moyen (Geukens, 1999 ; Verniers *et al.*, 2001).

Le Massif de Stavelot a été successivement affecté par les orogénèses calédonienne et hercynienne, séparant le massif en deux zones au comportement tectonique différent. Au nord, une direction NE-SW parallèle à la direction varisque est observée, tandis qu'au sud, c'est la direction E-W calédonienne qui prédomine (Geukens, 1986). Postérieurement, le Graben de Malmedy s'est formé, recoupant le tout selon une direction NE-SW (Geukens, 1995).

Grâce aux mesures effectuées sur des inclusions fluides par Ferket *et al.* (1998) et par Schroyen & Muchez (2000), les conditions métamorphiques atteintes au cours de la phase calédonienne ont pu être estimées à 280°C/1,3 kbar dans le nord du massif et à 380°C/3 kbar dans le sud. En ce qui concerne le métamorphisme hercynien, la richesse en manganèse des sédiments du Salmien moyen a favorisé la formation d'assemblages minéralogiques caractéristiques de conditions P-T données. Ainsi, Kramm (1982) et Kramm *et al.* (1985) ont déterminé 360-420°C/2 kbar dans la région de Recht-Ottré-Lierneux.

Les minéraux décrits dans le présent travail ont été récoltés dans la carrière de Hourt, le long de la route reliant Vielsalm à Grand-Halleux, ouverte dans les quartzites blanchâtres rubéfiés appartenant au membre de Hourt (Dva, Geukens, 1999 ; Verniers *et al.*, 2001). La minéralisation n'est cependant pas répartie uniformément au sein de la carrière, puisque la zone enrichie en arsénopyrite et en arséniates semble confinée aux alentours d'un accident tectonique qui pourrait correspondre à la faille de Coirno^omont (Hanson *et al.*, 1999).

3. Méthodes analytiques

L'identification des minéraux par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'une caméra de Debye-Scherrer d'un diamètre de 114,6 mm, utilisant la radiation CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Lorsque la quantité de matière prélevée était suffisante, un diffractomètre équipé d'un monochromateur au graphite a été utilisé avec la radiation FeK_α ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$). Les paramètres cristallographi-

ques ont été calculés avec le programme d'affinement par moindres carrés LCLSQ version 8.4 (Burnham, 1991), sur la base des valeurs de d corrigées avec le nitrate de plomb comme étalon interne.

Les analyses chimiques ont été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique Camebax SX50, sous une tension d'accélération de 20 kV et un courant de faisceau de 20 nA. Dans le cas des mesures effectuées sur les sulfures, les standards pour le dosage de As, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Ag et Au étaient des métaux purs à au moins 99 %. L'étalonnage de Fe et S a été effectué sur une pyrite et celui de Pb et Cd respectivement sur une galène et sur CdS synthétique. Pour les arséniates, l'étalonnage a été réalisé sur un corindon (Al), une fayalite (Fe), un métal pur (As), une strontianite (Sr), une apatite (P), une barite (S et Ba), une wulfénite synthétique (Pb), une leucite (K), une vanadinite (Cl), une willemite (Zn), une cuprite (Cu), une wollastonite (Ca) et des verres synthétiques (La, Ce et Nd).

4. Description des espèces minérales

4.1. Or, Au

Signalé à Hourt par Hanson *et al.* (1999), l'or a été observé en grains atteignant une soixantaine de microns, déposés dans les cavités laissées par la dissolution de l'arsénopyrite dans le quartzite devillien. Ces grains apparaissent comme de petites plages bosselées, aux contours particulièrement irréguliers.

Cette occurrence d'or en place n'est que la cinquième signalée en Belgique. Ce minéral a en effet été observé en paillettes dans un grès à Bevercé (Anten, 1927), en lamelles dans un quartz filonien de Bovigny (Lepersonne, 1934 ; Gillet, 1970), dans les filons de quartz et les pseudocoticles de Cahay (Van Der Meersche, 1993 et 2001), ainsi qu'en plages millimétriques dans un grès siegenien de Bastogne (Hatert *et al.*, 2000).

