

L'altération des briquets en « marcassite » du « Trou de Chaleux » (fouilles d'Édouard Dupont) : identification des phases minérales primaires et secondaires

*Alteration of the “Marcasite” Lighter from the “Trou de Chaleux”
(Édouard Dupont’s Excavations): Identification of Primary and Secondary Phases*

Thierry LEDUC*, Éric GOEMAERE*, Ivan JADIN** et Pierre CATTELAÏN***

Résumé : Les nodules de sulfure de fer de la Grotte de Chaleux portent une encoche indiquant leur usage comme briquet. Leur minéralogie a été comparée avec d'autres nodules fibroradiés notamment ceux provenant du Cap Blanc Nez. La pyrite et non la marcassite a été identifiée par diffraction des rayons X. Le cœur de pyrite fibroradiée est entouré par une couronne de goethite probablement formée dans le contexte géologique. L'encoche anthropique est aussi tapissée de goethite attestant d'une oxydation de la pyrite dans le gisement archéologique. Non protégés des nouvelles conditions physico-chimiques prévalant dans les conservatoires, certains rognons se désagrègent à la suite de la cristallisation de sulfates de fer complexes déterminés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et spectroscopie EDS. Les réactions chimiques qui prévalent s'auto-entretiennent entraînant la ruine du matériel. Les paragenèses changent dans le temps en fonction des variations des paramètres physico-chimiques. La préservation des artefacts et des échantillons de pyrite ou de marcassite requiert d'empêcher le contact entre la phase sulfurée et l'air humide. Différentes méthodes existent mais aucune d'entre-elles n'est totalement fiable.

Abstract: *Notches in the iron sulphide nodules of the Chaleux cave indicate their use as a lighter. Their mineralogy was compared with other fibroradiated nodules, more particularly coming from the Cap Blanc-Nez (France). Only pyrite rather than marcasite was identified by X-ray diffraction. Nodules are composed of a core of fibroradiated pyrite and an external rim of goethite, probably acquired in the geological environment. The human-made notch also exhibits a rim of goethite linked with the pyrite oxidation in the archaeological deposit. Under new physicochemical conditions prevailing in the conservatories, one of the exhumed nodules disintegrated as a result of the crystallization of complex secondary iron sulfates. The primary and secondary minerals from lighters and comparative material were determined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Prevailing chemical reactions are self-sustaining causing the total destruction of the material. The paragenesis changes over time depending on changes in physicochemical parameters. Preservation of artifacts and samples of pyrite or marcasite demands to prevent contact between the sulphides and moist air. Different methods exist but none of them is completely reliable.*

Mots clé : briquet, pyrite, marcassite, sulfates de fer, Magdalénien, grotte de Chaleux.

Keywords: *lighter, pyrite, marcasite, iron sulfates, Magdalenian, Chaleux cave.*

* Service géologique de Belgique, Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique. 13, rue Jenner, B-1000 Bruxelles. (thierry.leduc@naturalsciences.be) (eric.goemaere@sciencesnaturelles.be)

** Section d'Anthropologie et de Préhistoire, Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique. 29, rue Vautier, 29, B-1000 Bruxelles. (ivan.jadin@naturalsciences.be)

*** CedarC / Musée du Malgré-Tout et CReA-Patrimoine, ULB-Treignes. 81, rue de la Gare, B-5670 Treignes (Viroinval). (pattela@ulb.ac.be)

1. INTRODUCTION

De tout temps, la conservation de la pyrite et de la marcassite (ou marcassite), particulièrement lorsqu'elles sont fibreuses ou microgrenues, s'est révélé un problème difficile à résoudre. Ces minéraux sont présents dans les collections de paléontologie (ossements, plantes ou coquilles minéralisées...), d'archéologie et de minéralogie (paragenèses sulfurées, minerais) de l'Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique (IRSNB). Les processus de dégradation concernent tant les collections officielles que les collections privées. Ainsi, la joie des collectionneurs de minéraux et fossiles est parfois de courte durée. Ramenés à la maison, certains cristaux ou formes nodulaires (gardées entières ou cassées en deux afin de dégager la structure radiaire) se désagrègent spontanément après quelques semaines ou quelques années par la force de cristallisation des sulfates. Si les particuliers sont concernés, les musées ne sont malheureusement pas épargnés. En effet, malgré l'utilisation de méthodes de conservation de plus en plus modernes, les dégâts restent dans certains cas considérables comme en témoigne la dégradation de certains ossements d'iguanodons conservés à l'IRSNB (Leduc, sous presse).

Le premier objectif de l'article consiste en la caractérisation des sulfures de fer du point de vue minéralogique et chimique et de leurs produits d'altération issus de briquets trouvés dans la grotte de Chaleux (âge Magdalénien). Nous comparerons ces résultats avec d'autres rognons prélevés sur affleurements ou disponibles en collection afin d'en dégager les mécanismes d'altération de la pyrite. Le second objectif vise à une meilleure préservation des objets pyriteux (spécimens dégradés ou sains) déjà présents dans nos collections et de conditionner les nouvelles acquisitions. La rareté des briquets trouvés en contexte archéologique exige la préservation de l'intégrité de l'objet. Nos premiers résultats d'essais curatifs et préventifs seront présentés.

