

| | | | | | | |
|---------------------------|-------|---------|-----------|--------|-------|----------------|
| Bull. Soc. belge Géologie | T. 87 | fasc. 2 | pp. 73-85 | 3 fig. | 1 pl. | Bruxelles 1978 |
| Bull. Belg. Ver. Geologie | V. 87 | deel 2 | blz.73-85 | 3 fig. | 1 pl. | Brussel 1978 |

OCCURRENCE DE BRAVOITE DANS LA PARAGENESE
 BA, FE, S, (ZN, PB),
 DU GITE DE CHAUDFONTAINE (PROVINCE DE LIEGE)

par L. DEJONGHE (*)
 avec la collaboration de J. WAUTIER (**) et H. MARTIN (***)
 pour les analyses à la microsonde électronique

RESUME. - Le gisement sédimentaire d'âge Frasnien supérieur, à dominante barytique, situé à Chaudfontaine, renferme une très faible proportion de sulfures (pyrite, sphalérite, galène et, de façon rarissime, chalcopryrite et bravoïte). Cette note est consacrée à la description de la bravoïte dont l'identification, pressentie par observation épiscopique, a été confirmée par mesures photométriques et analyses à la microsonde électronique.

SUMMARY. - The sedimentary ore body, of upper Frasnian age, located at Chaudfontaine, is made of baryte as major constituent and, accessorially, sulfides (pyrite, sphalerite, galena and, very scarcely, chalcopryrite and bravoite). This note is devoted to the description of bravoite, the identification of which, foreseen by episcopic observation, has been confirmed by photometric measurements and electron microprobe analysis.

INTRODUCTION.

A Chaudfontaine, une zone minéralisée a été recoupée par 3 sondages carottés (GRAULICH, 1967; GRAULICH & VANDENVEN, en préparation). Les caractéristiques métallogéniques de ce gîte ont été décrites succinctement (DEJONGHE & GRAULICH, sous presse).

Rappelons-en l'essentiel. Il s'agit d'un gisement sédimentaire de type "concordant, syngénétique, familier" (sensu ROUTHIER, 1969), mis en place au Frasnien supérieur, dont la puissance maximale recoupée atteint une dizaine de mètres. La baryte domine quantitativement la paragenèse sulfurée, formée, par ordre d'importance décroissante, de pyrite, sphalérite et galène. De la chalcopryrite et de la bravoïte ont également été décelées fortuitement en observation épiscopique.

Cette note est consacrée exclusivement à l'étude de la bravoïte; nous précisons ses caractères microscopiques, ses conditions de précipitation et les procédés utilisés pour confirmer son identification. Enfin, nous tenterons de dégager son importance génétique par rapport aux autres minéraux nickélicifères belges.

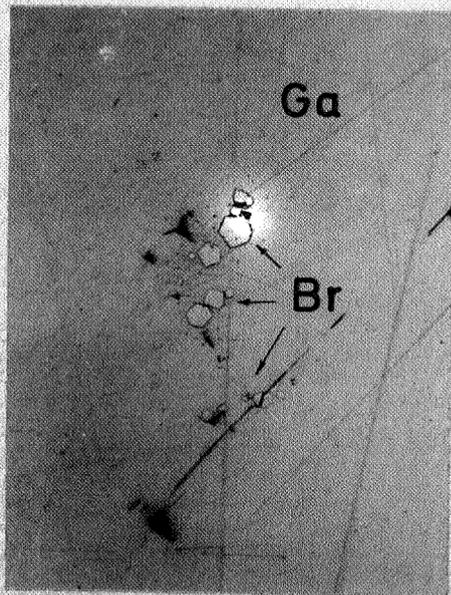
(*) Service géologique de Belgique, 13, rue Jenner, B 1040-Bruxelles.

(**) Laboratoire de Pétrographie et (***) Laboratoire de Géochimie de l'Université de Louvain, place L. Pasteur, 3, B 1348-Louvain-la-Neuve.