4.2. Arsénopyrite, FeAsS

L'arsénopyrite de Hourt se rencontre en petits cristaux atteignant 3 mm de longueur, disséminés dans le quartzite. Des mesures goniométriques ont montré la présence des formes {100} et {001}. Généralement, les cristaux comportent également une alternance de stries en zone avec l'axe [101], parmi lesquelles les facettes $\{\lambda 21\}$ et $\{\lambda 41\}$ ont été reconnues (Planche 1a). D'autres cristaux moins fréquents présentent une morphologie plus simple caractérisée par la combinaison {100} {001} $\{\lambda 31\}$, avec de fines facettes $\{\lambda 01\}$ et $\{\lambda 11\}$ moins développées (Figure 1). Outre de la macle (111) en croix de St-André, la macle (100) a aussi été observée dans le gîte.

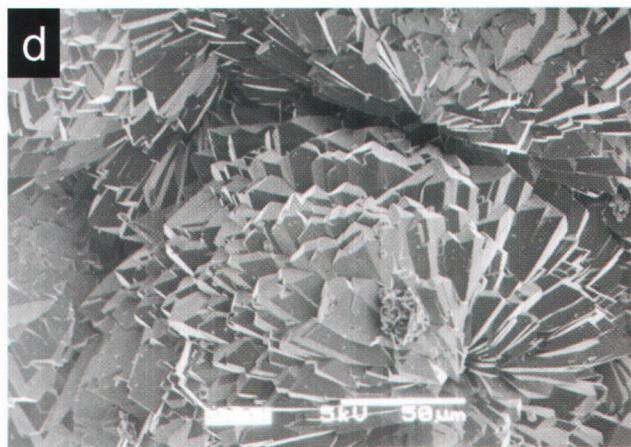
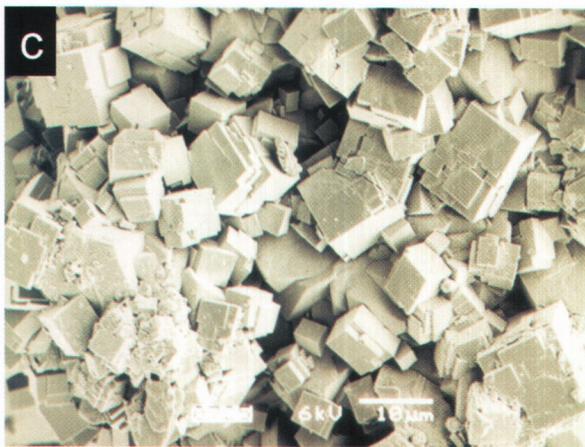
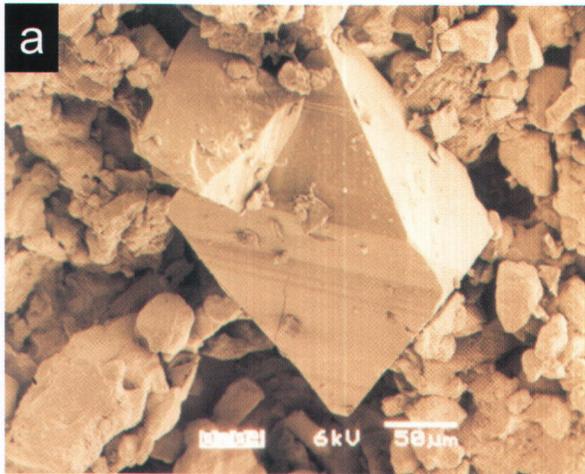


Planche 1.

- a. Cristaux d'arsénoxyrite, Hourt. *Arsenopyrite crystals, Hourt.*
- b. Agrégat de cristaux de miméteite déposé sur le quartz, Hourt. *Aggregate of mimetite crystals lying on a quartz matrix, Hourt.*
- c. Cristaux cubiques de pharmacosidérite, Hourt. *Cubic crystals of pharmacosiderite, Hourt.*
- d. Agrégats de cristaux de scorodite, Hourt. *Aggregate of scorodite crystals, Hourt.*