2. PYRITE OU MARCASSITE ?

La pyrite et la marcassite sont des sulfures de fer de même formule chimique (FeS_2) mais cristallisant dans des systèmes cristallins différents : cubique pour la pyrite et orthorhombique pour la marcassite. Abondants dans la nature, ils se forment en milieu réducteur et se présentent sous des morphologies très variables : cristaux isolés ou en agrégats, masses microgrenues, framboïdes, concrétions stalactitiques, mais aussi des rognons ou des croûtes botryoïdales à structure rayonnante.

L'attribution « historique » exclusive de la morphologie fibroradiaire à la marcassite est responsable de la confusion qui perdure à l'heure actuelle selon laquelle les rognons de sulfure de fer fibroradiés sont systématiquement composés de ce minéral. L'attribution scientifique de la morphologie cubique (et ses formes dérivées) à la pyrite et historique de la morphologie fibroradiaire à la marcassite, sont responsables de la confusion qui perdure à l'heure actuelle selon laquelle les rognons de sulfures de fer fibroradiés sont systématiquement composés de marcassite. L'utilisation de la diffraction des rayons X permet de mettre définitivement fin à cette confusion car les deux minéraux possèdent des structures cristallographiques totalement différentes.

Pyrite et marcassite ont non seulement été souvent confondues, mais de nombreux termes ont été créés dans différents pays. Édouard Dupont (1867, 1871), dans le cas qui nous occupe, utilise notamment le terme « *sperkise* » en le référant à la pyrite, sans toutefois indiquer quelle méthode a été utilisée pour l'identification de l'espèce. Aujourd'hui si le terme (d'origine allemande – *speer kies*) est tombé en désuétude chez les géologues, il reste employé par les collectionneurs de minéraux pour désigner la macle en fer de lance de la marcassite. Dans les documents miniers belges du début du XIX^e siècle, la *sperkise* désigne les sulfures de fer sans distinction de l'espèce minérale accompagnant notamment les charbons et exploités localement pour la production de soufre. La distinction entre pyrite et marcassite en 1814 est due aux recherches du minéralogiste français René Just Haüy et le nom « marcassite » a été donné par Wilhelm Karl Ritter von Haidinger en 1845.

Pour ce qui concerne les objets archéologiques en sulfure de fer, la distinction entre pyrite et marcassite trouve son intérêt dans la recherche des sources géographiques et géologiques de la matière première, certains gisements à sulfures fibroradiés contenant de la pyrite et d'autres de la marcassite.

3. MATÉRIELS

Les briquets de Chaleux

Fouillée dès 1861 sous la direction d'Édouard Dupont, l'entrée de la grotte de Chaleux (Hulsonniaux, Commune de Houyet, Province de Namur, Belgique) a livré une abondante industrie, qui fait toujours référence, pour caractériser le Magdalénien en Belgique que ce soit par sa composante lithique – nucléus laminaires ayant fourni des lamelles à dos, délicats perçoirs, becs et zinken, burins ou grattoirs –, son industrie en matière dure animale – essentiellement en bois de renne, telles que les sagaies à biseau simple ou double –

ou ses témoins décoratifs utilisant des coquilles tertiaires du centre du Bassin parisien ou ses œuvres d'art. L'aspect artistique focalise en effet l'attention sur ce site phare et excentré par rapport à la majeure partie des œuvres paléolithiques liées à ce phénomène. La célèbre dalle de grès psammitique porte sur les deux faces des gravures aux traits fins : un auroch en position de marche, un renne dans la même direction, deux chevaux et un capriné couché s'y distinguent. On note aussi le renne gravé sur une plaque en schiste et la rondelle perforée en os, décorée d'un mammouth... Le Magdalénien du « Trou de Chaleux » qui a été daté par le radiocarbone conventionnel ainsi que par l'AMS, a donné des dates tournant vers le troisième quart du 14^e millénaire avant notre ère, en âge calibré (Otte, 1994).

Fait très rare vu l'ancienneté de son occupation, le site de Chaleux a livré des rognons de marcassite ou de pyrite, de la variété appelée *sperkise* (suivant l'époque et le contexte de l'écrit), dont un est à ce jour resté intact et actuellement conservé dans du pétrole (fig. 1A,B). Édouard Dupont (1867, 1871) mentionnait deux rognons présentant chacun une rainure anthropique. Il propose comme lieu d'origine les schistes au nord de Namur. Peu après la charnière XIX^e/XX^e siècle, Edmond Rahir (1914, Musées Royaux d'Art et d'Histoire, Bruxelles, Belgique), sur les traces de son prédécesseur, exhuma une sphère cette fois de limonite, avec une échancrure allongée anthropique, identique à celles qu'Édouard Dupont décrit.

Le rognon complet (I.G. 2758, Reg. 213) présente toutefois une fissure récente amorcée dans la rainure anthropique (fig. 1A). Les analyses physico-chimiques destructives n'étant pas envisageables sur le nodule complet, seuls les nodules pulvérisés (I.G.2758, rouge 2691) ont été analysés (fig. 1C).

