

La viridine et la braunite de Salm-Château,

par A. HERBOSCH,

Stagiaire de Recherches au F.N.R.S.

INTRODUCTION.

Lors d'études pétrographiques et géochimiques récentes dans le Salmien (Trémadocien) de la région de Vielsalm-Salm-Château (DESCHODT, 1964; HERBOSCH, 1965), notre attention a été attirée par des phyllades présentant des caractères minéralogiques et pétrographiques remarquables.

La présence d'une andalousite manganésifère : la viridine, minéral fort rare, y avait été signalée par CORIN (1933, 1934). Dernièrement, DESCHODT (1966) est parvenu à isoler la viridine, ce qui lui a permis de déterminer certaines de ses propriétés optiques, cristallographiques et chimiques. Nous avons eu l'occasion de reprendre l'étude plus détaillée de ce minéral ainsi que celle, fort instructive des autres minéraux qui l'accompagnent.

DESCRIPTION PÉTROGRAPHIQUE.

Les phyllades affleurent dans le niveau C du Salmien supérieur (FOURMARIER, 1943), sur le versant ouest de la cluse qui entaille profondément le synclinal du défilé de la Salm.

Le phyllade extrêmement massif et dur, de couleur violet foncé et de grain uniformément fin ne présente généralement pas de stratification. Celle-ci est, cependant, localement soulignée par des zonules plus foncées ou plus claires d'ordre centimétrique montrant un faible plissement.

Microscopiquement, c'est une roche d'aspect zonaire, à texture schisteuse et structure microgrenue phénoblastique.

L'aspect zonaire y est irrégulier : tantôt à peine visible, tantôt si nettement tranché qu'il ressort en affleurement. Dans certains types lithologiques, il est dessiné par des niveaux plus riches en quartz, dans d'autres par une accumulation de braunite et d'hématite en zones quasiment opaques en lame mince (photos 1, 4).

Les niveaux quartzeux, assez rares et minces, de structure réticulée sont composés essentiellement de quartz et muscovite et de quelques viridines de forme squelettique et structure pœcilo-blastique.

Les niveaux plus alumineux, formant la grosse masse des phylades, possèdent les mêmes minéraux en abondance inverse : viridine 20-35 %, muscovite 15-30 %, quartz 10-15 %, opaques 25-40 % (détermination faite au compteur de points). Le quartz est noyé dans une fine pâte de fond formée de muscovite en paillettes allongées ($< 20 \mu$), d'hématite et braunite finement dispersées et accessoirement d'aiguilles de rutile. D'innombrables phénocristaux de viridine, grossièrement isométriques, parfois entourés d'auréoles d'étirement, donnent à ces niveaux une structure phénoblastique. On y rencontre accessoirement de petits phénoblastes d'une chlorite magnésienne (variété amésite) bien visible car dépourvue d'inclusions opaques et un minéral fortement pléochroïque dans les tons rouges dont les caractères correspondent à ceux de la piémontite. Ces niveaux constituent des pélitoschistes.

Les niveaux riches en opaques présentent un intéressant micro-cycle Mn-Fe couplé à une alternance rapide de niveaux de précipitation chimique et de niveaux détritiques. Les lits manganésifères formés de braunite presque massive, finement grenue, sont frangés au toit et au mur par des concentrations ferrugineuses étroites, formées d'hématite en plages de plus grandes tailles (0,1-0,2 mm). Celles-ci prennent parfois une forme de fuseau et se relaient en chapelets très caractéristiques. Le fait se répète plusieurs fois sur une même verticale, avec intercalation de niveaux à caractère déritique plus accentué entre les niveaux où la précipitation physico-chimique était dominante. Cette succession de cycles est bien visible à l'œil nu en surface polie.

La viridine se développe mal dans les niveaux très riches en braunite et remarquablement bien dans les intercalaires alumineux.

De la pyrolusite secondaire cimente des fractures dans les zones riches en braunite.

ANALYSE CHIMIQUE.

Une roche représentative du niveau étudié a été soumise à l'analyse (tabl. I, col. I). Il s'agit d'un pélitoschiste dans lequel n'apparaissait aucune zonation.

La viridine a été isolée à partir de ce même échantillon.

Le Fe O total a été dosé par titrimétrie; le Fe(II) n'a pu être déterminé, l'attaque trop lente permettant l'oxydation.

Vu l'abondance d'hématite il est probable que presque tout le fer est sous forme Fe_2O_3 .

TABLEAU I — Analyse chimique du phyllade et de la viridine.

	I	II	III
Si O ₂	46,46	33,00	33,35
Ti O ₂	0,66	1,32	—
Al ₂ O ₃	20,19	43,70	44,16
Fe O (tot.)	17,24	4,40	4,45
Mn O	5,42	17,80	17,98
Mg O	3,88	n.d.	n.d.
Ca O	0,70	n.d.	n.d.
Na ₂ O	0,60	0,05	0,05
K ₂ O	2,80	< 0,01	< 0,01
H ₂ O ⁺	2,15	—	—
H ₂ O ⁻	0,01	< 0,01	< 0,01
Total	100,11	100,27	100,00

I : Phyllade à viridine, Salm-Château, Belgique (analyste C. CHAVAL).

II : Viridine, Salm-Château, Belgique (analyste C. CHAVAL).

III : Viridine analyse II corrigée pour les impuretés de rutile.

VIRIDINE.

a) Description.