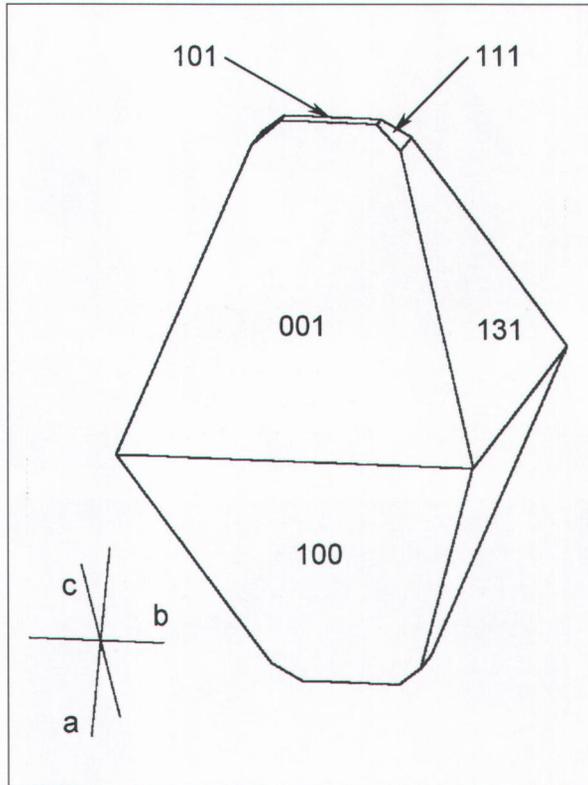


Figure 1. Combinaison $\{100\}\{001\}\{\lambda 31\}\{\lambda 11\}\{\lambda 01\}$ de l'arsénoyrite de Hourt. Le dessin a été réalisé à l'aide du programme SHAPE (Dowty, 1994). *Morphology of arsenopyrite from Hourt. The drawing has been performed with the SHAPE software (Dowty, 1994).*

Les paramètres de la maille monoclinique de l'arsénoyrite ont également été calculés : $a = 5,742(3)$; $b = 5,700(2)$; $c = 5,778(2)$ Å et $\beta = 112,13(5)^\circ$. Les analyses chimiques à la microsonde électronique conduisent à la formule $\text{Fe}_{0,99}\text{As}_{0,97}\text{S}_{1,04}$, avec des traces de Co, Ni, Cu, Zn, Pb et Sb (Tableau 1). Cette composition, significativement enrichie en soufre, peut être comparée à celles d'autres arsénoyrites du Massif de Stavelot (Fransolet, 1977 ; Hatert, 1997). L'arsénoyrite de Hourt apparaît ainsi intermédiaire entre les arsénoyrites de Ternell ($\text{Fe}_{0,98}\text{As}_{0,94}\text{S}_{1,06}$) et des Villettes ($\text{Fe}_{1,00}\text{As}_{0,95}\text{S}_{1,05}$), d'une part, et l'arsénoyrite de Vielsalm ($\text{Fe}_{0,99}\text{As}_{1,00}\text{S}_{1,00}$), d'autre part.

La substitution de As par le S dans la structure de l'arsénoyrite implique une diminution des paramètres cristallographiques, puisque le rayon ionique du soufre est inférieur à celui de l'arsenic. Par conséquent, des corrélations entre les paramètres cristallographiques et le pourcentage atomique en arsenic ont été établies par Morimoto & Clark (1961) et revues par Tyukova & Makhorkina (1990). De plus, Kretschmar & Scott (1976) ont proposé une méthode semi-quantitative pour évaluer le contenu en As des arsénoyrites, à partir de la valeur de $d_{(131)}$. En considérant la valeur de $d_{(131)}$ mesurée pour l'arsénoyrite de Hourt, soit 1,631 Å, l'équation de Kretschmar & Scott (1976) permet de calculer un pourcentage atomique en As de 32,4 %, en bon accord avec la valeur 32,43 % obtenue à partir des analyses à la microsonde électronique (Tableau 1).