La pyrite dans les collections de l'IRSNB et les rognons du Cap Blanc-Nez

Les falaises de craies (Cénomaniens, Crétacé supérieur) du Cap Blanc-Nez (Escalles, Pas-de-Calais, France) renferment des rognons de pyrite fibroradiée (qualifiés à tort de nodules de marcassite) et des cristallisations de marcassite à macles en fer de lance. Le rognon (I.G. 31781, R.C. 6252), utilisé pour l'identification des phases minérales secondaires résultant de l'oxydation de la pyrite, a été récolté lors d'une mission de terrain en 2010 (fig. 1D). Les sulfures de fer à structure fibroradiées (tab. 1), sélectionnés pour la distinction pyrite/marcassite, sont issus des collections de minéralogie de l'IRSNB.

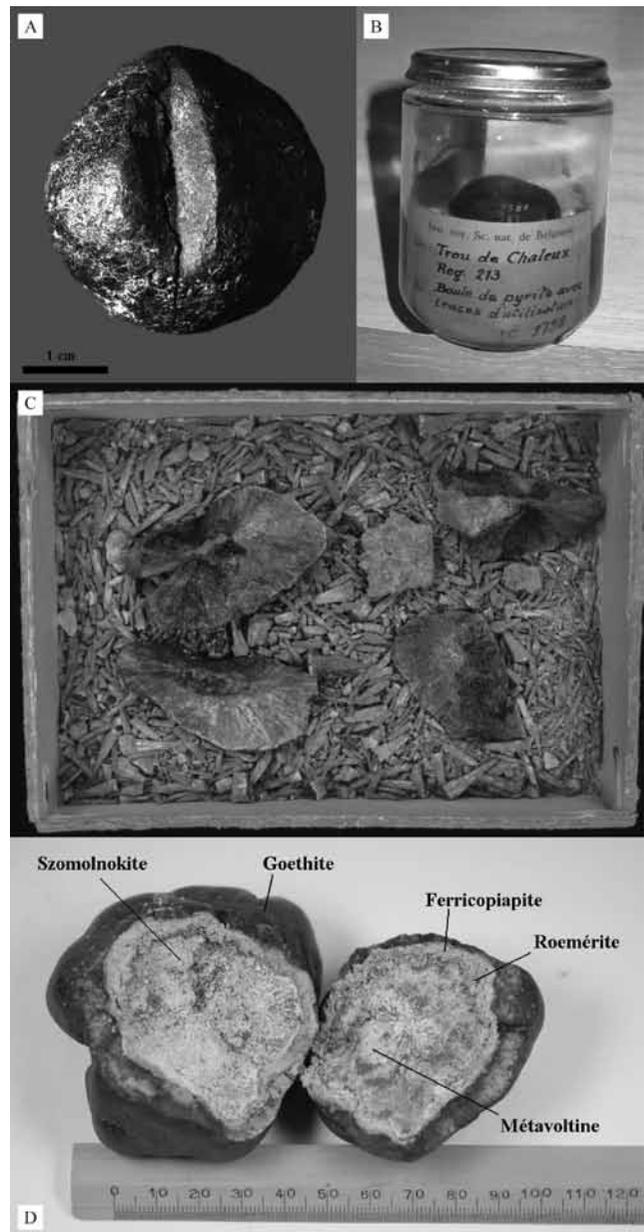


Figure 1 : A,B,C. Briquets de Chaleux. A,B. Briquet décrit par Édouard Dupont et conservé dans du pétrole. L'encoche est visible sur l'image A. C. Fibres de pyrite résultant de la cristallisation de sulfates. D. Rognon du Cap Blanc-Nez.

Figure 1: A,B,C. Chaleux lighters. A,B. Lighter described by Édouard Dupont and conserved in petroleum. Look the notch on the image A. C. Free pyrite fibres after the crystallisation of sulfates. D. Cap Blanc-Nez nodule.

4. MÉTHODES D'ANALYSES

Les phases minérales ont été identifiées au laboratoire de minéralogie de l'IRSNB par diffraction des rayons X (DRX),

au microscope électronique à balayage (SEM/EDS) et au spectromètre RAMAN.

Pour les analyses par DRX, les échantillons ont été broyés et réduits en poudre manuellement avec un pilon dans un mortier en agate. Les minéraux pouvant être prélevés séparément à l'aiguille ont été identifiés dans le laboratoire de Minéralogie de l'IRSNB en utilisant les caméras de Debye-Sherrer ou de Gandolfi, radiation Cu_K ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$) alimentées par un générateur Philips PW 1729 (40 kV et 20 mA).

Certains échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage FEI XL 30 en utilisant deux sortes de détecteurs, à savoir SE (électrons secondaires) et BSE (électrons rétro-diffusés). Le détecteur SE a été employé pour observer les différentes morphologies alors que le détecteur BSE a permis de distinguer des phases possédant des densités électroniques différentes. Des analyses chimiques ont été effectuées par l'EDS (Energy Dispersive Spectrometer) en utilisant un EDAX Apollo 10 SDD (silicon drift detectors) entre 10 et 30 kV.