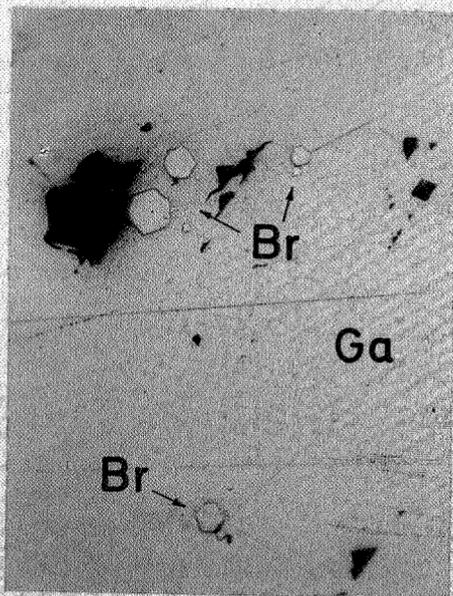
PLANCHE 1

- Photo 1. - Sondage 134 E 396, section polie à 201,68 m. Episcopie, 1 nicol, immersion.
Agrégat de cristaux automorphes de bravoïte (Br), inclus dans la galène.
- Photo 2. - Idem photo 1.
- Photo 3. - Sondage 134 E 396, section polie à 201,68 m. Episcopie, 1 nicol, immersion.
Cristaux hypautomorphes de bravoïte (Br), inclus dans la galène (Ga), bordés sur une partie de leur contour par une bande de bravoïte de couleur plus claire.
- Photo 4. - Sondage 134 E 396, section polie à 201,68 m. Episcopie, 1 nicol, immersion.
Le flou de la photo est dû à l'agrandissement exagéré du négatif. Pour une meilleure compréhension, les limites de cristaux ont été dessinées sous la photo.
On observe un cristal hypautomorphe (presque automorphe) de bravoïte (Br) entouré partiellement d'une couronne automorphe de pyrite (Py). L'ensemble est inclus dans la sphalérite (Sp) (la couleur noire de la sphalérite est un artéfact dû au long temps de pose).

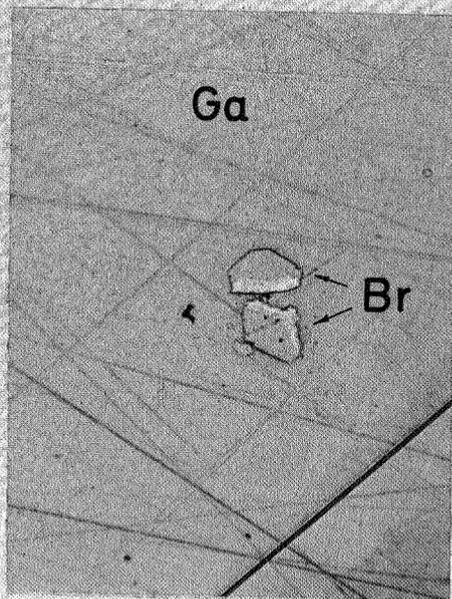
PLANCHE 1



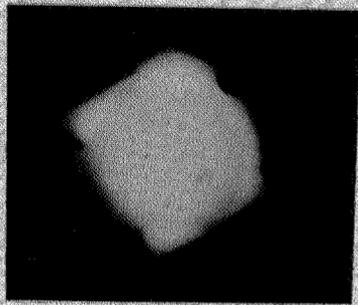
1 30 μm —



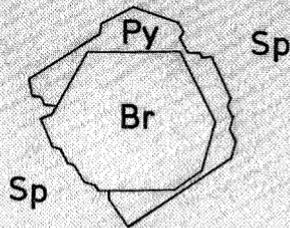
2 30 μm —



3 15 μm —



4 5 μm —



OBSERVATIONS EPISCOPIQUES.

FORME : Cristaux automorphes, équants, à section hexagonale (ph. 1 et 2, pl. 1). Les contours d'ordre inférieur sont beaucoup plus rares. Quelques individus hypautomorphes.

DIMENSION : Aucun cristal de diagonale supérieure à 15 μm . La diagonale la plus fréquente mesure environ 5 μm

DISTRIBUTION : Cristaux isolés ou rassemblés, voire, accolés en agrégats de quelques individus, généralement inclus dans la galène et, beaucoup plus rarement, dans la sphalérite, la chalcopryrite, la pyrite et la baryte.

DURETE : Minéral beaucoup plus dur que la galène (interruption ou amincissement des griffes traversant les 2 minéraux). La petite taille des microcristaux ne nous a pas permis de quantifier la microdureté.

CARACTERES OPTIQUES : Observations effectuées sous immersion d'huile (sauf les mesures de réflectance).

- EN LUMIERE POLARISEE UNE SEULE FOIS :

Couleur : Crème rosé à rose, à côté de la galène. Sur les plus grands individus, une ou plusieurs bandes concentriques de couleur plus claire ont parfois été observées (zonage naissant). Autour de certains cristaux, la couronne de couleur plus claire est parfois incomplète (ph. 3, pl.1).