| | Arsénoyrite | | Sphalérite | | Covellite | | Galène | | Chalcopyrite | | Pyrite | | Marcasite | |
|--------------|---------------|------|--------------|------|--------------|------|---------------|------|--------------|------|--------------|------|--------------|------|
| | 1 (23) | 2 | 1 (8) | 3 | 1 (10) | 3 | 1 (8) | 3 | 1 (12) | 4 | 1 (18) | 2 | 1 (6) | 2 |
| S | 20,76 | 1,04 | 33,02 | 1,00 | 32,19 | 0,99 | 13,47 | 0,99 | 34,57 | 2,02 | 53,30 | 2,00 | 52,85 | 2,00 |
| As | 45,53 | 0,97 | - | - | 0,47 | 0,01 | - | - | - | - | 0,08 | tr. | - | - |
| Fe | 34,49 | 0,99 | 2,46 | 0,04 | 1,42 | 0,03 | 0,19 | 0,01 | 29,30 | 0,98 | 46,07 | 0,99 | 45,66 | 0,99 |
| Co | 0,01 | tr. | - | - | 0,17 | tr. | - | - | - | - | - | - | 0,03 | tr. |
| Ni | 0,01 | tr. | - | - | 0,16 | tr. | - | - | - | - | 0,01 | tr. | 0,04 | tr. |
| Cu | 0,01 | tr. | 0,27 | tr. | 62,95 | 0,98 | 0,36 | 0,01 | 33,59 | 0,99 | 0,34 | 0,01 | 0,67 | 0,01 |
| Zn | 0,01 | tr. | 63,87 | 0,95 | - | - | 0,01 | tr. | 0,03 | tr. | 0,02 | tr. | 0,02 | tr. |
| Cd | - | - | 0,36 | tr. | - | - | 0,01 | tr. | - | - | - | - | - | - |
| Sb | 0,02 | tr. | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,02 | tr. | 0,03 | tr. |
| Pb | 0,01 | tr. | - | - | - | - | 86,59 | 0,98 | 0,03 | tr. | 0,04 | tr. | - | - |
| Ag | - | - | - | - | - | - | 0,17 | tr. | 0,01 | tr. | - | - | - | - |
| Au | - | - | - | - | - | - | 0,05 | tr. | - | - | - | - | - | - |
| Total | 100,85 | | 99,98 | | 97,36 | | 100,85 | | 97,53 | | 99,88 | | 99,30 | |

Analyste : J. Wautier. 1 : Pourcentage en poids. Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre d'analyses ponctuelles effectuées. Les nombres de cations ont été calculés sur la base de 3 atomes (2), de 2 atomes (3) ou de 4 atomes (4).

Tableau 1. Analyses chimiques à la microsonde électronique des sulfures de Hourt. *Electron microprobe analyses of sulphide minerals from Hourt.*

Analyste : J. Wautier. 1 : Pourcentage en poids. Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre d'analyses ponctuelles effectuées. Les nombres de cations ont été calculés sur la base de 3 atomes (2), de 2 atomes (3) ou de 4 atomes (4).

4.3. Sulfures associés

En plus de l'arsénoxyrite, la chalcopyrite, la pyrite, la sphalérite, la covellite, la galène, la marcasite et la pyrrhotite ont également été reconnues à Hourt.

L'examen en lumière réfléchie de la sphalérite révèle des réflexions internes orange à brunâtres et des exsolutions de chalcopyrite aux contours arrondis, atteignant 3 à 4 µm de diamètre. Les analyses chimiques à la microsonde électronique (Tableau 1) conduisent à la composition $(Zn_{0,95}Fe_{0,04})S_{1,00}$, avec en plus de faibles teneurs en Cd (0,36 %) et en Cu (0,27 %). Cette composition pauvre en fer est en bon accord avec les réflexions internes orangées observées optiquement (Ramdohr, 1969).

La covellite, associée à la pyrite, à l'arsénoxyrite et à la chalcopyrite, présente une composition assez proche de la formule idéale CuS (Tableau 1). Ceci indique qu'il ne s'agit pas de la 'blaubleibender Covellin' décrite par Frenzel (1959) et identifiée par Hatert (1996) dans la région de Vielsalm, puisque cette covellite particulière est significativement enrichie en cuivre.

Finalement, remarquons que la galène, associée à la chalcopyrite, contient des teneurs particulièrement élevées en Cu (0,36 %), en Fe (0,19 %) et en Ag (0,17 %) (Tableau 1).

4.4. Mimétite, $Pb_3(AsO_4)_3Cl$

Observée précédemment dans la région de Vielsalm par Hatert *et al.* (1998), la mimétite apparaît à Hourt sous forme de fines aiguilles dont la taille peut atteindre 500 µm, formant des agrégats en touffes (Planche 1b). Un autre échantillon montre de longs filaments blancs de taille millimétrique.