La spectroscopie RAMAN, Senterra Brucker, (laser vert à 532 nm, 2 mA) a été utilisée pour tenter d'identifier des phases impossibles à isoler manuellement.

5. OBSERVATIONS ET RÉSULTATS

Pyrite *versus* marcassite

Des analyses par DRX réalisées (Service Géologique de Belgique, inédites) sur une quinzaine d'échantillons à

structure fibroradiée provenant de plusieurs sites belges ainsi que du Cap Blanc-Nez (Pas-de-Calais, France) ont démontré que les structures en boules ou en rognons sont, à une exception près, systématiquement composées de pyrite alors que celles botryoïdales fibreuses sont majoritairement de la marcassite (tab. 1).

Les briquets

Le nodule de Chaleux fissuré mais non désagrégé est préservé dans du pétrole (fig. 1A,B). La zone « externe » est altérée en goethite brun foncé sur une profondeur impossible à estimer. Ce minéral est présent sur toute la surface, y compris au niveau de l'encoche d'origine anthropique. Le second nodule conservé en nacelle est fortement fragmenté (fig. 1C) en libérant des faisceaux de fibres. Les plus gros fragments présentent une croûte de goethite de 1 mm. Les faisceaux fibroradiés de pyrite sont encroûtés de produits pulvérulents blancs, incolores et jaunâtres. Les formules chimiques des minéraux décrits sont reportées au tableau 2. Le dépôt blanc, bien que présent sur toute l'épaisseur du nodule, est particulièrement abondant dans la zone périphérique sous la croûte de goethite. Les minéraux d'altération sont principalement constitués de sulfates de fer dont la **rozénite** (fig. 2) est le minéral cardinal (cristallites xénomorphes enchevêtrées). La seconde phase minérale en importance se présente en plaquettes hexagonales micrométriques dont l'analyse EDS indique un sulfate de fer riche en azote ; la morphologie des cristaux et la composition chimique combinées font

Nom	Famille	Formule	Origine
soufre	éléments	S	briquet et iguanodons
szomolnokite	sulfates	$\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	rognon, iguanodons
rozénite	sulfates	$\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	briquet , iguanodons et bois fossiles
roémérite	sulfates	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	rognon, iguanodons et bois fossiles
mélanterite	sulfates	$\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	iguanodons et bois fossiles
coquimbite	sulfates	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (6+3)\text{H}_2\text{O}$	iguanodons
halotrichite	sulfates	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	rognon, iguanodons et bois fossiles
jarosite	sulfates	$\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	iguanodons
natrojarosite	sulfates	$\text{NaFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	iguanodons
ammoniojarosite	sulfates	$(\text{NH}_4\text{K})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	briquet
anhydrite	sulfates	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$	iguanodons
gypsum	sulfates	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	briquet et iguanodons
métavoltine	sulfates	$(\text{K},\text{Na})_3\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_{12} \cdot \text{O}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	rognon et iguanodons
tschermigite	sulfates	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	briquet et iguanodons
loncreeckite	sulfates	$(\text{NH}_4)(\text{Fe}^{3+},\text{Al})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	briquet
ferricopiapite	sulfates	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	rognon
goethite	oxydes	$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	briquet , rognon et iguanodons

Tableau 1 : Identification de sulfures de fer fibroradiés par DRX.

Table 1: XRD identification of fibroradiated iron sulfides.

penser à l'**ammoniojarosite** (fig. 2,3), identification cependant infirmée par la spectrométrie RAMAN, nécessitant des examens complémentaires. De rares cristaux prismatiques à section pseudo-hexagonale se composent de **loncreekite** (fig. 4). Les sulfates de fer décrits reposent (parfois) sur une croûte d'un sulfate d'aluminium riche en azote attribué à la **tschermigite** (fig. 2). Quelques glomérules corrodés de **soufre natif** s'observent localement (fig. 2). La couche de goethite est parfois recouverte d'une croûte brunâtre qui renferme de la **calcite** (phase majoritaire), de **gypse** et un aluminosilicate-Ca (minéral des argiles).

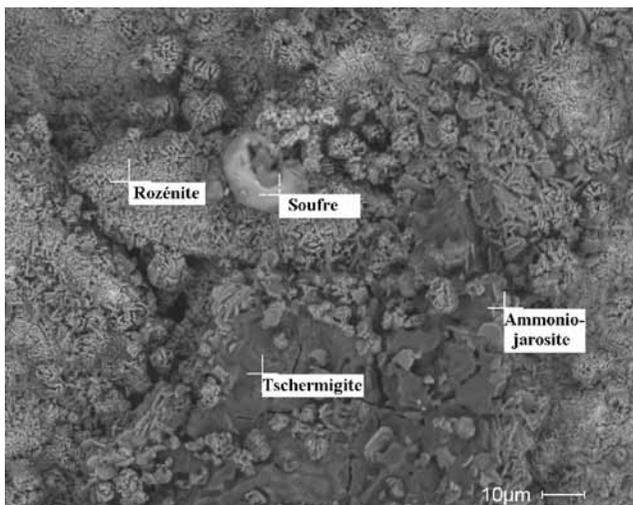


Figure 2 : Paragenèse des quelques minéraux secondaires observés au MEB – briquet de Chaleux.

