

Crandallite et wardite dans les filons de quartz du Massif de Stavelot, Belgique

Crandallite and wardite in the quartz veins of the Stavelot Massif, Belgium

par André-Mathieu FRANSOLET et Michel DELIENS

Résumé

La crandallite et la wardite se présentent en petits cristaux peu abondants dans les filons de quartz à chlorite et hématite qui recoupent les métapelites d'âge cambro-ordovicien du Massif de Stavelot. L'occurrence de wardite est nouvelle en Belgique.

Ces deux minéraux sont caractérisés par une analyse chimique qualitative et par leurs propriétés cristallographiques. Les paramètres calculés de la maille rhomboédrique de la crandallite sont: $a = 6,999(5)$ et $c = 16,171(15)$ Å et ceux de la maille quadratique de la wardite sont: $a = 7,050(1)$ et $c = 19,059(7)$ Å.

La crandallite et la wardite, souvent associées à la turquoise, se développeraient avant la wavellite. Puisque ces phosphates se forment principalement lors de l'altération atmosphérique sous climat tropical, leur formation pourrait dater de l'ère tertiaire.

Mots-clés: Crandallite, wardite, phosphates, Massif de Stavelot, Belgique.

Abstract:

Crandallite and wardite were identified as small crystals within the chlorite- and hematite-bearing quartz veins crosscutting the metapelites of Cambro-ordovician age of the Stavelot Massif. The occurrence of wardite is new for Belgium.

The two minerals are characterized both by a qualitative chemical analysis and by their crystallographical properties. The calculated parameters of the crandallite trigonal unit-cell are: $a = 6,999(5)$ et $c = 16,171(15)$ Å and the ones of the wardite tetragonal unit-cell are: $a = 7,050(1)$ et $c = 19,059(7)$ Å.

Crandallite and wardite, in close association with turquoise, seem to crystallise before wavellite. As all these phosphate minerals are known to grow in weathering conditions of tropical climate, it could be suggested that their formation took place during the Tertiary period.

Key-words: Crandallite, wardite, phosphate minerals, Stavelot Massif, Belgium.

Introduction

Dans la zone méridionale du Massif de Stavelot, les diaclases, les plans de schistosité et, surtout, les filons et veinules de quartz, qui recoupent les pélites faiblement métamorphiques d'âge cambro-ordovicien, abritent une population variée de phosphates. La présence de ces phosphates est connue depuis de longues an-

nées (MÉLON *et al.*, 1976). Au fil du temps, leur identification s'est précisée et la liste des espèces observées s'est progressivement allongée. Les recherches ont notamment conduit à la mise en évidence d'une espèce nouvelle, la vantasselite (FRANSOLET, 1987). Le Tableau 1 reprend la liste des phosphates actuellement décrits, avec leur formule chimique idéale et les références essentielles.

La crandallite, déjà connue à Blaton (VAN TASSEL, 1956) et à Richelle (FRANSOLET *et al.*, 1974) et la wardite, d'occurrence nouvelle pour la Belgique, ont été récemment identifiées dans de minces filons de quartz à chlorite et hématite, qui recoupent les phyllades à chloritoïde et les niveaux de coticule du Salmien supérieur, dans la vallée de la Salm.

Le but de cette note est de fournir une description minéralogique de ces nouvelles occurrences dans le Massif de Stavelot et de noter quelques remarques d'ordre génétique sur ces phosphates.

Description des espèces minérales

CRANDALLITE, $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$

A Salmchâteau comme à Vielsalm, la crandallite, observée au microscope électronique à balayage, montre différents faciès:

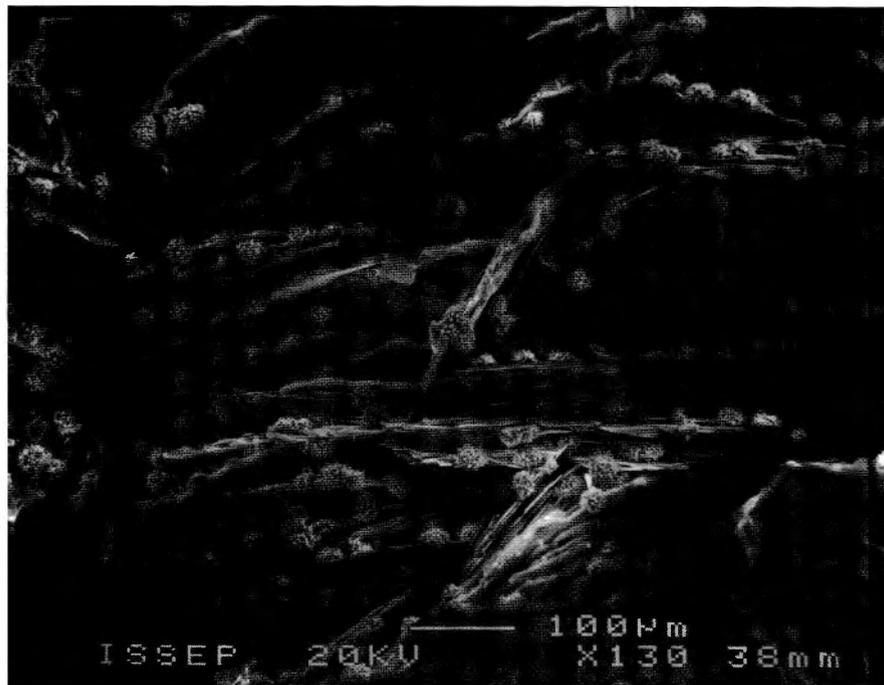
= Rares bâtonnets blanc crème atteignant 1 mm de long et reposant directement sur le quartz, notamment à Sart-Close, Salmchâteau;

= Enduits ou encroûtements beige, verdâtres ou blanc cassé, parfois teintés d'orange par une fine pellicule d'oxydes de fer indéterminés, recouvrant le quartz de filonnets à Vielsalm;

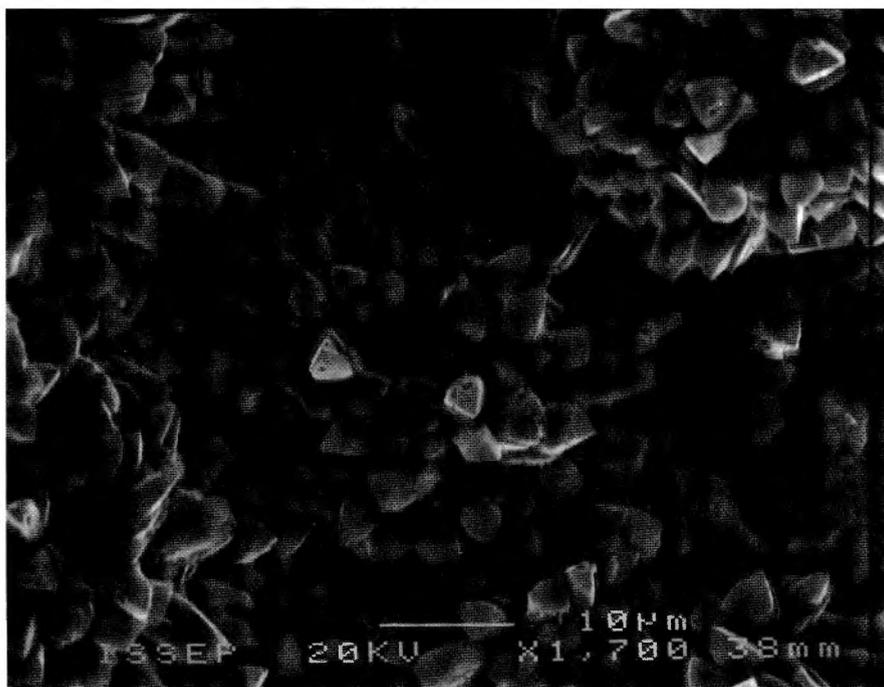
= Pustules ou globules de couleur ivoire, crème ou blanc translucide, déposés sur des lamelles de chlorite (Fig. 1a) ou associés à la turquoise, dans ces filonnets.