L'analyse chimique à la microsonde électronique (Tableau 2) conduit à la formule $Pb_{4,95}[(As_{0,96}S_{0,03}P_{0,01})O_4]_3Cl_{0,92}$, avec notamment de faibles quantités de terres rares et des traces de Ba. L'identification du minéral repose également sur son radiogramme de poudre, en parfait accord avec celui d'une mimétite synthétique (JCPDS 19-683).

4.5. Pharmacosidérite, $KFe_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6-7H_2O$

La pharmacosidérite forme des enduits microcristallins verdâtres à brunâtres, tapissant les cavités du quartzite. Au microscope électronique à balayage, ce minéral montre de petits cubes de 10 µm d'arête maximum, emboîtés les uns dans les autres (Planche 1c). Contrairement à la pharmacosidérite de Vielsalm (Hatert *et al.*, 1998), le minéral de Hourt ne présente pas les faces du tétraèdre associées à celles du cube. L'identification du minéral est confirmée par son radiogramme de poudre, sembla-

ble à celui de la pharmacosidérite de St Day, Cornouailles, Angleterre (JCPDS 17-466).

L'analyse chimique à la microsonde électronique de la pharmacosidérite (Tableau 2) est assez difficile à interpréter, puisqu'un excès de cations est observé si l'on considère une base de 3 $[(As,P,S)O_4]$. Cet excès pourrait résulter de la présence de Al en site tétraédrique, comme l'ont précédemment observé Nickel & Temperly (1987) dans l'arsénoflorencite. De plus, une analyse chimique qualitative a montré que le gros site cristallographique de la structure était principalement occupé par K, puisque Ba et Na n'ont pas été détectés en quantités significatives. Ceci confirme l'identification d'une pharmacosidérite *sensu stricto*.

D'autres cristaux de pharmacosidérite ont encore été identifiés sur les agrégats de graulichite-(Ce). L'analyse chimique qualitative de ces cristaux a mis en évidence un enrichissement en Ba par rapport à K, indiquant qu'ils seraient probablement constitués de barium-pharmacosidérite (Walenta, 1966).

| | Mimétite | | Pharmacosidérite | | Scorodite | |
|------------------------------------|----------|------|------------------|------|-----------|------|
| | 1 (8) | 2 | 1 (8) | 2 | 1 (8) | 3 |
| As₂O₅ | 22,39 | 2,89 | 44,26 | 2,99 | 52,65 | 1,00 |
| P₂O₅ | 0,17 | 0,04 | 0,06 | 0,01 | 0,02 | tr. |
| SO₃ | 0,41 | 0,08 | 0,07 | 0,01 | 0,03 | tr. |
| Al₂O₃ | - | - | 1,52 | 0,23 | 0,13 | 0,01 |
| Fe₂O₃ | 0,04 | 0,01 | 41,45 | 4,03 | 36,33 | 0,99 |
| ZnO | 0,03 | 0,01 | 0,03 | tr. | 0,08 | tr. |
| CuO | 0,02 | tr. | 0,01 | tr. | 0,02 | tr. |
| CaO | 0,01 | tr. | 0,04 | 0,01 | 0,02 | tr. |
| SrO | - | - | 0,12 | 0,01 | 0,11 | tr. |
| BaO | 0,06 | 0,01 | - | - | 0,03 | tr. |
| PbO | 74,47 | 4,95 | 0,18 | 0,01 | 0,06 | tr. |
| K₂O | 0,01 | tr. | 3,24 | 0,53 | 0,01 | tr. |
| La₂O₃ | 0,10 | 0,01 | 0,02 | tr. | 0,02 | tr. |
| Ce₂O₃ | 0,23 | 0,02 | 0,03 | tr. | 0,02 | tr. |
| Nd₂O₃ | 0,18 | 0,02 | 0,12 | 0,01 | 0,07 | tr. |
| Cl | 2,19 | 0,92 | 0,01 | tr. | 0,01 | tr. |
| Total | 100,31 | | 91,16 | | 89,61 | |

Analyste : J. Wautier. 1 : Pourcentage en poids. Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre d'analyses ponctuelles effectuées. Les nombres de cations ont été calculés sur la base de 3 $[(As,S,P)O_4]$ (2) ou de 1 $[(As,S,P)O_4]$ (3).