Figure 2: SEM image of assemblage of secondary minerals – Chaleux lighter.



Figure 3 : Vue au MEB de cristaux d'ammoniojarosite – briquet de Chaleux.

Figure 3: SEM image of ammoniojarosite crystals – Chaleux lighter.

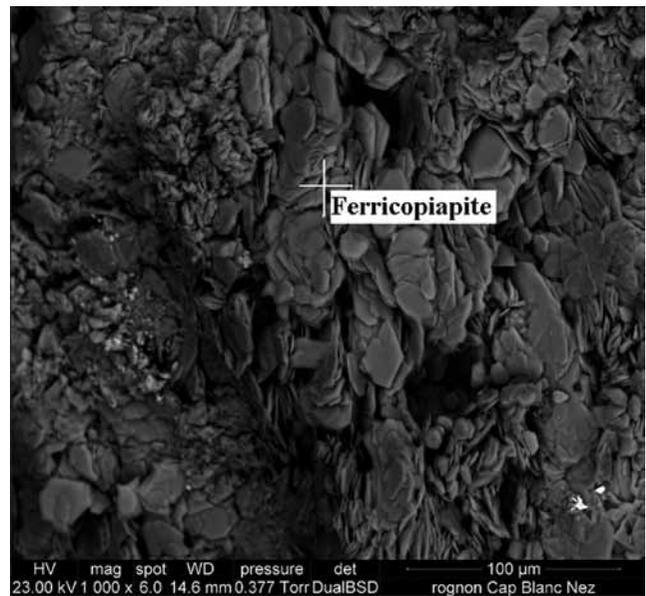


Figure 4 : Image au MEB de cristaux de loncreekite – briquet de Chaleux. Image SEM.

Figure 4: SEM image of the appearance of loncreekite crystals – Chaleux lighter.

La pyrite dans les collections minéralogiques – un rognon du Cap Blanc-Nez

Le rognon de pyrite, étudié spécialement pour l'occasion, présente une zonation de l'extérieur vers l'intérieur. Il se compose d'une croûte externe brune de **goethite**. Le reste du rognon est constitué de pyrite plus ou moins oxydée. Le sulfate de fer le plus abondant est la **szomolnokite** qui forme des enduits poudreux blancs entre les « fibres » de pyrite répartis sur toute l'épaisseur du rognon. Un anneau jaune de tablettes pseudo-hexagonales de **ferricopiapite** (fig. 5) est présent sous la croûte de goethite. Les zones orange adjacentes sont aussi composées de ferricopiapite. Localement, de la **roémérite** en cristaux prismatiques trapus roses (fig. 6) est présente sous l'anneau jaune-orange. La zone la plus centrale est partiellement occupée par de la **métavoltine** en tablettes pseudo-hexagonales jaunes. De **l'halotrichite** est présente ponctuellement sous forme de touffes d'aiguilles incolores.

6. DISCUSSION

Oxydation de la pyrite

L'exhumation des spécimens archéologiques, minéralogiques ou paléontologiques qui contiennent de la pyrite

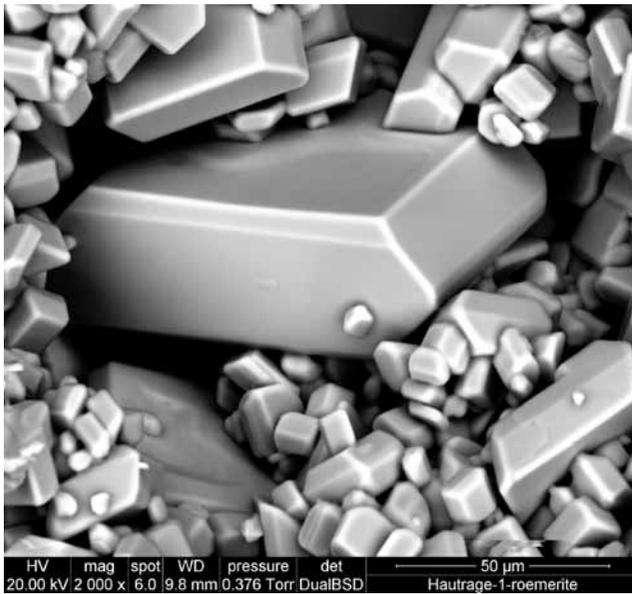


Figure 5 : Image MEB de cristaux de ferricopiapite – rognon du Cap Blanc-Nez.

Figure 5: SEM image of ferricopiapite crystals – Cap Blanc-Nez nodule.