Membre d'une famille de composés isotopes extrêmement compliquée, la crandallite se présente toujours, quel que soit le faciès, en quantités trop faibles, pour envisager une analyse chimique quantitative de cette occurrence.

La diffraction des rayons X, couplée à l'analyse chi-



a



b

Fig. 1a — Petits agrégats hérissés de crandallite, déposés sur des lamelles de chlorite. Vielsalm.

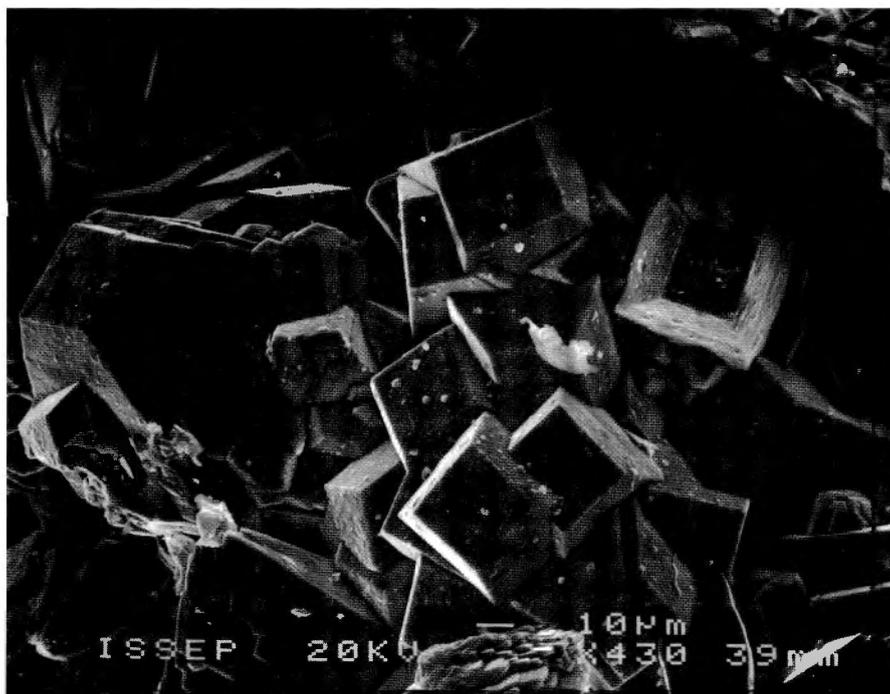
Fig. 1b — Détail de ces agrégats montrant notamment la section triangulaire des aiguilles de crandallite.

Fig. 1a — Small aggregates of crandallite needles, lying on the chlorite flakes. Vielsalm.

Fig. 1b — Detail of these aggregates showing the triangular section of crandallite needles.

mique qualitative par EDS, a néanmoins confirmé l'identification du minéral. D'un mode d'occurrence à l'autre, les mesures des diagrammes de poudre, obtenus en caméra Debye-Scherrer (diamètre 114,6mm; radiation λ

$\text{FeK}\alpha$), ne font apparaître aucune différence significative pour les valeurs de d observées. Pour un échantillon provenant de Sart-Close, le calcul des paramètres cristallographiques de la maille hexagonale $R\bar{3}m$ à l'aide du



a



b

Fig. 2a — Encroûtement de cristaux quadroctaédriques de wardite. Vielsalm.

Fig. 2b — Deux cristaux de wardite intimement associés à la turquoise en minuscules cristaux d'allure losangique. Vielsalm.

Fig. 2a — Encrustation of wardite quadroctahedral crystals. Vielsalm.

Fig. 2b — Two wardite crystals in close association with rhomb-shaped minute crystals of turquoise. Vielsalm.

programme de Burnham (1991) a donné $a = 6,999(5)$ et $c = 16,171(15)$ Å. Ces valeurs, comparables à celles de la crandallite synthétique ($a = 6,989(1)$, $c = 16,169(5)$ Å) publiées par Slade (1974), indiquent qu'on se trouverait

en présence d'un terme proche de la composition chimique théorique.

