

LES CARBONATES DE TERRES RARES DE BERTRIX, BELGIQUE

Frédéric HATERT

THE RARE EARTH CARBONATES FROM BERTRIX, BELGIUM

Résumé

La calcio-ancylite-(Ce), la bastnäsite-(Ce) et la synchysite-(Ce) ont été identifiées dans les fractures qui parcourent les quartzites dévoniens de Bertrix, Belgique. Ces minéraux sont caractérisés par une analyse chimique semi-quantitative et par un radiogramme de poudre de rayons X. Les paramètres de la maille monoclinique de la calcio-ancylite-(Ce), $a = 4,992(6)$, $b = 8,469(9)$, $c = 7,27(2)$ Å et $\beta = 90,3(2)^\circ$, et de la maille hexagonale de la bastnäsite-(Ce), $a = 7,091(9)$ et $c = 9,790(9)$ Å, ont également été calculés. Ces minéraux sont les premiers carbonates de terres rares décrits en Belgique.

Abstract

Calcio-ancylite-(Ce), bastnäsite-(Ce), and synchysite-(Ce) were identified in the fractures crosscutting the Devonian quartzites from Bertrix, Belgium. These minerals are characterized by a semi-quantitative chemical analysis and by their X-ray powder diffraction pattern. The parameters of the calcio-ancylite-(Ce) monoclinic unit cell, $a = 4.992(6)$, $b = 8.469(9)$, $c = 7.27(2)$ Å and $\beta = 90.3(2)^\circ$, and of the bastnäsite-(Ce) hexagonal unit cell, $a = 7.091(9)$ and $c = 9.790(9)$ Å, have also been calculated. These minerals are the first REE-carbonates reported in Belgium.

Mots-clés : carbonates de terres rares, Bertrix, Ardennes, Belgique

Key-words : REE-carbonates, Bertrix, Ardennes, Belgium

Introduction

La zone métamorphique de Libramont, qui s'étend de Bertrix à l'ouest jusqu'à Bastogne à l'est (Beugnies, 1986), constitue le plus vaste domaine métamorphique de Belgique. Les minéraux les plus remarquables de cette région sont les grenats, les amphiboles et les chloritoides, accompagnés d'autres minéraux comme la magnétite, l'ilménite ou la biotite.

La découverte de titanite dans la carrière "Sur les Roches", à Bastogne, a récemment suscité un regain d'intérêt pour la zone métamorphique de Libramont (Hatert *et al.*, 1996). Outre la description minéralogique détaillée de cette espèce, les auteurs fournissent des données concernant l'albite, la chamosite et la fluorapatite qui se rencontrent dans les veinules de quartz localisées entre les boudins. La récolte de nouveaux échantillons provenant d'un filon de quartz de cette carrière a également permis de mettre en évidence plusieurs minéraux rares pour notre pays, comme la pyromorphite, la wulfénite, la césurite, l'argent natif, l'acanthite et l'or natif (Hatert *et al.*, 2000).

Alors que la présence de laumontite dans les fractures des roches métamorphique avait été signalée à Serpont par Antun (1953), de nouvelles occurrences de ce minéral ont été décrites à Bertrix, Luchy, Ochamps et Lamouline par Hatert (1998). A Bertrix, la laumontite est associée à d'autres zéolites, telles que la chabazite, la stilbite et la natrolite. On y rencontre aussi la pumpellyite et la prehnite. La description de ces minéraux a été réalisée par Hatert & Theye (2004), qui fournissent également des informations sur les conditions de pression et de température qui ont affecté les roches de Bertrix au cours de la phase métamorphique rétrograde.

Parmi les nombreux échantillons de Bertrix, certains minéraux restaient toutefois indéterminés. La présente étude concerne la description minéralogique de petites rosettes jaunâtres à éclat nacré, déposées dans des fractures minéralisées en "adulaire", ainsi que de petits cristaux verdâtres au faciès suboctaédrique, associés à la stilbite et à la chabazite.

Méthodes analytiques

L'identification des minéraux a été effectuée par diffraction des rayons X, à l'aide d'une caméra Debye-Scherrer d'un diamètre de 114,6 mm, montée sur un générateur utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les paramètres cristallographiques ont été calculés grâce au programme d'affinement par moindres carrés LCLSQ version 8.4 (Burnham, 1991), à partir des valeurs de d corrigées par la méthode de Straumanis. Les analyses chimiques semi-quantitatives et les photographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JSM-840A, équipé d'un détecteur EDS.