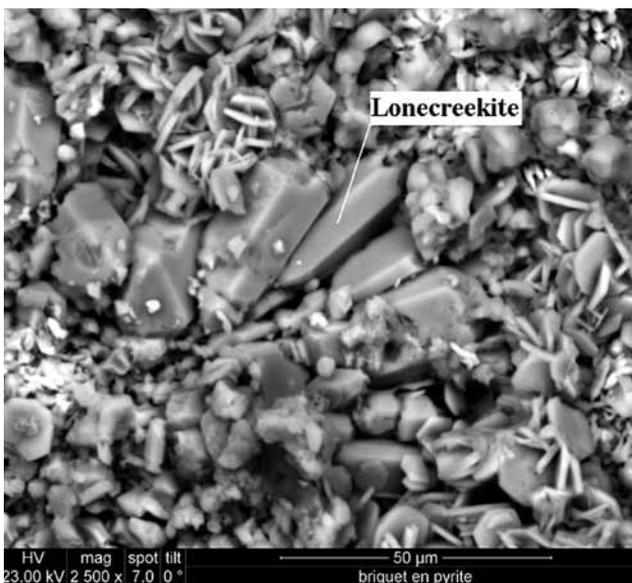


Figure 6 : Image MEB de cristaux prismatiques de roemerite – rognon du Cap Blanc-Nez.

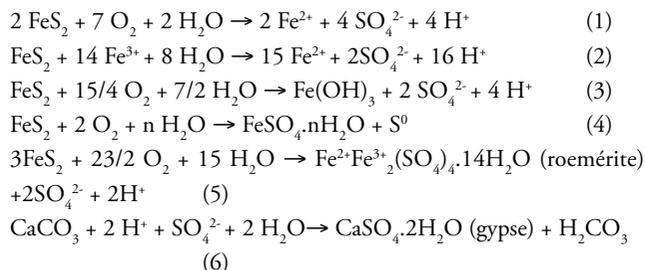
Figure 6: SEM image of prismatic crystals of roemerite – Cap Blanc-Nez nodule.

les a exposés à un changement radical d'environnement. La pyrite, jusque là maintenue dans un milieu réducteur, a été mise en contact avec l'oxygène et l'eau contenus dans l'atmosphère provoquant son oxydation avec une libération

d'acide selon la réaction 1 (*e.g.* Pinte, 2000). Cette réaction est prépondérante à un pH supérieur à 4. En présence d'oxygène, le fer ferreux s'oxyde en fer ferrique (Moses *et al.*, 1987). Suite à la libération d'acide, lorsque le pH devient inférieur à 4, la pyrite est alors oxydée par le fer ferrique selon la réaction 2 (Moses *et al.*, 1987). Lorsque le pH est supérieur à 4, le fer ferrique peut aussi précipiter sous forme d'hydroxydes de fer suivant la réaction 3 (Nicholson *et al.*, 1988). Le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se transforme par déshydratation en goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. Il est très probable que ce mécanisme a débuté dans le gisement géologique primaire. Par contre, la goethite formée à la surface de l'encoche d'origine anthropique n'a pu se faire qu'au sein de la grotte elle-même après l'utilisation du rognon comme briquet. La présence d'une roche calcaire dans la grotte de Chaleux a permis de maintenir un pH favorable à la formation de la goethite. Lors d'une pseudomorphose complète de la pyrite en goethite, le processus s'arrête et le rognon est partiellement stabilisé. Néanmoins, des variations d'humidité relative peuvent entraîner une dislocation de l'ensemble par le jeu des hydratations et déshydratations.

Lorsque le pH est acide, le fer ferreux peut réagir avec le sulfate en solution pour précipiter sous forme de sulfates de fer de type $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ selon la réaction 4 proposée par Bylina *et al.* (2009). La roznite et la szomolnokite font partie de la série de la mélantérite et ne diffèrent que par leur degré d'hydratation. En fonction de l'humidité relative du milieu, ils peuvent se transformer l'un en l'autre. La roznite a tendance à se former par déshydratation de la mélantérite à des températures inférieures ou égales à 21° C (Anthony *et al.*, 2003, volume V, p. 602) et une humidité relative basse. Cette réaction pourrait aussi expliquer la présence régulière de cristaux de soufre bien que ce minéral ne soit pas systématiquement présent. La roemerite est un sulfate mixte de fer ferreux et ferrique qui se forme selon la réaction 5 (Bayless et Olyphant, 1993).

La libération d'acide entraîne la dégradation de la roche encaissante même sous forme de résidus. Des cations comme l'aluminium, le sodium ou le potassium, sont libérés. Des minéraux comme les « jarosites », la métavoltine, la tschermigite, la loncreekite ou l'halotrichite se forment. L'ammoniojarosite, la tschermigite et la loncreekite contiennent des radicaux ammonium (NH_4) probablement issus de la dégradation de la matière organique (Anthony *et al.*, 2003, volume V, p. 410). Des minéraux comme les carbonates et les phosphates (Evangelou, 1995) sont susceptibles de neutraliser l'acidité du milieu (réaction 6). Cette neutralisation de l'acidité conduit à la formation de gypse et/ou d'anhydrite selon l'humidité relative et la température du milieu environnant.



L'oxydation de la pyrite entraîne une libération considérable d'acide sulfurique corrosif qui peut détruire l'entière de l'échantillon mais aussi endommager le matériel de rangement ou les échantillons voisins. Le volume accru occupé par les minéraux sulfatés a tendance à faire éclater la pyrite (ou la marcassite) et en même temps les ossements ou les bois fossiles qui les renferment. La réaction d'oxydation de la pyrite est régie principalement par certains facteurs spécifiques : le pH, la température, la teneur en oxygène, le degré de saturation en eau, le degré d'exposition et la surface spécifique de la pyrite, la nature et la densité de population bactérienne. La surface spécifique de la pyrite joue un rôle prépondérant dans son oxydation. C'est ainsi que les pyrites micro-grenues ou fibreuses s'altèrent rapidement et complètement alors que les cristaux bien développés restent intacts ou ne subissent tout au plus qu'une altération en surface. L'oxydation de la pyrite peut être catalysée par des bactéries mais la présence de ces dernières n'a pu être mise en évidence au microscope électronique.