Réflectance : Conditions opératoires : Photomicroscope Zeiss III - Tête photométrique 01 - Photomultiplicateur RCA 4832 - Lampe à halogène 12V/100W - Illuminateur H.Pl.Pol - Objectif épiplan 40 x - Optovar 1,25 x - Standard de comparaison WTiC - Diamètre plage de mesure : 2 à 5 μm selon la taille du minéral choisi - Diamètre du diaphragme d'ouverture : 3 x diamètre du diaphragme de mesure. Les courbes de dispersion de la réflectance (mesurée dans l'air) en fonction de la longueur d'onde ont été relevées sur 10 cristaux distincts. Ces courbes sont légèrement différentes les unes des autres. Pour certaines longueurs d'onde, la différence de réflectance peut néanmoins dépasser 6%. On observe une tendance à la linéarité pour les niveaux de réflectance inférieurs et une tendance à la convexité (vers les réflectances croissantes) pour des niveaux de réflectance plus élevés. Sur la figure 1, nous avons représenté les 2 courbes extrêmes entre lesquelles toutes les autres se disposent, la plupart se situant à proximité de la courbe inférieure.

Effet de biréflexance : absent

- ENTRE NICOLS CROISES :

Isotropie : parfaite

Macles et réflexions internes : absentes

Remarques : Signalons aussi deux habitus très particuliers et très rares.

1. Cristal xénomorphe de bravoïte (contour arrondi), d'environ 10 μm de diamètre, bordé d'une couronne de pyrite de quelques μm d'épaisseur, au contour automorphe.

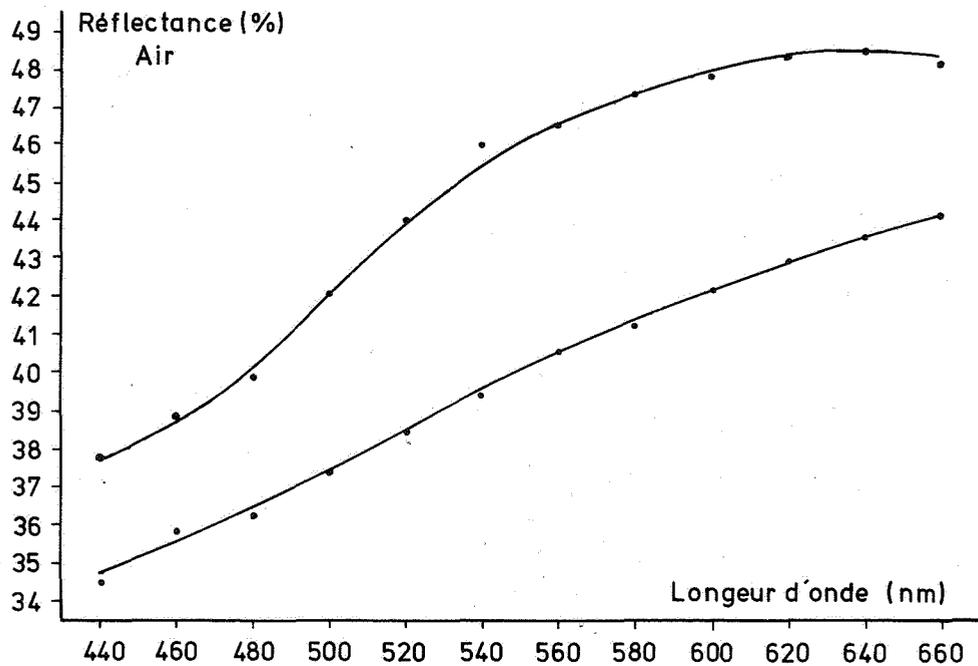


Fig. 1. - Dispersion de la réflectance de la bravoïte en fonction de la longueur d'onde (dans l'air). Toutes les courbes enregistrées sur 10 cristaux différents de bravoïte se situent entre 2 courbes extrêmes seules dessinées sur cette figure.

2. Cristal hypautomorphe (presque automorphe) de bravoïte entouré partiellement d'une couronne automorphe de pyrite présentant des faces de croissance extrêmement particulières.

La photo 4, planche 1, et le croquis associé explicitent nos observations.

ANALYSES A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE.

Un microcristal de bravoïte, inclus et isolé dans la galène, sélectionné pour sa taille relativement grande (diamètre = $\pm 15 \mu\text{m}$) a été étudié à la microsonde électronique de l'Université de Louvain (H. MARTIN et J. WAUTIER).

CONDITIONS OPERATOIRES.

Les analyses ont été effectuées au moyen d'une microsonde ARL, type AMX, sur section polie et métallisée au carbone. Le travail a été conduit sous une tension de 20 kV et un courant échantillon normalisé à 25 nA sur le laiton. Des spectres X ont été réalisés en utilisant des cristaux LiF, ADP et RAP.

Des analyses ponctuelles ont permis de quantifier les teneurs en Fe, Ni, Co, Cu, Pb (cristal LiF) et S (cristal ADP). Comme témoins de comparaison, on a choisi la pyrite pour le Fe et le S, la galène pour le Pb et des métaux purs pour Ni, Co et Cu. Les comptages ont été réalisés à un courant de sonde constant, intégré par rapport au temps (MARTIN et al., 1972). Les valeurs de comptage ont été corrigées pour le bruit de fond, le "temps mort", l'absorption (HEINRICH, 1966), la fluorescence (REED, 1965) et le nombre atomique (DUNCUMB & REED, 1968).