Descriptions minéralogiques

Calcio-ancylite-(Ce)

La calcio-ancylite-(Ce), $(\text{Ca,Sr})\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, se rencontre en cristaux au faciès suboctaédrique, sur lesquels les formes $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $\{11\bar{1}\}$ et $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ont été reconnues (Figure 1). De couleur vert pistache, ces cristaux atteignent 150 μm de longueur

(Planche 1) et sont déposés dans les fractures minéralisées en stilbite et chabazite. L'identification repose sur un radiogramme de poudre de rayons X, comparable à celui de la calcio-ancylite-(Nd) de Baveno, Italie (Orlandi *et al.*, 1990), et sur une analyse chimique semi-quantitative qui met en évidence la présence de Ce, Nd, La et Ca, ainsi que K en plus faibles teneurs. Les paramètres de la maille monoclinique de la calcio-ancylite-(Ce) de Bertrix ont été calculés : $a = 4,992(6)$, $b = 8,469(9)$, $c = 7,27(2)$ Å et $\beta = 90,3(2)^\circ$.

La calcio-ancylite-(Ce) est une espèce rare, et le minéral de Bertrix constitue à ce jour la sixième occurrence connue, avec celles de Baveno en Italie (Orlandi *et al.*, 1990), de Cornog en Pennsylvanie, U.S.A. (Keidel *et al.*, 1971), de Cleveland en Caroline du Nord, U.S.A. (White & Nelen, 1987), de Mont-St-Hilaire au Québec, Canada (Mandarino *et al.*, 1965) et d'une localité inconnue de l'Ouest de la Russie (Pekov, 1998).

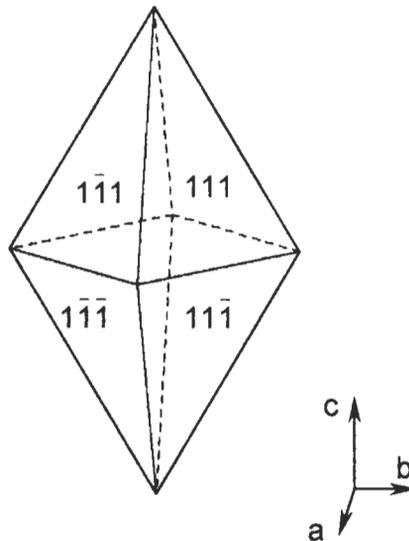
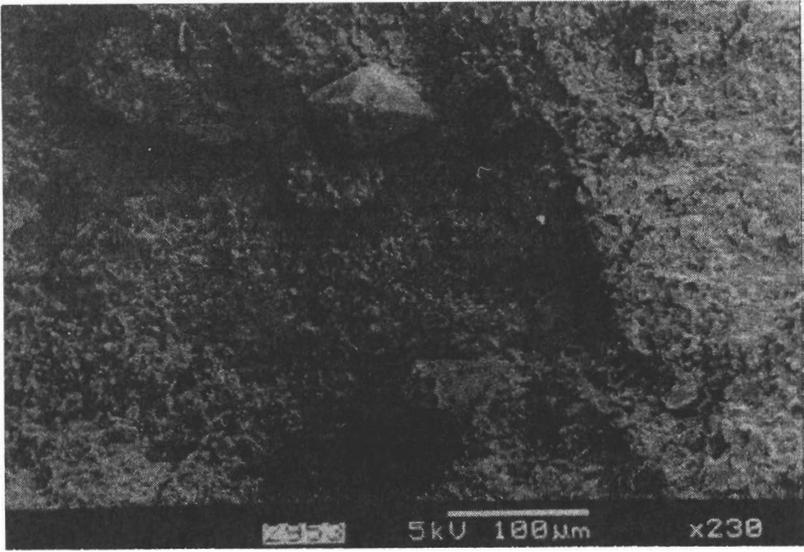