Tableau 2. Analyses chimiques à la microsonde électronique des arsénates de Hourt. *Electron microprobe analyses of arsenate minerals from Hourt.*

Analyste : J. Wautier. 1 : Pourcentage en poids. Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre d'analyses ponctuelles effectuées. Les nombres de cations ont été calculés sur la base de 3 $[(As,S,P)O_4]$ (2) ou de 1 $[(As,S,P)O_4]$ (3).

4.6. Scorodite, $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$

Signalée pour la première fois en Belgique, la scorodite forme des agrégats en 'boules' déposés sur le quartz, dont le diamètre peut dépasser 150 μm . Ces agrégats, de couleur blanchâtre à vert clair, sont constitués par l'enchevêtrement de petits cristaux d'une vingtaine de microns (Planche 1d).

L'identification de la scorodite repose sur son diagramme de poudre, similaire à celui de la scorodite de Gold Hill, Utah, U.S.A. (JCPDS 37-468). Cette identification est confirmée par l'analyse chimique à la microsonde électronique qui conduit à la formule $(Fe_{0,99}Al_{0,01})(AsO_4) \cdot 2H_2O$ (Tableau 2).

5. Discussion

L'association de l'or avec l'arsénopyrite est remarquable pour notre pays. En effet, dans les nombreuses localités où l'arsénopyrite a été signalée, aussi bien dans le Massif de Stavelot (Fransolet, 1977 ; Hatert, 1997) que dans le Massif de Brabant (Van Tassel, 1954), l'or n'a jamais été détecté. L'association de l'or et de l'arsénopyrite est pourtant recensée dans de nombreux gisements étrangers, notamment à Châtelet et Villeranges (Massif Central, France ; Marcoux *et al.*, 1989 ; Johan *et al.*, 1989), à Carlin Trend (Nevada, USA ; Fleet & Mumin, 1997), ou encore à Ashanti (Ghana ; Oberthür *et al.*, 1997). Cette association trouve son origine dans les teneurs en Au relativement élevées observées dans l'arsénopyrite, induites soit par la présence d'inclusions microscopiques d'or métallique, soit par la présence de Au dans le réseau (Johan *et al.*, 1989 ; Fleet & Mumin, 1997 ; Maddox *et al.*, 1998).

L'or de Hourt se retrouve en grains déposés dans les cavités laissées par la dissolution de l'arsénopyrite. Ceci signifie que l'or était présent soit à l'état natif dans l'arsénopyrite, soit en faibles teneurs dispersées dans le réseau de ce minéral. Cette dernière hypothèse semble toutefois peu probable, puisque les analyses chimiques à la microsonde électronique des arsénopyrites de Hourt n'ont montré aucune trace de Au, alors que certaines arsénopyrites aurifères peuvent contenir jusqu'à 1,6 % en poids de cet élément (Bonnemaïson & Marcoux, 1990). L'utilisation d'une technique analytique dont la limite de détection serait inférieure à celle de la microsonde électronique pourrait toutefois permettre de détecter cet élément.

La présence d'arséniates dans les roches de Hourt est probablement liée à l'oxydation de l'arsénopyrite, puisque ces minéraux secondaires tapissent les cavités laissées par la dissolution du sulfure. Contrairement aux données analytiques récentes sur des minéraux de la for-

mation salmienne (Theunissen & Martin, 1969 ; Hanson, 1983 ; Kramm, 1980 ; Schreyer *et al.*, 2001), la présence d'éléments tels que les terres rares ou le baryum, observés dans la graulichite-(Ce) et dans la pharmacosidérite, semble assez exceptionnelle dans le contexte géologique qui caractérise la formation devillienne de la bordure méridionale du Massif de Stavelot.

6. Remerciements

Nos plus vifs remerciements s'adressent au Professeur A.-M. Fransolet, à M. Deliens et à P. Muchez, qui ont accepté de relire et de critiquer le manuscrit. Cette recherche a également bénéficié d'échantillons patiemment récoltés et remis par M. Blondieau, J. Dehove, J. Detaille et S. Puccio, que nous remercions cordialement.