Les phénoblastes de viridine, à structure pœciloblastique plus ou moins bien développée, ont un aspect xénomorphe grossièrement circulaire et une taille relativement constante (0,2-0,5 mm) (photo 2). Chacun de ces nodules est en général formé par un seul cristal. Ils sont à un tel point criblés d'inclusions opaques, que leur pléochroïsme aux teintes vives est masqué sauf sur leur bordure,

dans les auréoles d'étirement ou dans les zones riches en quartz. Ces inclusions sont de deux types; les premières en plages de 5 à 20 μ , identiques à celles de la pâte, ont probablement été incluses dans les cristaux en voie de croissance. Il s'agit de braunite et de quartz essentiellement. Les secondes, cryptocristallines et souvent orientées, forment des nuages très denses qui opacifient les phénoblastes. Leur nature ainsi que leur structure suggèrent des phénomènes d'exsolution du fer (photo 3).

b) Propriétés optiques.

L'intensité de la coloration varie de zone à zone, parfois même au sein d'une plage, impliquant des variations dans les propriétés optiques, très gênantes lors des déterminations d'indices. Ce phénomène, probablement lié à de faibles variations dans les teneurs en Mn et/ou Fe, a également été observé dans les autres gisements de viridine (ODMAN, 1950; HEINRICH et COREY, 1959; PRIDER, 1960). Il semble être caractéristique de la « famille andalousite », les variétés ordinaires présentant parfois des pléochroïsmes roses à incolores, variables, zonés ou encore distribués en taches.

La variété fortement colorée, abondante, montre un clivage (110) distinct et une extinction faisant un angle de 5 à 7° avec Z. Le pléochroïsme est extrêmement puissant dans les teintes vertes à jaunes :

X : vert-jaune à vert pomme,
 Y : vert-bleu,
 Z : jaune or foncé,

l'intensité relative de l'absorption étant $Z > Y > X$.

La viridine est optiquement positive avec un $2V_{Na}$ variable de 62° à 72°. La dispersion $r < v$ est très forte. Des mesures à la platine universelle de $2V_z$, pour différentes longueurs d'ondes sur un même grain donnent :

λ (m μ)	$2V_z$
610 (rouge)	62°
590 (Na)	59°
550 (vert)	70°

Ces résultats sont similaires à ceux de PRIDER (1960) montrant un $2V_z$ minimum pour la raie D du sodium, mais la dispersion est encore plus forte.

Cette dispersion a empêché l'utilisation de la méthode de la double dispersion pour la détermination des indices qui ont été mesurés par simple immersion, en lumière monochromatique (λ Na 590 m μ) :

$$N_x = 1,705 \pm 0,005$$

$$N_y = 1,728 \pm 0,005$$

$$N_z = 1,770 \pm 0,005$$

c) Analyse chimique.

La préparation d'un échantillon pur pour l'analyse s'est révélée extrêmement difficile vu la finesse des inclusions.

La fraction 65-80 mesh de la roche totale a été soumise à un fractionnement répété au séparateur isodynamique Frantz, la fraction magnétique donnant un concentré de grains de viridine opaques. L'élimination totale des inclusions n'étant pas possible par voie physique, nous avons recouru à des dissolutions chimiques sélectives contrôlées par diffraction X.

L'attaque répétée pendant plusieurs jours par HF 40 % à froid, suivie de lavages à l'eau distillée a permis d'obtenir des cristaux clairs « en éponge » presque dépourvus d'inclusions. Après broyage, la viridine a été réattaquée par HF pendant une journée, centrifugée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée chaude, puis à l'acétone. Seules des baguettes cryptocristallines de rutile persistent en impuretés.

Vu d'une part, l'insolubilité de l'andalousite dans les acides, et d'autre part, la constance du spectre de diffraction X et des propriétés optiques avant et après attaque, nous pensons que la composition chimique de la viridine n'a pas été altérée.

L'analyse obtenue figure dans le tableau I, colonne II. Les teneurs en Na_2O , K_2O quasi nulles montrent la pureté du concentré de viridine; Ca et Mg non déterminés ont probablement des teneurs du même ordre puisqu'ils ne peuvent provenir que d'impuretés. L'observation microscopique et roentgenographique de rutile dans le concentré d'analyse permet de rapporter l'entièreté du TiO_2 à ce minéral (ce qui ferait environ 2 % de rutile); l'analyse recalculée figure dans la colonne III, tableau I.

Dans le tableau II, colonne VI, l'analyse a été recalculée en fonction du manganèse et du fer sous la valence 3, admise par la majorité des auteurs (WULFING, 1917; ODMAN, 1950; HEINRICH et COREY, 1959).

TABLEAU II — Résumé des données antérieures.

	I	II	III	IV	V	VI	
Si O ₂	35,71	39,50	n.d.	35,30	32,35	32,62	
Ti O ₂	0,17	0,07	1,2	1,04	0,35	—	
Al ₂ O ₃	58,38	51,80	n.d.	55,52	45,72	43,20	
Fe ₂ O ₃	2,21	3,30	3,0	4,16	6,60	4,83	
Mn ₂ O ₃	3,67	3,63	5,6	4,77	10,91 (Mn O)	19,56	
Mg O	n.d.	0,33	n.d.	n.d.	0,21	n.d.	
Ca O	n.d.	0,40	n.d.	n.d.	1,61	n.d.	
Na ₂ O	n.d.	0,18	n.d.	n.d.	n.d.	—	
K ₂ O	n.d.	0,33	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	
H ₂ O ⁺	n.d.	0,37	n.d.	n.d.	1,31	—	
H ₂ O ⁻	n.d.	0,31	n.d.	n.d.			
Total	100,14	100,32	—	100,79	99,99	100,26	
Si ⁴⁺	32,78	37,08	—	32,83	32,18	32,11	
Al ³⁺	63,19	57,95	—	60,90	53,65	50,03	
Fe ³⁺	1,49	2,34	—	2,91	4,96	3,21	
Mn ³⁺	2,54	2,62	—	3,36	9,21	14,64	
(Fe + Mn) ³⁺ .	4,03	4,96	~6	6,27	14,17	17,85	
Dens.	3,19	3,14	—	3,22	3,21	3,29	
Nx	1,649 Na	1,658 Na	1,649	1,662 *	1,679 Na	1,705 Na	
Ny	1,652 Na	1,662 Na	1,654	1,671	—	1,728 Na	
Nz	1,661 Na	1,670 Na	1,662	1,691	1,727 Na	1,770 Na	
2Vz	59-69° Na	68-77° Na	65-70°	71°	—	62-72° Na	
X	vert-jaune	jaune-vert	vert	jaune clair	jaune à	vert-jaune	
Y	vert	vert	émeraude		vert herbe	vert pomme	vert-bleu
Z	émeraude	émeraude	jaune-vert		vert herbe	vert herbe	jaune or
	jaune or	jaune or	jaune or		jaune foncé	profond	
					jaune intense		
Disp.	r < v	r < v	r < v	r > v	—	r < v	