L'erreur sur l'analyse des métaux peut être évaluée à 2% de la quantité présente. Pour le S, cette erreur est plus grande étant donné l'absorption plus importante de son rayonnement.

Vu que le minéral analysé quantitativement se présente comme une inclusion pénétrant dans la galène sur quelques μm d'épaisseur, le faisceau d'électrons a été centré sur lui en s'assurant un minimum d'émission X en Pb. La teneur en Pb de l'analyse est considérée comme représentative de la quantité de galène se trouvant en même temps que le minéral étudié dans le volume analysé par la sonde électronique.

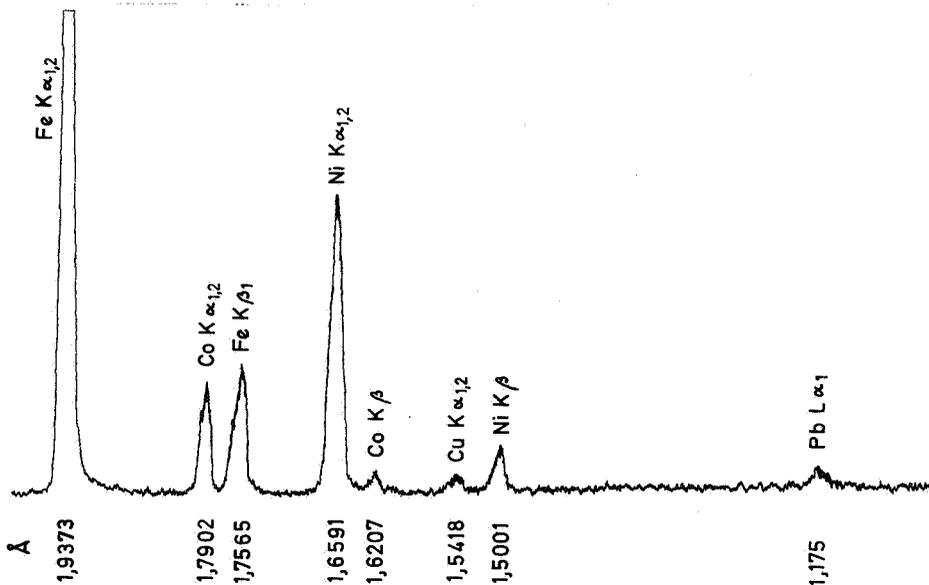


Fig. 2. - Analyse spectrochimique qualitative de la bravoïte à l'aide des rayons X (cristal LiF).

RESULTATS.

Les analyses spectrochimiques à l'aide des rayons X montrent les raies des éléments suivants: Fe, Ni, Co, Cu, Pb (cristal LiF; fig.2) et S (cristal ADP). Précisons que les raies caractéristiques de l'As ne sont pas apparues. Les spectres X mettent en évidence de manière qualitative que le volume analysé contient beaucoup de Fe et de S, moins de Ni, encore moins de Co et, enfin, du Pb et du Cu en quantités mineures.

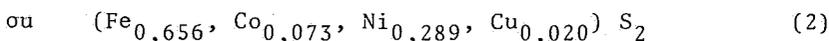
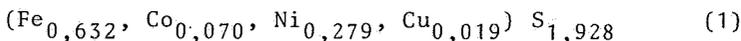
Les résultats de l'analyse quantitative sont montrés au tableau I.

TABLEAU I. - Analyse quantitative à la microsonde (% en poids)
Colonnes A et B : voir explication dans le texte.

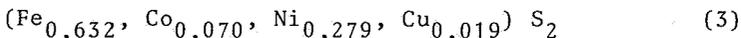
| éléments | A | B |
|----------|-------|------|
| Fe | 29,1 | 29,1 |
| Ni | 13,5 | 13,5 |
| Co | 3,4 | 3,4 |
| Cu | 1,0 | 1,0 |
| Pb | 2,9 | - |
| S | 51,4 | 51,0 |
| Total | 101,3 | 98,0 |

Si le Pb dosé correspond à la galène entourant le minéral étudié et, en tenant compte du S qui y est associé, l'analyse correcte de ce minéral est celle figurant à la colonne B du Tableau I.

Sur base de $(\text{Fe} + \text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu}) = 1$ ou de $\text{S} = 2$, deux formules de structure sont possibles :



Etant donné le degré d'imprécision de l'analyse sur la mesure de la teneur en S, nous proposerons comme formule la plus représentative, une formule en équilibre stoechiométrique.