Outre les dégâts occasionnés par l'altération de la pyrite dans les collections, le même processus existe à une échelle beaucoup plus importante dans les drainages acides des mines d'exploitation des minerais sulfureux (BRGM, 2009) ainsi que dans les remblais utilisés comme fondations (Pel et Bourguignon, 1964).

Il existe une grande variété de sulfates, d'oxydes et autres produits secondaires issus de l'oxydation de la pyrite (tab. 2). Les minéraux formés dépendent des conditions physico-chimiques ainsi que de la nature de la roche encaissante ou des autres minéraux présents. Des variations locales peuvent entraîner des paragenèses différentes. La nature des minéraux secondaires issus de l'altération des sulfures dépend des conditions qui régnaient dans la grotte ou plus vraisemblablement de celles du stockage après leur exhumation. Ces minéraux ne peuvent donc servir de traceur pour remonter aux origines géographique et géologique de la matière première constituant le briquet.

Remèdes

Il n'existe à l'heure actuelle aucun remède miracle pour protéger les collections de l'oxydation de la pyrite. Les collectionneurs de minéraux badigeonnent généralement les sulfures de fer altérables et préalablement séchés (voire déshydratés dans un bain d'acétone) avec du vernis plastifiant dissous dans de l'acétone. Après évaporation, la présence d'un film continu de vernis empêche le contact entre le

Tableau 2 : Composition chimique des principaux minéraux secondaires issus de l'oxydation des sulfures de fer (collections de l'IRSNB).

Table 2: Chemical composition of the main secondary minerals after the iron sulfides oxidation (RBINS collections).

Numéro	Minéral	Localité	Description
R.A. 8396	Pyrite	Remouchamps, Liège	Nodule sphérique
R.N. 675	Pyrite	Givry, Hainaut	Rognon
R.N. 528	Pyrite	Belvaux, Namur	Nodule sphérique
R.N. 673	Pyrite	Bernissart, Hainaut	Nodule sphérique
R.N. 650	Pyrite	Vedrin, Namur	Nodule sphérique
R.N. 532	Pyrite	Châtelineau, Hainaut	Galet lisse
R.C. 3746	Pyrite	Cap Blanc-Nez, Pas-de-Calais	Rognon
-	Pyrite	Cap Blanc-Nez, Pas-de-Calais	Rognon
-	Pyrite	Cap Blanc-Nez, Pas-de-Calais	Rognon
-	Pyrite	Cap Blanc-Nez, Pas-de-Calais	Rognon
R.N. 649	Marcassite	Vedrin, Namur	Nodule sphérique
R.N. 684	Marcassite	Angleur, Liège	Structure mamelonnée
R.N. 6439	Marcassite	Vedrin, Namur	Débris fibroradiaire
R.N. 658	Marcassite	Welkenraedt, Liège	Débris fibroradiaire
R.N. 663	Marcassite	Esbrück, Liège	Débris fibroradiaire

minéral et l'air humide. Certaines techniques ont été utilisées à l'IRSNB avec des résultats variables. Le briquet en pyrite est conservé dans du pétrole qui l'a maintenu dans un état convenable. Les ossements d'iguanodons ont été traités avec du « Shellac » (gomme naturelle) et de la « Mowilite » (acétate de polyvinyl) de manière à les consolider. Cependant, ces traitements même s'ils induisent une certaine barrière entre l'air et la pyrite, n'ont pas toujours empêché l'altération de cette dernière de se perpétuer. Différents échantillons de pyrite des collections de minéralogie de l'IRSNB, traités à l'éthanolamine thioglycolate il y a deux ans, ne présentent pas de dégradations. Notons toutefois que l'utilisation de ce produit qui semble avoir donné de bons résultats pour la collection de paléontologie du Natural History Museum de Londres, n'a pas donné de résultats probants sur différents spécimens fossiles du Muséum national d'Histoire naturelle (Centre de Recherche sur la Conservation des Collections). Il est important que tous ces traitements soient réversibles bien qu'ils ne le sont souvent que partiellement.

7. CONCLUSIONS

La diffractométrie des rayons X démontre que le rognon fragmenté de sulfure de fer de Chaleux à notre disposition est constitué de pyrite et non de marcassite, comme tous les rognons à structure fibroradiaire du Cap Blanc-Nez analysés. Les collections de minéralogie montrent toutefois que les structures fibreuses peuvent être constituées par de la pyrite ou de la marcassite. Ce constat impose une identification précise de la phase minérale afin de sortir de la confusion régnant dans la littérature sur le statut minéralogique du sulfure de fer. En l'absence de formes cristallines spécifiques, la distinction entre pyrite et marcassite, impossible à réaliser par des techniques « de terrain », est facilement réalisable grâce à la diffraction des rayons X ou la spectroscopie RAMAN.