I : Viridine, Mt. Ragged, Australie W. (PRIDER, 1960, p. 45).

II : Viridine, Ultevis, Suède N. (ODMAN, 1950, p. 15).

III : Viridine, Mt. Kiawa, U.S.A. (HEINRICH et COREY, 1959, p. 1267).

IV : Viridine, Darmstadt, Allemagne. (WULFING, 1917).

V : Viridine, Yakutie, U.R.S.S. (analyse SERDIUCHENKO, 1949; propriétés optiques SHABYNIN, 1948).

VI : Viridine, Salm-Château, Belgique.

d) Relations entre les indices de réfraction et la composition chimique.

Dans le tableau II figurent les seules autres données à peu près complètes sur la viridine. On ne possède rien sur celle du Ruwenzori (THONNART, 1954) et seulement une vieille analyse pour Vestana (BACKSTROM, 1897).

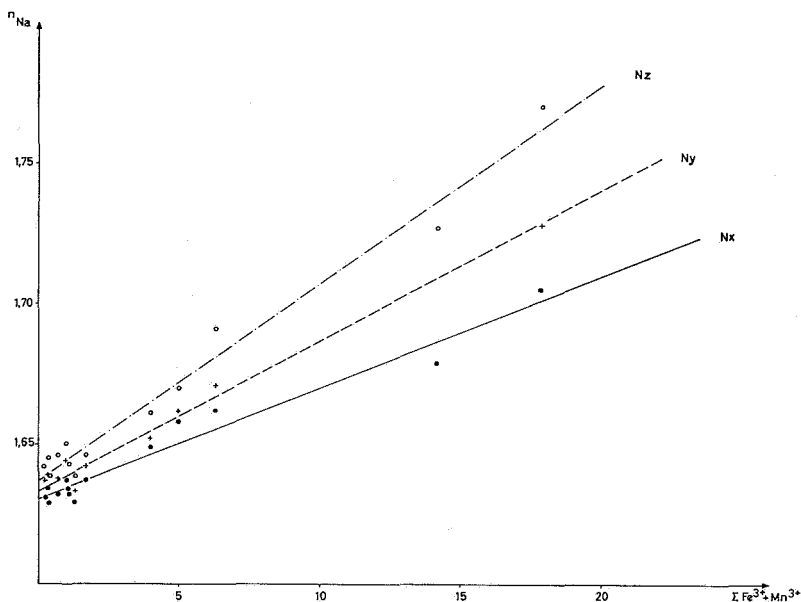


FIG. 1 — Valeur des indices en fonction de la teneur en fer et manganèse (% cations).

Ces données, ajoutées à celles de DEER, HOWIE et ZUSSMAN (1962) et MACDONALD et MERRIAM (1938) sur les andalousites non manganésifères, nous ont permis de vérifier avec plus d'informations l'hypothèse avancée par WINCHELL (1951, p. 521) sur la variation linéaire des indices de réfraction avec la somme des teneurs en fer et manganèse.

Afin d'éliminer au maximum les erreurs analytiques dues aux impuretés, nous avons recalculé les pourcentages cationiques de telle sorte que

$$\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = 100 \% \text{ (tabl. II).}$$

Le report en coordonnées cartésiennes des trois indices de réfraction en fonction de la somme des cations $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$ donne 3 nuages de points qui obéissent à une relation linéaire. Les droites ont ensuite été calculées par la méthode des moindres carrés :

$$N_x \rightarrow y = 0,00401 x + 1,630.$$

$$N_y \rightarrow y = 0,00536 x + 1,633.$$

$$N_z \rightarrow y = 0,00702 x + 1,637.$$

On observe une certaine dispersion (fig. 1) due à la disparité des méthodes (lumière pas toujours monochromatique) et aussi aux variations chimiques et optiques de zone à zone déjà mentionnées. L'adaptation aux points, de la droite des indices N_y semble la meilleure.

En conclusion, les relations que nous avons obtenues permettent la détermination semi-quantitative de la somme des cations $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$ par la simple mesure d'un indice de la viridine (N_y de préférence).

e) Radiocristallographie.

L'étude radiocristallographique (méthode Debye-Scherrer) a été menée en parallèle sur l'andalousite et sur la viridine, faute de données modernes sur la première nommée [les fiches A.S.T.M. 2-0217 (KERR, 1932) et 3-0165 ne correspondent pas et ne sont que partiellement indexées].

Les radiogrammes de poudre ont été obtenus avec le rayonnement K_α du Cu et du Fe. Les positions des réflexions ont été mesurées sur des films à $2\theta \pm 0,02$ (\emptyset caméra 114,6 mm) et leur intensité relative sur des enregistrements au diffractomètre.