Rappelons qu'il existe des solutions solides entre la pyrite (FeS_2), la cattiérite (CoS_2) et la vaesite (NiS_2). Par convention, les termes extrêmes de cette série isomorphe sont ceux pour lesquels le métal caractéristique (Fe, pour la pyrite; Co, pour la cattiérite, ...) atteint 80% du total des autres métaux. Le nom de "bravoïte" est réservé à toutes les compositions intermédiaires (KERR, 1954).

Le minéral analysé dans ce travail est positionné dans un diagramme ternaire (fig. 3). Il s'agit bien d'une bravoïte. A titre de comparaison, nous avons également figuré les analyses de bravoïtes mentionnées par VAUGHAN (1969).

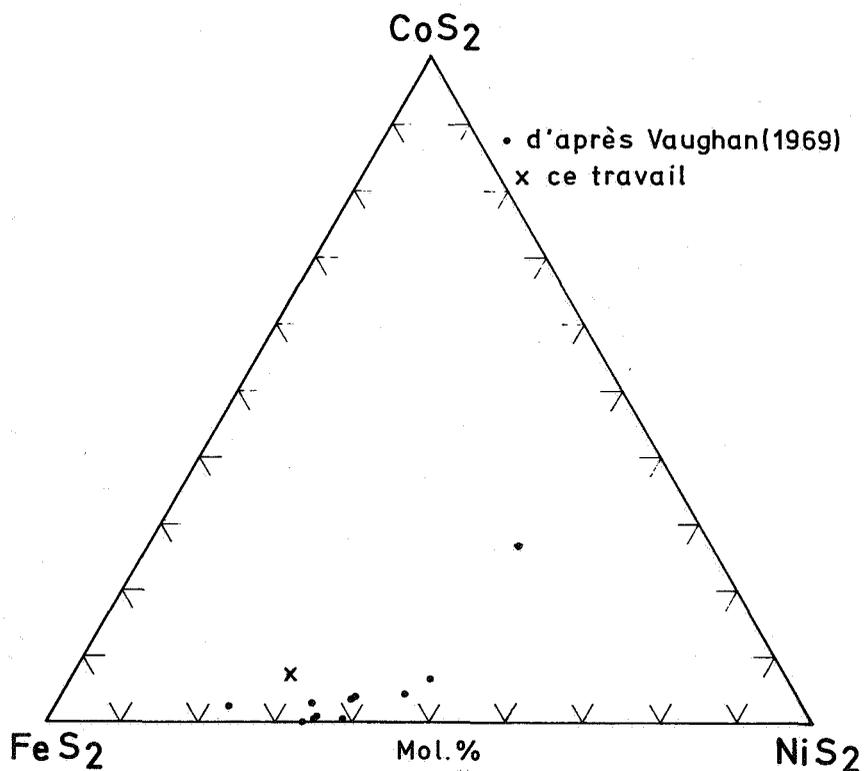


Fig. 3. - Représentation graphique des analyses à la microsonde effectuées sur diverses bravoïtes.

COMPARAISON DES RESULTATS D'ANALYSES A LA MICROSONDE A CEUX DE MESURES PHOTOMETRIQUES.

DEMIRSOY (1969) a montré qu'il existait une relation entre la réflectance et la composition chimique des bravoïtes. Lorsque la teneur en Co est faible (teneur en CoS₂ inférieure à 1-2%), la teneur en Ni peut être directement estimée par la mesure de la réflectance à une longueur d'onde déterminée.

Les tableaux II et III montrent les teneurs en Ni déduites du tableau de DEMIRSOY (1969, p. 330) à partir des valeurs de réflectance lues sur les courbes de la figure 1.

TABLEAU II

| Bravoïte Chaudfontaine (fig. 1) | Réflectance à 520 nm | Mol % en NiS ₂ |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------|
| courbe supérieure | 44,0 | 13 |
| courbe inférieure | 38,4 | 32 |

TABLEAU III

| Bravoïte Chaudfontaine (fig. 1) | Réflectance à 620 nm | Mol % en NiS ₂ |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------|
| courbe supérieure | 48,3 | 15 |
| courbe inférieure | 42,9 | 34 |

Ces chiffres doivent être interprétés avec prudence. Nous les considérerons comme le reflet de tendance car, à Chaudfontaine, l'effet perturbateur de la présence en Co n'est probablement pas négligeable. Rappelons que pour le cristal analysé à la microsonde, la teneur en CoS_2 se chiffre à 7,0 mol % (cfr. formule 3). Néanmoins comme d'après la même analyse, la teneur en NiS_2 est de 27,9 mol % ; il y a présomption de bonne concordance entre nos mesures et les considérations théoriques et expérimentales de DEMIRSOY. De toute façon, d'un point de vue qualitatif, nous pouvons conclure que les bravoïtes de Chaudfontaine, bien que peu ou pas zonées, ont des compositions chimiques variables.