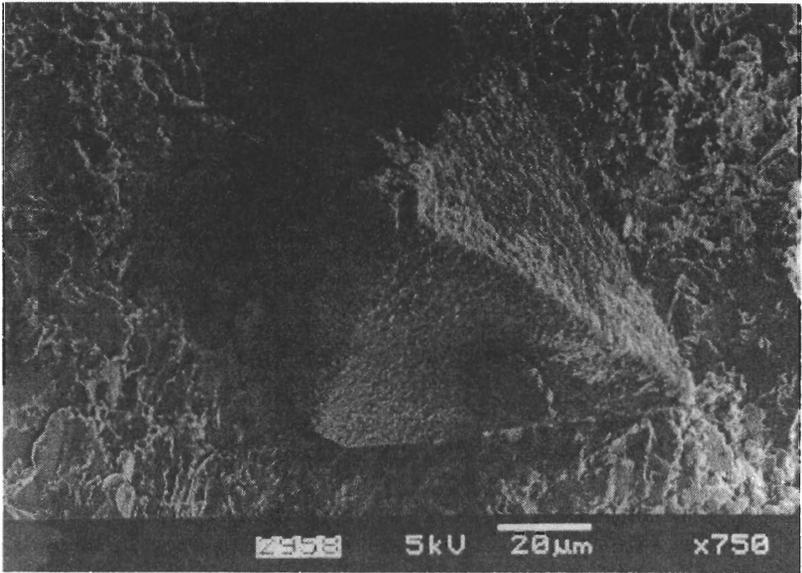
Figure 1.- Morphologie de la calcio-ancylite-(Ce) de Bertrix.

Bastnäsite-(Ce) et synchysite-(Ce)

A Bertrix, de petites rosettes atteignant 100 µm de diamètre, déposées sur un tapis de cristaux d'"adulaire" (Planche 2a), ont été identifiées à un mélange de bastnäsite-(Ce), $(Ce,La)(CO_3)F$, et de synchysite-(Ce), $Ca(Ce,La)(CO_3)_2F$. Les rosettes, de couleur jaune canari à blanchâtre, sont constituées par l'assemblage de cristaux très finement lamellaires (Planche 2). L'identification repose sur un radiogramme de poudre de rayons X, sur lequel les raies caractéristiques des deux minéraux ont été reconnues (Tableau 1). De plus, une analyse chimique semi-quantitative a mis en évidence la présence de Ca, Ce, Nd, La, ainsi que K en plus faibles teneurs. Les paramètres de la maille hexagonale de la bastnäsite-(Ce) de Bertrix ont été calculés : $a = 7,091(9)$ et $c = 9,790(9)$ Å.