Le spectre X de l'andalousite a pu être indexé par comparaison avec les travaux de TAYLOR (1929) et HEY et TAYLOR (1931) sur des cristaux tournants. Le spectre comprend fréquemment des groupes de deux ou trois réflexions très voisines, qui de ce fait ne sont discriminées qu'avec l'utilisation d'une caméra de grand diamètre ou du diffractomètre. Cette particularité explique les différences très marquées (surtout dans les intensités) entre les enregistrements diffractométriques et les films obtenus avec des caméras de petit diamètre (cas des fiches A.S.T.M.).

Le spectre X de la viridine est semblable à celui de l'andalousite (tabl. 3), les réflexions étant déplacées vers des équidistances plus

grandes (photo 7). Leur intensité est cependant assez différente, le remplacement d'Al par Fe et Mn modifiant les facteurs de structure. Les valeurs des paramètres calculés à partir des diagrammes de poudre sont :

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>V</u>
Andalousite	7,76 ± 0,02 Å	7,88 ± 0,02 Å	5,54 ± 0,02 Å	339 Å ³
Viridine	7,84 ± 0,03 Å	7,96 ± 0,03 Å	5,65 ± 0,03 Å	352 Å ³

Le volume de la maille plus élevé s'explique aisément par l'entrée des ions Fe, Mn plus gros que Al.

La comparaison avec les valeurs trouvées par ODMAN (1950) pour la viridine d'Ultévis :

$$\begin{aligned}
 a &= 7,81 \text{ \AA}, \\
 b &= 7,92 \text{ \AA}, & V &= 345 \text{ \AA}^3, \\
 c &= 5,57 \text{ \AA},
 \end{aligned}$$

montre que l'augmentation des paramètres est directement liée aux teneurs en fer et manganèse.

TABLEAU III. — Diagramme de poudre de l'andalousite et de la viridine.

I			II		III	
d (Å)	I	hkl	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
5,55	4	110	5,55	100	5,64	100
4,85	4	011	4,53	64	4,58	100
4,50	5	101				
3,94	2	020				
3,90	2-3	111				
3,86	2	200	3,92	30	3,972	33
3,51	3-4	120	3,520	30	3,568	47
3,48	3-4	210	3,482			
2,78	5	002	2,772	98	2,817	80
2,75	5-6	220				

I			II		III	
d (Å)	I	hkl	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
2,495		130				
2,48	4	221, 112	2,483	19	2,512	83
2,46	5	310	2,466	36		
2,38	2-3	031	2,375	4	2,400	13
2,27	5	131, 022				
2,26	—	202	2,269	18	2,296	57
2,441	3	311	2,250	22		
2,175	3-4	122, 230, 212	2,175	4	n.d.	
2,160	7-8	320	2,168	40	2,205	52
1,970	4	040	1,970		1,991	<5
1,958	—	222	n.d.	4	n.d.	
1,937	3	400	1,944		n.d.	
1,907	1	140	n.d.	<5	n.d.	
1,888	1-2	410	1,888	<5	n.d.	
1,854	2	132				
1,848	1	330	1,852	<5	1,881	<5
1,838	—	312	n.d.		n.d.	
1,810	2	141				
1,798	3	013	1,803	<5	1,840	<5
1,781	1-2	411	1,788	<5	1,819	<5
1,755	1	113, 240				
1,746	1	331	1,751	<5	1,7858	<5
1,712	1	232	1,715	<5	n.d.	
1,673	1	241	1,675	<5	1,700	<5
1,605	2-3	042	1,6084	<5	n.d.	
1,590	6	402	1,593	<5	1,6230	<5

I			II		III	
d (Å)	I	hkl	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
1,550	3	150	1,546	<5	n.d.	
1,535	3-4	223, 332	1,5372	<5	1,5624	<5
1,521	4	510	1,5272	<5	n.d.	
1,516	1-2	051, 033	1,5120	<5	1,5278	<5
1,503	2	303	1,491	<5		
1,484	8	133, 242	1,4865	15	1,506	55
1,479	3	313	1,478	<5	1,454	<5
1,471	3-4	422	1,473	<5	n.d.	
1,458	3	250	1,4615	<5	n.d.	
1,390	8	004	1,3880	24	1,4148	<5
1,380	6	440	1,3860		1,4020	<5
1,348	2	152, 350	n.d.		n.d.	
1,332	1-2	512	n.d.		n.d.	
1,317	1	413	n.d.		n.d.	
1,313	3	060	n.d.		n.d.	
1,304	2	333	1,3075	<5	n.d.	
1,297	1	531	n.d.		n.d.	
1,295	3	600, 160, 252	1,2937	<5	1,3064	<5
1,280	2-3	522	1,2821	<5	n.d.	

I : Andalousite : TAYLOR (1929). Méthode du cristal tournant.

II : Andalousite : collection U.L.B., Méthode Debye-Scherrer, caméra $\varnothing=114,6$ mm, et diffractomètre pour l'évaluation de $1/I_0$.

III : Viridine : Salm-Château. Méthode idem II.

f) Spectre d'absorption dans l'infrarouge.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge a été établi pour la viridine et l'andalousite afin de vérifier l'identité structurale que laissait prévoir l'étude aux rayons X.

Les échantillons finement broyés ont été dispersés dans du bromure de potassium (dilution 0,5 %) et le spectre enregistré dans le domaine spectral s'étendant de 4.000 à 400 cm^{-1} (2,5 à 25 μ). La figure 2 présente la partie intéressante de ce spectre.