D'autre part, BURNS et VAUGHAN (1970) ont développé une méthode de calcul de la réflectance d'un minéral de composition chimique connue. Cependant, le résultat que nous avons obtenu en respectant leur raisonnement n'est pas parfaitement satisfaisant. En effet, pour la bravoïte correspondant à la formule (3), la réflectance calculée se chiffre à 40,5% à 496 nm. Comparée aux réflectances mesurées sur d'autres bravoïtes de compositions très voisines, cette valeur nous semble un peu trop élevée. (Par exemple, pour une bravoïte composée approximativement de 30 mol % NiS_2 et 70 mol % FeS_2 , DEMIRSOY, 1969, a mesuré une réflectance de 37,2 % 500 nm).

CONDITIONS DE PRECIPITATION DES BRAVOÏTES.

Le sulfure de Fe et Ni, suspecté d'être un nouveau minéral par HEWETT (1907) a été nommé "bravoïte" par HILLEBRAND (1907). La définition de cette espèce a été controversée. Une brève revue des principales étapes des problèmes inhérents à sa nomenclature a été effectuée par CLARK & KULLERUD (1963).

Néanmoins, petit à petit, le terme s'est imposé, et, en 1945, KERR, a proposé une nomenclature où la bravoïte est représentée dans un système ternaire (voir supra).

La bravoïte, sensu KERR, a cependant connu d'autres objections de la part d'auteurs (LUNDQVIST, CLARK & KULLERUD, KLEMM), qui, tentant de synthétiser par fusion sèche les membres intermédiaires du système triangulaire FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 , ont mis en évidence l'existence de lacunes de miscibilité plus ou moins importantes vers les basses températures.

La réhabilitation de la définition de KERR est due à SPRINGER et al. (1964). L'argumentation de ces auteurs repose sur 3 résultats principaux :

- 1) Ils ont montré par analyse quantitative à la microsonde en diverses régions de bravoïte naturelle zonée, l'existence d'une gamme de composition chimique très étendue.
- 2) Ils ont réalisé la synthèse hydrothermale de bravoïte zonée. Ils ont relevé le fait que, au sein d'un même agrégat synthétisé, la bravoïte zonée pouvait voisiner avec la bravoïte non zonée.
- 3) Ils ont expliqué le zonage par des considérations théoriques.

Sur ces bases, ils ont émis les opinions suivantes :

- 1) Dans la nature, il n'existe aucune certitude quant à l'existence de lacunes de miscibilité dans le système ternaire FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 .
- 2) La bravoïte naturelle peut précipiter à partir de solutions aqueuses acides pour certaines valeurs de pH.
- 3) Le zonage de la bravoïte est un phénomène probablement causé par des courants de convection très localisés dans la solution.
- 4) La bravoïte est métastable. Si elle est observable dans la nature, c'est qu'elle n'a jamais été chauffée, ni assez longtemps, ni à

température suffisante, pour atteindre la décomposition (rééquilibré) en phases stables.

Dès 1965, KLEMM amendait son article de 1962 et rendait la métastabilité des bravoïtes naturelles responsable des différences de solubilité observées en laboratoire et dans la nature.

Les études les plus récentes sont favorables aux thèses de SPRINGER et al. Citons les travaux de VAUGHAN (1969) et de SHIMAZAKI (1971).

Selon P. RAMDOHR (1969, p. 803) la bravoïte semble toujours formée à basse température, notamment dans des environnements sédimentaires euxiniques.

Les conditions de précipitation de la bravoïte corroborent donc le caractère sédimentaire attribué au gisement de Chaudfontaine (DEJONGHE & GRAULICH, sous presse).

IMPORTANCE GENETIQUE DES MINERAUX NICKELIFERES BELGES.

A notre connaissance, aucun minéral cobaltifère n'a été signalé en Belgique et seulement deux nickélifères ont été renseignés. Il s'agit de pentlandite - $(Fe, Ni)_9 S_8$ et de millérite - NiS , mais leur genèse que nous examinerons brièvement est nettement différente de celle de la bravoïte de Chaudfontaine.

En effet, d'une part, des agrégats de pyrrhotite à exsolutions de pentlandite, des grains de chalcopyrite et de la pyrite ont été décrits dans les quartzites et phyllades à biotite du massif de Serpont. Cette paragenèse résulte d'une transformation métamorphique de sulfures syngénétiques, en particulier de pyrite (ANTUN, 1954).