7. Bibliographie

- ANTEN, J., 1927. Sur une roche particulière du plateau de la Baraque Michel. *Annales de la Société géologique de Belgique*, 50: B279-B280.
- BONNEMAISON, M. & MARCOUX, E., 1990. Aurifère mineralization in some shear-zones : a three-stage model of metallogenesis. *Mineralium Deposita*, 25: 96-104.
- BURNHAM, C.W., 1991. LCLSQ version 8.4, last-squares refinement of crystallographic lattice parameters. Dept. of Earth & Planetary Sciences, Harvard University, 24 p.
- DOWTY, E., 1994. Shape for Windows, version 5.0. A computer program for displaying crystal morphology. Shape Software, Kingsport, TN.
- FERKET, H., MUCHEZ, P., SCHROYEN, K. & SINTUBIN, M., 1998. Metamorphism in the Stavelot-Venn Massif: a study of quartz veins in the basal Devonian conglomerates (Lochkovian). *Aardkundige Mededelingen*, 9: 7-16.
- FLEET, M.E. & MUMIN, A.H., 1997. Gold-bearing arsenian pyrite, marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis. *American Mineralogist*, 82: 182-193.
- FRANSOLET, A.M., 1977. L'arsénopyrite de Ternell (Eupen, Belgique). *Bulletin de la Société royale des Sciences de Liège*, 46: 384-391.
- FRANSOLET, A.-M., 1978. Nouvelles données sur l'ottrélite d'Otré, Belgique. *Bulletin de Minéralogie*, 101: 548-557.

- FRANSOLET, A.-M., 1979. Occurrences de lithiophorite, nsutite et cryptomélane dans le Massif de Stavelot, Belgique. *Annales de la Société géologique de Belgique*, 102: 303-312.
- FRANSOLET, A.-M. & BOURGUIGNON, P., 1976. Précisions minéralogiques sur la davreuxite. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 283D: 295-297.
- FRANSOLET, A.-M., ABRAHAM, K. & SAHL, K., 1984. Davreuxite, a reinvestigation. *American Mineralogist*, 69: 777-782.
- FRENZEL, G., 1959. Idait und 'blaubleibender Covellin'. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 93: 87-132.
- GEUKENS, F., 1986. Commentaire à la carte géologique du Massif de Stavelot. *Aardkundige Mededelingen*, 3: 15-30.
- GEUKENS, F., 1995. Strike slip deformation des deux côtés du Graben de Malmedy. *Annales de la Société géologique de Belgique*, 118: 139-146.
- GEUKENS, F., 1999. Notes accompagnant une révision de la carte structurale du Massif de Stavelot. *Aardkundige Mededelingen*, 9: 183-190.
- GILLET, J., 1970. Les gisements aurifères de Belgique. Etude archéologique et géologique. *Bulletin de la Société royale belge d'Etudes géologiques et archéologiques*, "Les Chercheurs de la Wallonie", XXI: 121-163.
- GRAULICH, J.-M., 1980. Le sondage de Grand-Halleux. *Service Géologique de Belgique Professional Paper 1980/6B N.175*, 78 p.
- GUSTINE, C., 2002. Les associations d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse dans le Massif de Stavelot. Mémoire de Licence, Université de Liège, 43 p.
- HANSON, A., 1983. Etude minéralogique de filons de la bordure méridionale du Massif de Stavelot. Mémoire de Licence, Université de Liège, 84 p.
- 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., 1996. Etude minéralogique préliminaire de quelques sulfures du massif de Stavelot. Mémoire de Licence, Université de Liège, 48 p.
- HATERT, F., 1997. L'arsénopyrite du Massif de Stavelot, Belgique. *Bulletin de la Société royale des Sciences de 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. *Bulletin de la Société royale des Sciences de Liège*, 67(6): 281-289.
- HATERT, F., DELIENS, M., HOUSSA, M. & COUNE, F., 2000. Native gold, native silver, and secondary minerals in the quartz veins from Bastogne, Belgium. *Bulletin de l'Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, Sciences de la Terre*, 70: 223-229.
- JOHAN, Z., MARCOUX, E. & BONNEMAISON, M., 1989. Arsénopyrite aurifère : mode de substitution de As dans la structure de FeAsS. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 308, série II: 185-191.
- KRAMM, U., 1980. Muskovit-Paragonit Phasenbeziehungen in niedriggradig metamorphen Schieferungen des Venn-Stavelot Massivs, Ardennen. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 27: 153-167.
- KRAMM, U., 1982. Die Metamorphose des Venn-Stavelot-Massivs, nordwestliches Rheinisches Schiefergebirge: Grad, Alter und Ursache. *Decheniana (Bonn)*, 135: 121-178.
- KRAMM, U., SPAETH, G. & WOLF, M., 1985. Variscan metamorphism in the NE Stavelot-Venn Massif, Ardennes : a new approach to the question of regional dynamothermal or contact metamorphism. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, 171: 311-327.
- KRETSCHMAR, U. & SCOTT, S.D., 1976. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their applications. *Canadian Mineralogist*, 14: 364-386.
- LEFEVRE, P., 2001. La présence d'arsenic dans les filons à sulfures du Devillien de Hourt, Massif de Stavelot. Mémoire de Licence, Université de Liège, 45 p.
- LEPERSONNE, J., 1934. Contribution à l'étude des filons de l'Ardenne. *Annales de la Société géologique de Belgique*, 57: B74-B79.
- MADDOX, L.M., BANCROFT, G.M., SCAINI, M.J. & LORIMER, J.W., 1998. Invisible gold : Comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite. *American Mineralogist*, 83: 1240-1245.