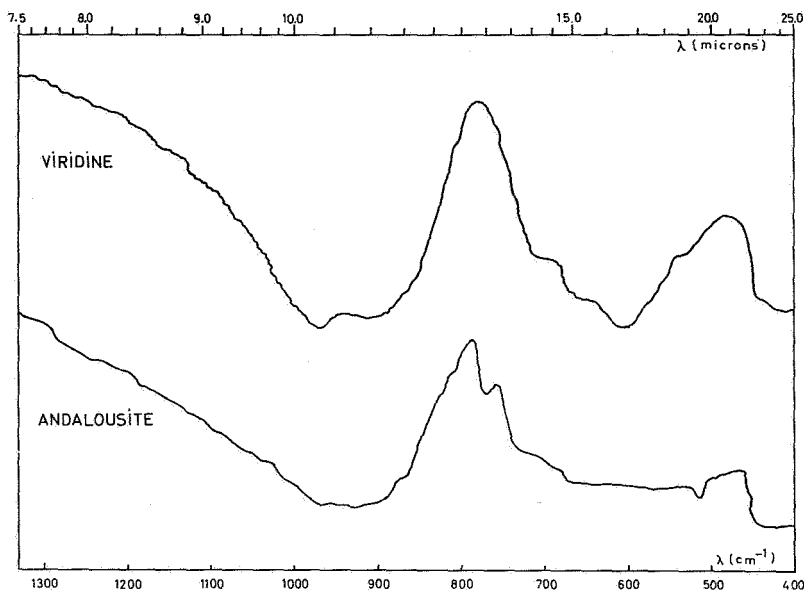


FIG. 2 — Spectre d'absorption infrarouge.

Le spectre de l'andalousite correspond à celui publié par MOENKE (1962). Celui de la viridine est fondamentalement semblable, en ce sens que les positions des pics sont identiques mais non leur intensité.

La bande Si-O (820 à 1.020 cm^{-1}) largement développée est identique chez les deux minéraux, les trois pics caractéristiques des nésosilicates (MOENKE, 1962) n'étant cependant pas individualisés. Par contre, les bandes de valence correspondant à AlO_6 (550 - 710 cm^{-1} suivant l'école de MATOSI) sont beaucoup plus nettes chez la viridine, surtout celle vers 610 cm^{-1} . Cette dernière bande est comparable à celle du disthène dont tous les atomes d'Al sont en coordinance 6. Sa présence chez la viridine pourrait confirmer le remplacement de l'Al en coordinance 6 par Mn^{3+} et Fe^{3+} et non celui de Al en coordinance 5 (STRUNZ, 1936, p. 70).

Une interprétation plus complète n'est pas possible dans l'état actuel de nos connaissances.

g) **Isomorphisme.**

Quelques auteurs (SHABYNIN, 1948; SERDIUCHENKO, 1949; DESCHODT, 1966) réfutent l'hypothèse généralement admise selon laquelle le Mn et/ou le Fe se présenteraient à l'état trivalent dans la viridine. Pour eux, ces ions y apparaîtraient à l'état bivalent et ne remplaceraient donc pas l'aluminium.

Des arguments d'ordre chimique et structuraux nous suggèrent au contraire un isomorphisme $Al^{3+} \leftrightarrow (Fe, Mn)^{2+}$ assez étendu, les cations Al en coordinance 6 étant, fort probablement, remplacés sélectivement par rapport à ceux en coordinance 5.

Ces arguments sont au nombre de sept :

1° Lorsqu'on calcule la somme $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Mn_2O_3$ à partir des analyses de viridine, cette somme est presque constante et correspond aux teneurs en Al_2O_3 des andalousites.

2° Les rayons ioniques de Fe^{3+} (0,64 Å) et Mn^{3+} (0,70 Å), quoique plus grands que celui d' Al^{3+} (0,57 Å), sont suffisamment proches pour permettre la diadochie.

3° Le calcul de l'indice moyen de réfraction à partir des réfractivités moléculaires (LARSEN et BERMAN, 1934), de la densité et de l'analyse chimique indique que le manganèse est plus probablement à l'état trivalent.

Ce calcul a été effectué à partir de la formule de GLADSTONE et DALE :

$$\frac{n - 1}{d} = K,$$

où

n : indice moyen,

d : densité 3,29 pour l'échantillon analysé,

K : constante.

$$K = k_1 \frac{n}{100} + k_2 \frac{n}{100} + \dots + k_i \frac{ni}{100},$$

k_i : réfractivité moléculaire,

ni : pourcentage de l'oxyde correspondant.

Le calcul pour Mn et Fe à l'état de valence 3 donne :

$$n = 1,76,$$

valeur proche de l'indice moyen observé :

$$\frac{N_x + N_y + N_z}{3} = 1,74 \pm 0,01.$$

Le même calcul, repris avec Mn et Fe à la valence 2 donne $n = 1,68$, valeur qui s'écarte plus sensiblement de l'indice moyen observé.

4° Le spectre d'absorption dans le visible de la viridine (CORIN, 1934) montre deux bandes, une entre 496-505 $m\mu$ et l'autre vers 550 $m\mu$. Suivant HEINRICH et COREY (1959), qui confirment ce spectre, plusieurs autres composés de Mn^{3+} [$Mn_2(SO_4)_3$; $MnCl_3$; $MnPO_4 \cdot H_2O$; Verres au Mn^{3+}] présentent des pics d'absorption entre 470 et 520 $m\mu$.

Une étude plus approfondie du spectre d'absorption dans le visible serait intéressante.

5° L'étude radiocristallographique montre que la viridine est isotype de l'andalousite. L'augmentation du volume de la maille est concomitante à l'entrée des ions Fe, Mn plus gros que Al.

6° Le spectre infrarouge confirme l'identité de structure et suggère l'isomorphisme avec les cations Al en coordinance 6.