D'autre part, la millérite, signalée pour la première fois par FIRKET (1878) a depuis lors été fréquemment rencontrée. GROSJEAN (1943) mentionne 33 points où elle a été repérée. La genèse de ce minéral a été abondamment discutée suite à la publication de DE WIJKERSLOOTH (1937), signalant la présence de bravoïte, linnéite et stannite dans la "*domaniale mijn*" à Kerkrade (Limbourg hollandais). En effet, DE WIJKERSLOOTH (1937 et 1949) considérait ces minéraux comme "de vrais indicateurs pour des cristallisations aux températures assez hautes" (1937, p. 292) et en avait déduit une répartition zonale des gisements plombo-zincifères autour d'un foyer magmatique générateur situé dans le sous-sol du Limbourg néerlandais. En fait, sans le citer, il confirmait et précisait des idées émises en 1934 par FOURMARIER.

Certains auteurs ont avancé (ANCION & MELON, 1943) ou soutenu avec plus ou moins de réserves (LEGRAYE, 1943) l'hypothèse que le Ni des minéraux du Limbourg néerlandais pouvait être mobilisé et transporté le long de failles "radiales" jusqu'en Belgique. Ces auteurs relevaient le fait que la millérite, toujours localisée dans des joints de stratification, diaclases, géodes, ... était relativement plus abondante dans le Houiller de Campine que dans les bassins de Liège et du Hainaut. Ces idées furent combattues prudemment par GROSJEAN (Ibid.) ou, avec conviction, par STAINIER (1943). En effet, ces derniers pensaient que certains niveaux stratigraphiques du Houiller à faciès particuliers (schistes très argileux foncés, à lamellibranches d'eau douce; niveaux à nodules de sidérose) étaient enrichis en Ni et Co par voie sédimentaire. Ces métaux auraient été ultérieurement mobilisés par les eaux vadoses lessivant ces niveaux privilégiés, puis, concentrés sous forme de millérite dans les fissures voisines. Ce processus, actuellement universellement reconnu (voir par exemple; KOSTOV, 1968, p. 117) semble bien d'application au cas de la millérite du Houiller belge.

La bravoïte de Chaudfontaine, prenant place dans une paragenèse sédimentaire se distingue donc des occurrences nickélifères précédentes par son caractère syngénétique.

CONCLUSION.

Dans cette note, nous nous sommes attachés à identifier la bravoïte de Chaudfontaine par observations épiscopiques, mesures photométriques et analyses à la microsonde électronique.

Précédemment, 2 autres minéraux nickélicifères ont été signalés en Belgique. Leur mise en place résulte de processus très différents (la pentlandite, sous l'influence du métamorphisme et la millérite, suite au lessivage de certains niveaux du Houiller).

La bravoïte de Chaudfontaine appartient à une paragenèse sédimentaire. Généralement, le minéral est non zoné. De très rares individus sont entourés d'une couronne de pyrite.

Des études expérimentales récentes ont montré que la bravoïte est un minéral métastable, précipitant en milieu acide, dont le zonage éventuel est le fait de variations locales dans la solution, dues, par exemple, à des courants de convection.

Dans la nature, la bravoïte se rencontre fréquemment dans des environnements sédimentaires euxiniques.

BIBLIOGRAPHIE.

- ANCION, Ch. et MELON, J. (1943) - Sur la présence de millérite dans le terrain houiller de Campine (Charbonnage de Houthalen). - *Ann. Soc. géol. Belg.*, 66, B 46-48.
- ANTUN, P. (1954) - Sur des paramorphoses de cubes de pyrite et le mode de formation métamorphique de quelques sulfures de l'Ardenne. - *Ann. Soc. géol. Belg.*, 77, B 343-358.
- BURNS, R.G. and VAUGHAN, D.J. (1970) - Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals. - *Amer. Mineral.*, 55, 1576-1586.
- CLARK, L.A. and KULLERUD, G. (1959) - The Fe-Ni-S system; the phase relations between pyrite and vaesite in the presence of excess sulphur. - *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 58, 142-145.
- CLARK, L.A. and KULLERUD, G. (1963) - The sulfur-rich portion of the Fe-Ni-S system. - *Econ. Geol.*, 58, 853-885.
- DEJONGHE, L. et GRAULICH, J.M. (sous presse) - Le gîte de baryte de Chaudfontaine. - in : Métallogénie de la Belgique, des Pays-Bas et du Luxembourg. *Mémoire explicatif de la carte métallogénique de l'Europe et des pays limitrophes*.
- DEMIRSOY, S. (1969) - Untersuchungen über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die spektralen Reflexionsfunktionen und Mikroindruckhärten im System FeS₂ - NiS₂ - CoS₂ an Zonen eines natürlichen Bravoit-Kristalls. - *N. Jb. Minér. Mh.*, 7, 323-333.
- DE WIJKERSLOOTH, P. (1937) - Sur la région métallifère de Moresnet-Bleyberg-Stolberg-Limbourg néerlandais. - *Proc. Sect. Sc. Kon. Akad. Weten. Amsterdam*, 40, 3, 292-294.
- DE WIJKERSLOOTH, P. (1949) - Die Blei-Zink-Formation Süd-Limburgs (Holland) und ihr mikroskopisches Bild. - *Med. Geol. Sticht.*, 3 (nieuwe serie), 83-102.
- DUNCUMB, P. and REED, S.J.B. (1968) - The calculation of stopping power and backscatter effects in electron probe microanalysis. - in : *Quantitative electron probe microanalysis*, by K.F.J. HEINRICH, N.B.S., SP. Publ., 298, 133-154.
- FIRKET, A. (1978) - Découverte de la millérite (Haarkies) au charbonnage du Hasard à Micheroux. - *Ann. Soc. géol. Belg.*, 5, B 120-121.