- MARCOUX, E., BONNEMAISON, M., BRAUX, C. & JOHAN, Z., 1989. Distribution de Au, Sb, As et Fe dans l'arsénopyrite aurifère du Châtelet et de Villeranges (Creuse, Massif Central français). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 308, série II: 293-300.
- MORIMOTO, N. & CLARK, L.A., 1961. Arsenopyrite crystal-chemical relations. *American Mineralogist*, 46: 1448-1469.
- NICKEL, E.H. & TEMPERLY, J.E., 1987. Arsenoflorencite-(Ce): a new arsenate mineral from Australia. *Mineralogical Magazine*, 51: 605-609.
- OBERTHÜR, T., WEISER, T., AMANOR, J.A. & CHRYSSOULIS, S.L., 1997. Mineralogical siting and distribution of gold in quartz veins and sulphide ores of the Ashanti mine and other deposits in the Ashanti belt of Ghana: genetic implications. *Mineralium Deposita*, 32: 2-15.
- RAMDHOR, P., 1969. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, 1174 p.
- SCHREYER, W., FRANSOLET, A.-M., & BERNHARDT, H.-J., 2001. Hollandite-strontiomelane solid solutions coexisting with kanonaite and braunite in late quartz veins of the Stavelot Massif, Ardennes, Belgium. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 141: 560-571.
- SCHROYEN, K. & MUCHEZ, P., 2000. Evolution of metamorphic fluids at the Variscan fold-and-thrust belt in Eastern Belgium. *Sedimentary Geology*, 131(3-4): 163-180.
- THEUNISSEN, K & MARTIN, H., 1969. Découverte d'un phosphate alumineux de terres rares dans un coticule de Vielsalm. *Annales de la Société géologique de Belgique*, 92: 173-176.
- THEYE, T. & FRANSOLET, A.-M., 1994. Virtually pure ottrelite from the region of Ottré, Belgium. *European Journal of Mineralogy*, 6: 547-555.
- TYUKOVA, E.E. & MAKHORKINA, T.I., 1990. [Arsenopyrite: the relation of unit cell parameters to the composition.] (Article en Russe). *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 119(1): 93-97.
- VAN DER MEERSCHE, E., 1993. Or, Vielsalm. *Mineralcolor*, 1993: 1.
- VAN DER MEERSCHE, E., 2001. Or, Salmchâteau. *Mineralcolor*, 2001: 13.
- VAN TASSEL, R., 1954. Le mispickel du Brabant. *Volume jubilaire Victor Van Straelen, Bruxelles*, 1: 95-113.
- VERNIERS, J., HERBOSCH, A., VANGUESTAINE, M., GEUKENS, F., DELCAMBRE, B., PINGOT, J.L., BELANGER, I., HENNEBERT, M. DEBACKER, T., SINTUBIN, M. & DE VOS, W., 2001. Cambrian-Ordovician-Silurian lithostratigraphic units (Belgium). *Geologica Belgica*, 4(1-2): 5-38.
- Walenta, K., 1966. Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 11: 121-164.

Manuscrit reçu le 27.6.2002 et accepté pour publication le 2.10.2002.