L'examen morphologique réalisé au microscope électronique à balayage illustre parfaitement la symétrie

rhomboédrique du minéral (Fig. 1b). L'analyse chimique qualitative par EDS fait apparaître les éléments majeurs, Ca, Al et P et montre le rôle très accessoire de Fe. De faibles teneurs en Ti ont été détectées dans les pustules ivoire sur les lamelles de chlorite des filons de quartz de Vielsalm. Bien qu'aucun argument n'empêche d'admettre l'insertion d'un peu de Ti dans le réseau de la crandallite, il est plus raisonnable de justifier ces teneurs, comme le fait d'ailleurs FLICOTEAUX (1982), par la présence de minuscules inclusions d'oxydes de titane (rutile ou anatase) dont l'occurrence est connue dans ces filons.

WARDITE, $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La wardite, minéral relativement rare, n'a été détectée qu'à Vielsalm, dans les filonnets de quartz abritant la crandallite. Sous la loupe binoculaire, elle se distingue par sa morphologie, bien que les cristaux qu'elle a développés soient de très petite taille. Le faciès le plus fréquent est celui de mamelons ou de globules, atteignant un diamètre de 1mm et constitués de pyramides imbriquées. On trouve également des encroûtements zonaires tandis que les cristaux isolés sont plutôt rares. La couleur est blanc cassé, brun jaunâtre à brun pâle. Ces teintes brunes sont dues à une pellicule extrêmement fine d'oxydes de fer qui "métallise" parfois tous les minéraux associés dans les cavités ou les fissures du quartz filonien.

L'examen au microscope électronique à balayage permet de reconnaître des cristaux quadroctaédriques, caractéristiques de cette espèce minérale. Ils présentent systématiquement une facette carrée qui correspond à la base $\{001\}$ (Fig. 2a et 3a). Un contrôle par diffraction des

rayons X sur un fragment de cristal bipyramidé, de 0,2mm de côté, a confirmé l'orientation d'un quadroctaèdre direct. Alors que les mesures traditionnelles des angles entre les faces conduisent à l'identification d'une forme $\{101\}$ pour ce quadroctaèdre (Fig. 3a), des mesures d'angles entre les arêtes de la base et des faces du quadroctaèdre permettraient de proposer la notation $\{506\}$ légèrement différente. La qualité des rares cristaux mesurés, actuellement en notre possession, n'offre aucune certitude dans l'identification précise de cette forme quadroctaédrique. Toutefois, il est certain que les cristaux décrits ici révèlent une combinaison de formes $\{101\}\{001\}$ (Fig. 3a) différente de celles connues dans la littérature, notamment $\{102\}\{001\}$ illustrée par PILLARD *et al.* (1981) pour la wardite de Ruffiac, Morbihan, France (Fig. 3b), ou $\{100\}\{101\}\{102\}\{001\}$ décrite par HURLBUT (1952) dans la pegmatite de Beryl Mountain, New Hampshire.

A partir d'un diffractogramme de poudre obtenu sur des globules de wardite de Vielsalm, intimement associée à du quartz, de la chlorite et de la turquoise, 16 valeurs de d caractéristiques, corrigées en prenant le quartz comme étalon interne, ont permis de calculer les paramètres de la maille quadratique de la wardite à l'aide du programme d'affinement de Burnham (1991): $a = 7,050(1)$ et $c = 19,059(7)$ Å. Si on compare ces résultats aux données publiées par Tarte *et al.* (1984) pour quelques termes de la série isomorphe wardite - cyrilovite, $\text{Na}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les paramètres du minéral de Vielsalm sont ceux d'un terme proche du pôle Al théorique, avec une teneur en Fe_2O_3 , estimée à moins de 0,5 % en poids.