7° L'étude d'autres isotypes de l'andalousite : l'adamine ($ZnOH$) $ZnAsO_4$ et la libethenite ($CuOH$) $CuPO_4$ (STRUNZ, 1936), montre que cette structure accepte des ions assez gros ($Cu^{2+} = 0,80 \text{ \AA}$; $Zn^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$).

Les données chimico-minéralogiques fournissent essentiellement un faisceau d'arguments pour l'état de valence 3 du manganèse, alors que les données cristallographiques montrent l'impossibilité pour le Mn et le Fe d'occuper une autre place que celle de l'Al dans la structure de l'andalousite.

BRAUNITE.

Dans les niveaux pélitoschisteux, ce minéral montre des plages xénomorphes d'environ 30 μ , dispersées aussi bien dans la pâte que dans les phénoblastes de viridine, ce qui prouverait sa formation précoce. Elle est toujours accompagnée par l'hématite en plages plus

grandes excepté dans les phénoblastes de viridine. Dans d'autres niveaux, où elle est plus abondante, la braunite se présente en dissémination équigranulaire, finement grenue (10 μ) et intimement mêlée à la gangue. De rares plages d'hématite l'accompagnent (photo 6).

Sa couleur est gris crème, nuancée d'une pointe de brun, son pléochroïsme très faible, surtout visible en immersion, de même que son anisotropie. Le poli est excellent.

La microdureté Vickers pour une charge de 50 gr :

$$HV\ 50 = 689-766\ \text{kg/mm}^2$$

semble faible par rapport aux mesures obtenues par YOUNG et MILLMAN (1964) pour une charge de 100 gr : $HV\ 100 = 882-1187\ \text{kg/mm}$.

Le pouvoir réflecteur mesuré au microphotomètre ⁽¹⁾ en lumière monochromatique de $\lambda = 550 \pm 20\ \text{m}\mu$ (suivant les recommandations de la « Commission for Ore Microscopy », 1964) vaut :

$$\begin{array}{l} \text{dans l'air} \quad . \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad R_{\varepsilon} = 18,8\ \% , \quad R_{\omega} = 20\ \% , \\ \text{dans l'huile } n_D = 1,514 \quad \dots \quad R_{\varepsilon} = 5,5\ \% , \quad R_{\omega} = 7,3\ \% . \end{array}$$

Ces derniers résultats concordent avec ceux de NICHOL et PHILLIPS (1965) qui oscillent entre 19 et 21 %.

Vu la grande ressemblance des oxydes de manganèse en surface polie, l'identification de la braunite a dû être confirmée par des tests microchimiques et par un spectre de diffraction X.

Tests.

Négatifs : HCl , HNO_3 , KCN , $FeCl_3$.

Positifs : H_2O_2 effervescence lente, pas de corrosion.

$SnCl_2 + HCl$ ternissage immédiat avec corrosion surtout aux joints de grain.

Dans les zones riches en braunite, de la pyrolusite typiquement secondaire remplit des fractures transversales ou s'associe à des zones de recristallisation (photo 5).

Son habitus automorphe en lattes et baguettes quadratiques [« polianite au sens restreint » de RAMDOHR (1956)], ainsi que ses caractères optiques très différents des autres oxydes de manganèse, permettent de l'identifier avec certitude en surface polie.

⁽¹⁾ Appareil à photomultiplicateur R.C.A. I P 28.

TABLEAU IV — Diagrammes de poudre de la braunite.

MUKHERJEE (1959)		BERRY et THOMPSON (1962)		HERBOSCH	
d (Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
5,36	10	5,44	1/2	—	—
4,655	20	4,70	1	—	—
3,470	30	3,49	3	3,49	6
2,830	5	—	—	—	—
2,710	100	2,72	10	2,714	10
2,508	15	2,50	1/2	—	—
2,405	5	2,41	1/2	—	—
2,345	40	2,35	4	2,355	4
—	—	2,25	1/2	—	—
2,141	45	2,14	5	2,145	3
1,915	10	—	—	—	—
1,871	20	1,870	2	—	—
1,841	10	—	—	—	—
1,803	15	1,803	2	—	—
1,735	20	1,732	2	—	—
1,681	5	—	—	—	—
1,659	80	1,656	7	1,661	8
1,537	20	—	—	—	—
1,501	25	—	—	—	—
1,464	20	—	—	—	—
1,418	60	1,420	4	1,414	6

Quelques propriétés ont été mesurées qualitativement (comme pour la braunite) et correspondent aux données de la littérature :

$HV_{15} = 320-570 \text{ kg/mm}^2$ anisotropie marquée.

$R_{\varepsilon} = 27,2 \%$ $R_{\omega} = 40,8 \%$ à sec.

Tests.

Négatifs : HCl , HNO_3 , KCN , $FeCl_3$.

Positifs : H_2O_2 forte effervescence.

$SnCl_2 + HCl$ ternissure immédiate, attaque prononcée.

CONCLUSIONS PÉTROLOGIQUES.

L'étude pétrographique des assemblages minéraux de la région (HERBOSCH, 1965) montre qu'ils sont caractéristiques du métamorphisme régional schistes verts, sous faciès quartz-muscovite-chlorite, et qu'ils ont atteint l'équilibre.

La présence de viridine et d'andalousite non manganésifère (dans des niveaux voisins), n'a jamais été signalée dans un faciès inférieur à l'isograde de la biotite, excepté dans le cas de roches très alumineuses.

Les teneurs extrêmement fortes en manganèse des viridines pourraient, par comparaison aux grenats manganésifères, expliquer l'extension du champ de stabilité de l'andalousite vers des domaines de plus faible métamorphisme. L'andalousite non manganésifère des niveaux voisins semble rétromorphosée.