- FOURMARIER, P. (1934) - Le problème des gisements filoniens de la Belgique. - *Rev. univ. Mines, 8e série, 10, 202-208.*
- GRAULICH, J.M. (1967) - Sondages pour l'étude hydrologique des eaux chaudes à Chaudfontaine. - *Prof. Paper, Serv. géol. Belg., 1967-11, 20 p.*
- GRAULICH, J.M. et VANDENVEN, G. (en préparation) - Nouveaux sondages pour l'étude hydrologique des eaux chaudes à Chaudfontaine (N°134E 310 et 134E 396).
- GROSJEAN, A. (1963) - Sur les occurrences de millérite dans le Carbonifère de la Belgique. - *Bull. Soc. belg. Géol., Pal. Hydr., 52, 34-50.*
- HEWETT, F. (1907) - A new occurrence of vanadium in Peru. - *Eng. Mining Journ., 82, 385.*
- HEINRICH, K.F.J. (1966) - X-ray absorption uncertainty. - *in : The Electron Microprobe, by Mc KINLEY, HEINRICH & WITTRY, J. Wiley & Sons Inc., 296-377.*
- HILLEBRAND, W.F. (1907) - The vanadium sulfide, patronite and its mineral associates from Minasraga, Peru. - *Amer. Journ. Sci., 24, 141-151.*
- KERR, P.F. (1945) - Cattiérite and Vaesite : New Co-Ni minerals from the Belgian Congo. - *Amer. Mineral., 30, 483-497.*
- KLEMM, D.D. (1962) - Untersuchungen über die Mischkristallbildung im Dreieckdiagramm $FeS_2 - CoS_2 - NiS_2$ und ihre Beziehungen zum Aufbau der natürlichen "Bravoite". - *N. Jb. Miner. Mh., Heft, 3/4, 76-91.*
- KLEMM, D.D. (1965) - Synthesen und analysen in den Dreiecksdiagrammen $FeAsS - CoAsS - NiAsS$ und $FeS_2 - CoS_2 - NiS_2$. - *N. Jb. Miner., Abh., 103, 205-255.*
- KOSTOV, I. (1968) - Mineralogy. - *London (Oliver & Boyd), 588 p.*
- LEGRAYE, M. (1943) - L'aire de distribution de la millérite en Belgique indique-t-elle une répartition zonaire de la minéralisation ? - *Ann. Soc. géol. Belg., 66, B 48-51.*
- LUNDQVIST, D. (1947) - X-ray studies on the ternary system Fe-Ni-S. - *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., 24A, 22, 1-12.*
- MARTIN, H., WAUTIER, J. and de BETHUNE, P. (1972) - Normalizing X-ray counting with regard to integrated probe current rather than time, for quantitative electron probe micro-analysis. - *Prof. of the 6th Int. Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis, (Tokyo, Univ. Press), 191-197.*
- RAMDOHR, P. (1969) - The ore minerals and their intergrowths. - *Oxford etc.. (Pergamon Press), 1, 174 p.*
- REED, S.J.B. (1965) - Characteristic fluorescence corrections in electronprobe microanalysis. - *Brit. J. Appl. Phys., 16, 913-926.*
- ROUTHIER, P. (1969) - Essai critique sur les méthodes de la géologie (de l'objet à la genèse). - *Paris (Masson & Cie), 204 p.*
- SHIMAZAKI, H. (1971) - Thermochemical stability of bravoite. - *Econ. Geol., 66, 1080-1082.*
- SPRINGER, G., SCHACHNER-KORN, D. and LONG, J.V.P. (1964) - Metastable solid solution relations in the system $FeS_2 - CoS_2 - NiS_2$. - *Econ. Geol., 59, 475-491.*
- STAINIER, X. (1943) - L'origine de la millérite du Houiller. - *Ann. Soc. géol. Belg., 66, B 86-95.*

VAUGHAN, D.J. (1969) - Zonal variation in bravoite. - *Amer. Mineral.*, 54, 1075-1083.

Travail présenté le 7 juin 1977 à
la réunion de l'UMIBEL.

Manuscrit déposé le 9 décembre 1977.