Une analyse chimique qualitative met en évidence, sur

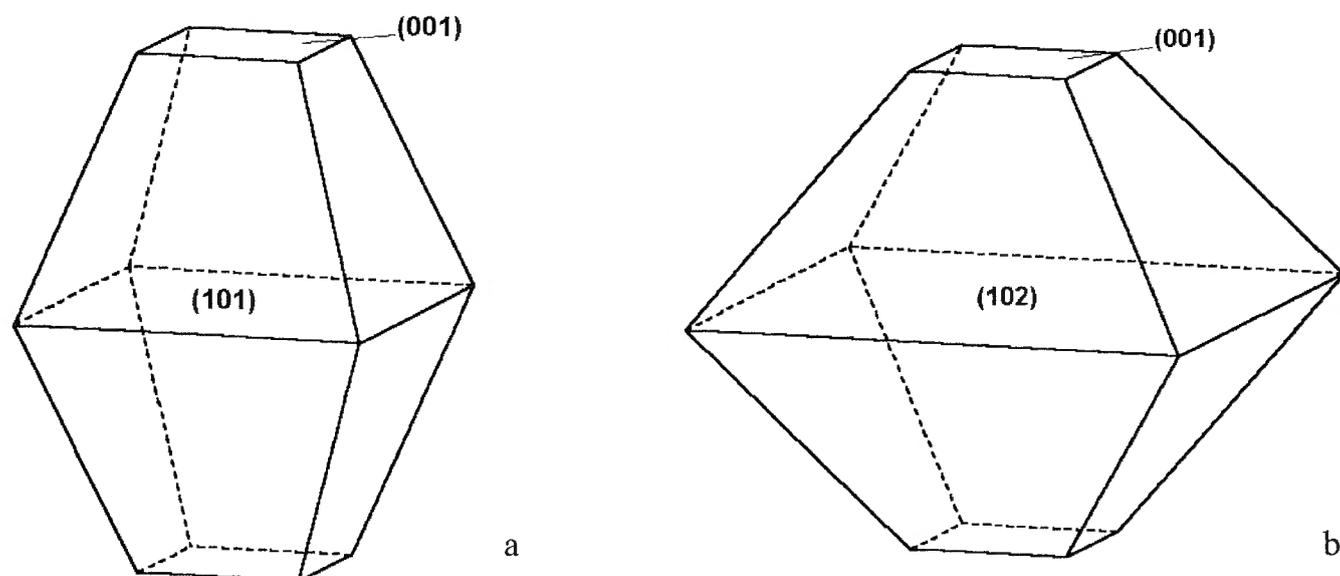


Fig. 3 — Morphologie de la wardite de Vielsalm (a) comparée à celle de la wardite de Ruffiac, Morbihan, d'après Pillard *et al.* (1981) (b). Les dessins ont été réalisés à l'aide du programme Shape (Dowty, 1994).

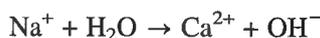
Fig. 3 — Morphology of wardite from Vielsalm (a) compared with that one of Ruffiac, Morbihan, according to Pillard *et al.* (1981) (b). The drawings were done with the program Shape (Dowty, 1994).

Tableau 1 — Phosphates des filons de quartz du Massif de Stavelot

Table 1 — List of the phosphate minerals previously described in the quartz veins of the Stavelot Massif, Belgium.

Cacoxénite	$\text{Fe}^{3+}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	FOUASSIN <i>et al.</i> , 1975
Turquoise	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8$	FRANSOLET & MÉLON, 1975
Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	MÉLON <i>et al.</i> , 1976
Libethenite	$\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$	MÉLON <i>et al.</i> , 1976
Pseudomalachite	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MÉLON <i>et al.</i> , 1976
Torbernite	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	MÉLON <i>et al.</i> , 1976
Wavellite	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	MÉLON <i>et al.</i> , 1976
Florencite	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	HANSON, 1983
Variscite	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	FRANSOLET, 1987
Vantasselite	$\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	FRANSOLET, 1987

un spectre EDS, les éléments majeurs P, Al et Na. Ce spectre montre que Fe est pratiquement négligeable, confirmant ainsi les déductions des mesures cristallographiques. De plus, il fait apparaître la présence plus significative de Ca, qui indiquerait que la wardite de Vielsalm est caractérisée par une substitution de type



en direction de la millisite, $(\text{Na},\text{K})\text{CaAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, isotype de la wardite.