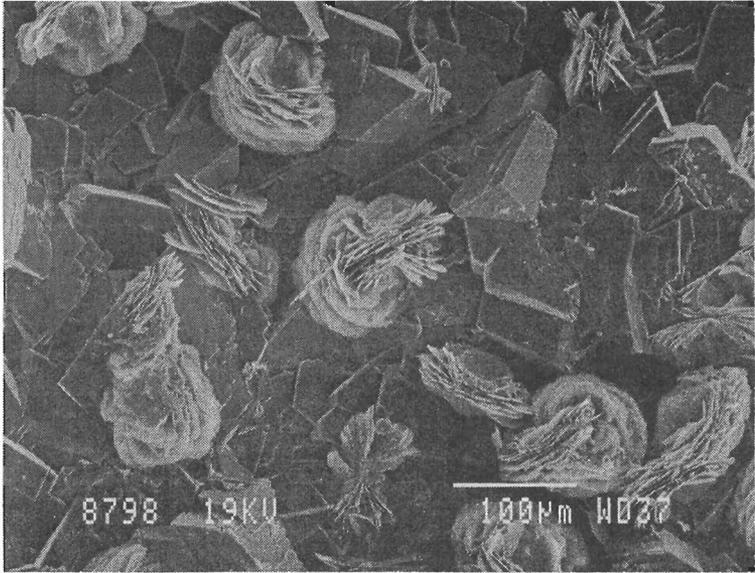
a



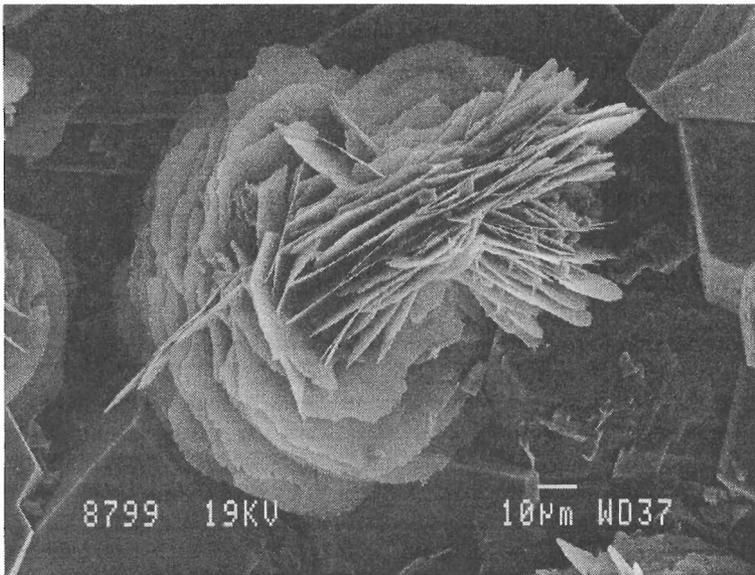
b

Planche 1a.- Cristaux de calcio-ancylite-(Ce), déposés sur une fracture des roches de Bertrix.

1b.- Vue détaillée d'un cristal de calcio-ancylite-(Ce).



a



b

Planche 2a.- Rosettes de bastnäsite-(Ce)/synchysite-(Ce), déposées sur un tapis de cristaux d'adulaire, Bertrix.

2b.- Vue détaillée d'une rosette de bastnäsite-(Ce)/synchysite-(Ce).

Tableau 1.- Dépouillement du radiogramme de poudre du mélange bastnäsité-(Ce)/synchysite-(Ce) de Bertrix.

Bertrix, Belgium			Bastnäsité-(Ce) JCPDS 11-340			Synchysite-(Ce) JCPDS 18-284	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}^*$	I^{**}	$h k l^{\dagger}$	d	I/I_0	d	I/I_0
9,199	-	tf	-	-	-	9,1	60
4,873	4,895	F	0 0 2	4,88	40	-	-
4,517	-	f	-	-	-	4,53	50
3,552	3,546	F	1 1 0	3,564	70	3,55	100
-	-	-	-	-	-	3,32	40
-	-	-	-	-	-	3,07	30
2,890	2,882	F	1 0 3	2,879	100	-	-
2,787	-	f	-	-	-	2,80	100
-	-	-	-	2,610	1	-	-
2,450	2,448	f	0 0 4	2,445	9	-	-
-	-	-	-	-	-	2,30	20
-	-	-	-	2,273	3	2,28	20
-	-	-	-	2,238	3	-	-
2,047	2,047	f	3 0 0	2,057	40	2,06	50
2,015	2,014	f	1 1 4	2,016	40	2,01	20
1,910	1,914	f	2 0 4	} 1,898	40	1,934	50
1,866	1,866	f	1 0 5			1,873	40

* : Les valeurs de $d_{calc.}$ et les indices $h k l$ correspondent à la bastnäsité-(Ce). ** : tf = très faible, f = faible, F = fort

Discussions et conclusions

Les minéraux de terres rares en Belgique

Les minéraux de terres rares sont connus en Belgique depuis que L.L. de Koninck a découvert la monazite-(Ce) à Nil-St-Vincent (*in* Renard, 1881), et que Prinz (1904) a reconnu le xénotime-(Y) dans la même localité. Dans la zone méridionale du Massif de Stavelot, Theunissen & Martin (1969) ont décrit de petits grains d'un phosphate d'aluminium et de terres rares dans le coticule de Vielsalm, et Hanson (1983) a observé la florencite-(Ce) dans des veines de quartz à Recht et à Salmchâteau. La monazite-(Ce) a été identifiée dans les concentrés alluvionnaires prélevés dans les cours d'eau sillonnant les massifs paléozoïques de Belgique, notamment dans le Massif de la Croix-Scaille (Nonnon, 1984), dans le Massif de Brabant (Nonnon, 1989), dans le Massif de Stavelot (Burnotte *et al.*, 1989) et dans le synclinorium de Neufchâteau (Limbourg, 1986). Les piémontites des phyllades manganésifères de Salmchâteau (Kramm, 1979) et de la vallée de la Lienne (Schreyer *et al.*, 1986) contiennent des teneurs en terres rares atteignant 5 % en poids. Récemment, la graulichite-(Ce), un nouvel arséniate de terres rares à structure florencite, a été décrite dans la carrière de Hourt (Hatert *et al.*, 2003).