L'identification presque systématique des rognons fibroradiés comme étant de la pyrite ne permet pas de tracer l'origine de la matière première constitutive du briquet en utilisant ce seul critère. En effet, dans les échantillons étudiés, seul un rognon de Vedrin est identifié en tant que marcassite et, de plus, coexiste dans cette localité avec des rognons de pyrite. Des analyses géochimiques de sulfures sains provenant d'échantillons archéologiques et géologiques sont en cours. Ce type d'analyse se heurte cependant à la représentativité des objets analysés et de l'absence de bases de données de référence.

Le briquet de Chaleux analysé présente une couronne de goethite « protectrice » certainement liée au gisement

géologique primaire. La surface de la rainure constituée de goethite indiquerait une poursuite de l'oxydation de l'objet au sein du dépôt archéologique.

Les objets exhumés et non traités sont soumis à des variations des conditions physicochimiques (hygrométrie, température, Eh/pH) déclenchant les processus de sulfatation et de production d'acide sulfurique. Cette dernière n'est plus bloquée par l'effet tampon des carbonates présents dans les dépôts de grotte.

L'altération des pyrites fibroradiées dans les collections conduit à la formation de sulfates de fer hydratés complexes dont leur cristallisation entraîne des dommages irréversibles aux échantillons. Le processus de sulfatation s'auto-entretient et est difficilement contrôlable. Les échantillons frais devraient être soumis à un traitement préventif visant à éviter tout contact entre l'objet et l'air humide. La conservation du briquet dans du pétrole lampant montre ici toute sa pertinence. Cette dernière technique trouve cependant ses limites liées à la grande taille de certains objets, à leur mise en vitrine ou encore à leur étude scientifique.

Remerciements

Les auteurs remercient les relecteurs qui nous ont permis par leurs remarques et observations d'améliorer le manuscrit original.

Bibliographie

- ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A., BLADH, K. W., NICHOLS, M. C., 2003. *Handbook of Mineralogy, volume V, Borates, Carbonates, Sulfates*. Mineral Data Publishing.
- BAYLESS, E. R., OLYPHANT, G. A., 1993 – Acid-generating salts and their relationship to the chemistry of groundwater and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana, USA. *Journal of Contaminant Hydrology*, 12, p. 313-328.
- BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES (collectif), 2009 – Dossier : L'après-mine. *Géochronique*, 112, p. 20-61.
- BYLINA, I., TREVANI, L., MOJUMDAR, S. C., TREMAINE, P., PAPANGELAKIS, U. G., 2009 – Measurement Of Reaction Enthalpy During Pressure Oxidation Of Sulfide Minerals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96, (1), p. 117-124.
- CENTRE DE RECHERCHE SUR LA CONSERVATION DES COLLECTIONS, non daté – Spécimens d'histoire naturelle. De [<http://www.crcr.cnrs.fr/spip.php?rubrique9>], consulté en janvier 2012.
- DUPONT, É., 1867 – *Notices préliminaires sur les fouilles exécutées sous les auspices du gouvernement belge dans les cavernes de la Belgique*, 2 tomes, Mucquardt et c^{ie}, Éditeur, Bruxelles, tome II, p. 39-40, tab. IX, hors texte.

- DUPONT, É., 1871 – *Les temps antéhistoriques en Belgique. L'homme pendant les âges de la pierre dans les environs de Dinant-sur-Meuse*, 1 vol., 1^{re} éd., Mucquardt et c^{ie}, Éditeur / J.-B. Baillière et Fils, Bruxelles/Paris, p. 74, fig. 23.
- EVANGELOU, V. P., 1995 – *Pyrite oxidation and its control*. CRC Press, Florida.
- LEDUC, T., 2011 (sous presse) – Diagenesis of the fossil bones of *Iguanodon bernissartensis*, from the Iguanodon Sinkhole at Bernissart (Mons Basin, Belgium), dans GODEFROIT P. (ed.). *Bernissart Dinosaurs and Early Cretaceous Terrestrial Ecosystems* in the Life of the Past series. Indiana University Press, Chicago.
- MOSES, C. O., NORDSTROM, D. K., HERMAN, J. S., MILLS, A.L., 1987 – Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, p. 1561-1571.
- NICHOLSON, R. V., GILLHAM, R. W., Reardon, E. J., 1988 – Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental Kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, p. 1077-1085.
- OTTE, M. (dir.), 1994 – *Le Magdalénien du Trou de Chaleux (Hulsonniaux – Belgique)*. ERAUL (Études et Recherches Archéologiques de l'Université de Liège), n° 60, Liège, 255 p.
- PEL, J., BOURGUIGNON, P., 1964 – Cristallisation de mélanterite dans des schistes houillers et leurs effets. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, 86, (10), 1962-1963, B569-B577.
- PINTE, F., 2000 – Les exhaures acides. Note BRGM, 12 p.
- RAHIR, E., 1914 – Découvertes archéologiques faites à Furfooz de 1900 à 1902, *Bulletin et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Bruxelles*, 33, p. 16-65.