Considérations d'ordre génétique

L'examen des nombreux échantillons permet de se faire une opinion sur la répartition des deux espèces minérales, crandallite et wardite. En effet, la crandallite s'observe à Vielsalm et Salmchâteau, là où la fluorapatite est relativement abondante. Cette relation prouverait que le calcium nécessaire à la formation de crandallite est issu de l'altération de l'apatite. Pour la wardite de Vielsalm, le sodium ne peut provenir que de la muscovite ou de la paragonite (DE BÉTHUNE & FRANSOLET, 1986).

Dans les gisements riches en phosphates, mentionnés dans la littérature, la description des processus d'altération atmosphérique renseigne que la crandallite, accompagnée parfois de turquoise et rarement associée à la wardite, évolue habituellement vers un stade où domine la wavellite (FLICOTEAUX & LUCAS, 1984). Dans le Massif de Stavelot, en particulier à Vielsalm, on a identifié, dans les filonnets de quartz qui recoupent un mince banc de coticule, la crandallite, la wardite, la turquoise et la wavellite. Parmi ces quatre phosphates, la wardite (Fig. 2b) ou la crandallite, dans une moindre mesure, peuvent s'associer intimement avec la turquoise, omniprésente dans la région (MÉLON *et al.* 1976). Malgré l'absence de relations précises entre la crandallite et la wardite, l'observation des échantillons analysés dans ce

travail laisse à penser que la turquoise serait en partie contemporaine de ces deux minéraux mais que sa cristallisation se serait poursuivie, recouvrant notamment les croûtes et les globules de wardite. Suivant des observations effectuées sur du matériel récolté précédemment, la wavellite se déposerait en dernier lieu, après la turquoise.

D'après le Tableau 1, on remarque que les formules chimiques idéales de la wavellite et de la turquoise présentent, comme celles de la crandallite et de la wardite, un rapport Al/PO4 constant, égal à 3/2. Cette constatation tend à montrer que le dépôt de crandallite ou de wardite, avec ou sans turquoise, dépendrait essentiellement de l'activité de certains éléments chimiques, Ca^{2+} , Na^+ , Cu^{2+} ; une diminution de leurs concentrations entraînerait alors l'apparition de wavellite.

De plus, et dans la mesure où ils ne résultent pas d'une altération hydrothermale tardive d'autres phosphates d'origine pegmatitique, ces quatre phosphates sont considérés comme des minéraux se formant en climat tropical, humide et chaud (FLICOTEAUX, 1982; FLICOTEAUX & LUCAS, 1984; NRIAGU, 1984). Puisque de telles conditions climatiques auraient régné dans les Ardennes belges durant la période tertiaire (ALEXANDRE & THOREZ, 1995), on pourrait envisager que ces phosphates se sont formés à cette époque, lors de l'altération atmosphérique des métapélites riches en aluminium et contenant des teneurs non négligeables en phosphore, atteignant jusqu'à 0,5 % en poids de P_2O_5 (KRAMM, 1980).

Remerciements

L'un de nous (A.M.F.) remercie MM. M. Blondieau et J. Dehove qui n'ont pas hésité à lui confier une partie du fruit de leur patiente récolte dans la vallée de la Salm, nécessaire pour mener à bien cette recherche, M. J.-M. Jonville qui a passé beaucoup de temps à mesurer et à calculer sur quelques minuscules cristaux de wardite, ainsi que Mme Dr. Ch. Jacquemin qui a effectué les manipulations au microscope électronique à balayage de l'ISSEP. Il adresse sa gratitude au F.N.R.S. pour les crédits de recherche 1.5.222.82F et 1.5.017.89F.