Les occurrences de viridine sont, comme l'ont déjà fait remarquer plusieurs auteurs, fort semblables dans les huit gisements connus : sédiments grésos-argileux assez fins, fréquemment zonaires contenant du fer et du manganèse sous forme oxydée, ayant subi un métamorphisme régional moyennement fort de faciès amphibolite-almandin en général. Le gisement salmien correspond à cette description, mais il est de plus faible métamorphisme et spécialement riche en fer et manganèse.

La minéralogie de ces phyllades montre que le manganèse ne s'est pas déposé sous forme de carbonate (comme dans le reste du Salmien supérieur, BERGER, 1965) mais bien par la précipitation d'un hydroxide ou d'un oxyde, comme le fer.

Sur un diagramme Eh-pH (KRAUSKOPF, 1957) les champs de stabilité des oxydes et hydroxydes de Fe et Mn peuvent correspondre aux conditions d'un milieu marin semi-fermé, conclusion à laquelle BERGER (1965) et BARTHOLOME (1966) sont arrivés pour les

sédiments carbonatés équivalents du Salmien supérieur (non métamorphique) de la Lienne inférieure. La précipitation, semble-t-il locale, du Mn sous une forme oxydée est probablement due à une plus grande oxygénation des eaux provoquée soit par des courants, soit par la proximité du rivage ou de hauts fonds, comme cela se passe dans la Baltique (MANHEIM, 1961). La structure cryptocristalline de l'hématite, les niveaux de braunite intimement mêlés à la gangue, ainsi que les fines structures rythmiques suggèrent que le dépôt a eu lieu par précipitation sous forme de boue ou de gel à l'interface du sédiment.

Par la suite, les processus de diagénèse et/ou plus probablement un faible métamorphisme ont été suffisants pour amener, d'une part, la formation d'hématite et, d'autre part, celle de braunite, d'autant plus que de la silice cryptocristalline a pu accompagner les dépôts comme dans les niveaux carbonatés de la Lienne. NAGANNA (1964) a aussi remarqué la formation très précoce de la braunite dans des schistes manganésifères d'Indes.

La viridine paraît s'être formée ultérieurement à partir des phyllites, de l'hématite mais pas de la braunite (nombreuses inclusions identiques à celles de la pâte). L'absence de viridine dans les niveaux riches en braunite et son abondance dans les niveaux hématitiques semble confirmer cette hypothèse. Il est probable que l'hématite contenait le Mn (BOURGUIGNON et TOUSSAINT, 1955, ont reporté des teneurs de 17 % Mn dans des hématites de la région) suffisant à sa formation. Le Fe trop abondant a été rejeté sous une forme cryptocristalline bien visible, fréquemment orientée et qui rend les cristaux opaques (photo 3).

Nous constaterons enfin, la nécessité d'une source de manganèse trivalente pour la formation de la viridine. Cette nécessité est confirmée par l'étude des autres gisements. Elle est clairement démontrée dans le Salmien où les niveaux voisins, parfois fort riches en rhodochrosite (Mn^{2+}) ne contiennent jamais de viridine.

REMERCIEMENTS.

Nous tenons à remercier le Fonds National de la Recherche Scientifique, dont l'aide nous a permis l'élaboration de ce travail, M. le Prof^r J. JEDWAB, pour les conseils éclairés qu'il nous a sans cesse prodigués, M. le Prof^r J. MICHOT, grâce à qui de nouvelles analyses chimiques ont pu être faites, M. le Prof^r R. WOLLAST, pour la réalisation des spectres infrarouges, notre ami J. M. LEGRAND, pour les mesures à la platine universelle et M^{lle} C. CHAVAL.

BIBLIOGRAPHIE.

- BACKSTROM, H., 1897, Vestanafaltet. En petrogenetik studie. (*Sveridges Geol. Unders.*, ser. C, n°168.)
- BARTHOLOME, P., 1966, Corroded quartz grains in sedimentary ores of iron and manganese. (*Econ. Geol.*, vol. 1, pp. 886-896.)
- BERGER, P., 1965, Les dépôts sédimentaires de manganèse de la Liègne inférieure. (*Ann. Soc. Géol. de Belgique*, vol. 88, pp. 245-268.)
- BERRY, L.G. and THOMPSON, R.M., 1962, X-ray powder data for ore minerals. (*Geol. Soc. of America*, Mem. 85.)
- BOURGUIGNON, P. et TOUSSAINT, J., 1955, Caractères minéralogiques d'hématites manganésifères d'Ardenne. (*Ann. Soc. géol. de Belgique*, vol. 78, pp. 418-426.)
- COMMISSION FOR ORE MICROSCOPY, 1964, XXIIInd Session of the International Congress, New Delhi.
- CORIN, F., 1933, Identité probable de la gosseletite et de la viridine. Occurrence de la viridine à Salm-Château. (*Bull. Soc. géol. de Belgique*, vol. 77, pp. B 152-157.)
- 1934, Spectre d'absorption de la viridine. (*Ann. Soc. géol. de Belgique*, vol. 44, pp. 313-315.)
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J., 1962, Rock-forming minerals, vol. I, p. 129.
- DESCHODT, R., 1964, Contribution à l'étude pétrographique du Salmien entre Vielsam et Salm-Château. Mémoire inédit, Univ. Libre Bruxelles.)
- 1966, La viridine de Salm-Château. (*Bull. Soc. géol. de Belgique*, vol. 75, pp. 147-153.)
- FOURMARIER, P., 1943, L'allure du Salmien entre Vielsam et Salm-Château. (*Ann. Soc. géol. de Belgique*, vol. 67, pp. B 42-54.)
- HEINRICH, E. W. and COREY, A. F., 1959, Manganian andalusite from Kiawa Mountain, Rio Arriba County, New Mexico. (*Am. Min.*, vol. 44, pp. 1261-1271.)
- HERBOSCH, A., 1965, Contribution à l'étude géochimique de l'arsenic dans le Salmien entre Vielsam et Salm-Château. (Mémoire inédit, Univ. Libre Bruxelles.)
- HEY, J. S. and TAYLOR, W. H., 1931, The coordination number of aluminium in the aluminosilicates. (*Zeit Krist.*, vol. 80, p. 428.)
- KERR, P. F., 1932, The occurrence of andalusite and related minerals from White Mountains, California. (*Econ. Geol.*, vol. 27, p. 614.)
- KRAUSKOPF, K. B., 1957, Separation of manganese from iron in sedimentary processes. (*Geochim. and Cosmochim. Acta*, vol. 12, pp. 61-84.)
- LARSEN, E. S. and BERMAN, H., 1934, The microscopic determination of the non opaque minerals. (*Bull. U. S. Geol. Survey*, n° 848.)
- MACDONALD, G. A. and MERRIAM, R., 1938, Andalusite in pegmatite from Fresno County, California. (*Am. Min.*, vol. 23, p. 587.)