Références

- ALEXANDRE, J. & THOREZ, J., 1995. Au Secondaire et au Tertiaire, l'Ardenne tropicale. L'altération des roches et les climats anciens. In: Demoulin A. (Editeur), L'Ardenne, Essai de géographie physique. Chauveheid, Liège-Stavelot, pp. 53-67.
- BÉTHUNE, S., DE & FRANSOLET, A.-M., 1986. Genèse d'un filon de quartz à Ottré (Massif de Stavelot, Belgique) par métasomatose de phyllades à chloritoïde. Annales de la Société géologique du Nord, CV, 121-131.
- BURNHAM, C. W., 1991. Least-squares refinement of crystallographic lattice parameters. LCLSQ, version 8.4. Dept. of Earth & Planetary Sciences, Harvard University, Cambridge MA 02138, 24 pp.
- DOWTY, E., 1994. Shape for Windows, version 5.0. A computer program for displaying crystal morphology. Shape Software, Kingsport, TN.
- FLICOTEUX, R., 1982. Genèse des phosphates alumineux du Sénégal occidental. Etapes et guides de l'altération. Sciences Géologiques, Mémoire 67, 229pp.
- FLICOTEUX, R. & LUCAS, J., 1984. Weathering of phosphate minerals. In: Nriagu J.O. & Moore P.B.(editors), Phosphate minerals. Springer Verlag, Berlin, pp. 292-317.
- FOUASSIN, M., JEDWAB, J. & VAN TASSEL, R., 1975. La cacoxénite de la région de Bihain, Ardennes belges. Bulletin de l'Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, Sciences de la Terre, 51, n°12, 3p.
- FRANSOLET, A.-M., 1987. La vantasselite, $Al_4(PO_4)_3(OH)_3 \cdot 9H_2O$, une nouvelle espèce minérale du Massif de Stavelot, Belgique. Bulletin de Minéralogie 101: 647-656.
- FRANSOLET, A.-M. & MÉLON, J., 1975. Données nouvelles sur les minéraux de Belgique. Bulletin de la Société royale des Sciences de Liège 44: 157-160.
- FRANSOLET, A.-M., JEDWAB, J. & VAN TASSEL, R., 1974. Inventaire minéralogique de Richelle, Belgique. Annales de la Société géologique de Belgique 97: 23-26.
- HANSON, A., 1983. Etude minéralogique des filons de la bordure méridionale du Massif de Stavelot. Mémoire de licence (inédit), Institut de Minéralogie, Université de Liège, 85 pp.
- HURLBUT, C.S. 1952. Wardite from Beryl Mountain, New Hampshire. American Mineralogist, 37, 849-852.
- KRAMM, U., 1980. Herkunft und Ablagerungsmilieu der manganreichen ordovizischen Gesteine des Venn-Stavelot Massivs, Ardennen. Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, 131: 867-888.
- MÉLON, J., BOURGUIGNON, P. & FRANSOLET, A.-M., 1976. Les minéraux de Belgique. Edition Lelotte, Dison. 280 pp.
- NRIAGU, J.O., 1984. Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. In: Nriagu J.O. & Moore P.B.(editors), Phosphate minerals. Springer Verlag, Berlin, pp. 318-329.
- PILLARD, F., FONTAN, F. & PERMINGEAT, F., 1981. Un nouveau gisement de wardite en France (Ruffiac, Morbihan) et la synonymie "soumansite" = wardite. Bulletin de Minéralogie 104: 681-685.
- SLADE, P.G., 1974. The synthesis of crandallite $CaAl_3H[(OH)_6/(PO_4)_2]$. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte Jg. 1974: 22-27.
- TARTE, P., FRANSOLET, A.-M. & PILLARD, F., 1984. Le spectre infrarouge de la cyrilovite et de la wardite: Corrélations entre la structure et la composition chimique. Bulletin de Minéralogie 107: 745-754.
- VAN TASSEL, R., 1956. Découverte de crandallite en Belgique. Bulletin de l'Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, Sciences de la Terre, 32 (n° 33), 10 pp.

André-Mathieu FRANSOLET
Laboratoire de Minéralogie,
Université de Liège,
Bâtiment B18,
Sart Tilman,
B-4000 LIEGE

Michel DELIENS
Section de Minéralogie,
Institut royal des Sciences
Naturelles de Belgique,
29, Rue Vautier,
B-1000 BRUXELLES

Manuscrit reçu le 5 juin 1996
Manuscrit corrigé reçu le 25 octobre 1996.