- MANHEIM, F. T., 1961, A geochemical profile in the Baltic Sea. (*Geochim. and Cosmochim. Acta*, vol. 25, pp. 52-70.)
- MOENKE, H., 1962, Mineralspektren. (*Akademie-Verlag*, Berlin.)
- MUKHERJEE, B., 1959, An X-ray study of manganese minerals. (*Min. Mag.*, vol. 32, pp. 332-339.)
- NAGANNA, 1964, Mineralogy of the manganese ores from sandur ore deposits, Bellary District, Mysore State, India. (*Acta Universit. Carolinae*, Monographia II. Un. Karlova, Prague.)
- NICHOL, I. and PHILLIPS, R., 1965, On reflectivity of manganese oxydes. (*Min. Mag.*, vol. 35, pp. 200-213.)
- ODMAN, O.H., 1950, Manganese mineralization in the Ultevis district, Jokkmokk, North Sweden. Part 2: Min. Notes. (*Sveriges Geol. Unders.*, Arsbok 44, n° 2.)
- PRIDER, R.T., 1960, Viridine from Mt. Ragged, Western Australia. (*Indian Min.*, vol. I, pp. 42-47.)
- RAMDOHR, P., 1956, Die Manganerze. (*Sympos. del Manganese*, 20th Int. Geol. Congress Mexico, pp. 19-73.)
- SERDIUCHENKO, D.P., 1949, O sostave i khimicheskoi konstitutsii manganotsolistykh andaluzitov. (*Mem. Soc. Russe Min.*, 78, pp. 133-135 [Chem. Abs. 43, 6119, 1949].)
- SHABYNIN, L.I., 1948, Viridin iz Yakutii. (*Ibid.*, 77, pp. 203-214 [Chem. Abs. 44, 7721, 1950].)
- STRUNZ, H., 1936, Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit, Libethenit und adamin. (*Zeit. Krist.*, vol. 49, pp. 60-73.)
- TAYLOR, W.H., 1929, The crystal structure of andalusite Al_2SiO_5 . (*Zeit. Krist.*, vol. 71, p. 205.)
- THONNART, P., 1954, Découverte de manganandalousite dans le massif du Ruwenzori, au Congo Belge. (*Comptes Rendus*, vol. 238, pp. 1140-1141.)
- WINCHELL, A.N., 1951, Elements of optical Mineralogy. 4th Ed. Wiley, New-York.
- WULFING, E.A., 1917, Der viridine und seine Beziehung zum Andalusit. (*Sitzb. Heidel. Wiss., Math.-Nat. Kl., Abt. A.*)
- YOUNG, B.B. and MILLMAN, A.P., 1964, Microhardness and deformation characteristics of ore minerals. (*Transact. Inst. Mining. and Metallurgy*, vol. 73, pp. 437-466.)
-

PLANCHE

EXPLICATIONS DE LA PLANCHE.

- PHOTO 1. — Macrophotographie d'une lame mince montrant l'aspect zonaire du phyllade. Le niveau opaque formé essentiellement de braunite passe sans transition à un niveau riche en quartz qui fait place au niveau fondamental à phénoblastes de viridine (opaques).
La base de la figure mesure environ 2 cm.
- PHOTO 2. — Phénoblastes de viridine criblés d'inclusions et presque totalement opaques. Lumière transmise normale.
- PHOTO 3. — Phénoblaste de viridine. La nature orientée du pigment hémattique suggère des phénomènes d'exsolution. Les clivages (110) sont visibles dans la partie inférieure gauche. Lumière transmise normale.
- PHOTO 4. — Niveaux très riches en braunite (en blanc) alternant avec des niveaux plus détritiques (en gris-noir). Lumière réfléchie. 1 nicol.
- PHOTO 5. — Pyrolusite (p) secondaire remplissant une fracture perpendiculaire à un niveau de braunite (b) presque massive. De fines laies d'hématites (h) marquent la stratification. Notons le clivage (112) très caractéristique de la pyrolusite. Lumière réfléchie (immersion d'huile).
- PHOTO 6. — Dissémination équi-granulaire, finement grenue de braunite. On distingue quelques rares plages d'hématite (plus blanches). Lumière réfléchie (immersion d'huile). 1 nicol.
- PHOTO 7. — Diagrammes de poudre de l'andalousite (en haut) et de la viridine. On remarque l'identité des deux diagrammes malgré la moins bonne cristallinité de la viridine.
Rayonnement Cu K_α du Cu, chambre de $\varnothing = 114,6$ mm. montage Straumanis.
r = impureté de rutile.
-