Parmi les minéraux qui cristallisent dans les roches métamorphique de la zone de Libramont, ceux de terres rares ne sont pas fréquents. Le xénotime-(Y) a été observé en lame mince à Bastogne (Corin, 1931), et en inclusions dans la tiemannite de Daverdisse (Jedwab & Dejonghe, 1982). Des grains d'allanite ont été signalés dubitativement par de Béthune (1977) dans la clinozoïsite de Libramont. La titanite de Bastogne contient également des teneurs significatives en Ce_2O_3 (0.12 %) et Sm_2O_3 (0.30 %) (Hatert *et al.*, 1996). La présence de carbonates de terres rares à Bertrix ajoute par conséquent un fait nouveau à notre connaissance de la géochimie des sédiments de la zone métamorphique de Libramont.

Enfin, il est important de signaler que les trois minéraux décrits dans la présente étude constituent à ce jour les seuls carbonates de terres rares signalés en Belgique (Hatert *et al.*, 2002).

Conditions de formation de la bastnäsite-(Ce)

Parmi les carbonates de terres rares, les minéraux à structure bastnäsite ont fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales. L'étude détaillée de la stabilité des bastnäsites, réalisée par Hsu (1992), a montré que sous une pression de 1 kbar, la bastnäsite-(Ce) était stable jusque 760-800°C, en fonction de la fugacité d'oxygène du milieu. Ces conditions sont compatibles avec les données P/T fournies par les associations de zéolites observées dans les fractures des roches de Bertrix, qui correspondent à 2 kbar / 200-250°C (Hatert & Theye, 2004).

REMERCIEMENTS

Nos plus vifs remerciements s'adressent à A.-M. Fransolet, F. Fontan et Y. Moëlo, qui ont accepté de relire et de critiquer le manuscrit, ainsi qu'à M. Blondieau, F. Coune et M. Houssa, qui nous ont fourni les échantillons de Bertrix. Nous tenons également à remercier le F.N.R.S. pour l'octroi d'un mandat de « Chargé de Recherches ».

BIBLIOGRAPHIE

- ANTUN, P., 1953. Laumontite de Serpont. *Ann. Soc. géol. Belgique*, **77**, B63-B71.
- BEUGNIES, A., 1986. Le métamorphisme de l'aire anticlinale de l'Ardenne. *Hercynica*, **2**, 17-33.
- BURNHAM, C. W., 1991. *LCLSQ version 8.4, last-square refinement of crystallographic lattice parameters*. Dept. of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, 24 p.
- BURNOTTE, E., PIRARD, E. & GILBERT, M., 1989. Genesis of grey monazites: evidence from the Paleozoic of Belgium. *Econ. Geol.*, **84**, 1417-1419.
- CORIN, F., 1931. Sur la présence de xénotime et d'autres minéraux contenant des terres rares dans les veines à bastonite de Bastogne. *Bull. Soc. belge Géol.*, **XLI**, 109-111.
- DE BETHUNE, S., 1977. Les minéraux de la zone métamorphique de Libramont. *Professional Paper, Service géologique de Belgique*, **142**, 42 p.
- HANSON, A., 1983. Etude minéralogique de filons de la bordure méridionale du massif de Stavelot. *Mémoire de Licence. Université de Liège* (inédit), 84 p.
- HATERT, F., 1998. Données nouvelles sur la laumontite de la zone métamorphique de Libramont, Belgique. *Geologica Belgica*, **1**, 3-7.

- HATERT, F. & THEYE, T., 2004. Zeolites, prehnite, and pumpellyite from Bertrix, Belgian Ardennes. *Geologica Belgica, sous presse*.
- HATERT, F., FRANSOLET, A.-M. & HOUSSA, M., 1996. La titanite de Bastogne (Belgique) et les minéraux associés. *Bull. Soc. roy. Sci. Liège*, **65** (6), 387-397.
- HATERT, F., DELIENS, M., HOUSSA, M. & COUNE, F., 2000. Native gold, native silver and secondary minerals in the quartz veins from Bastogne, Belgium. *Bull. Inst. roy. Sci. nat. Belgique, Sciences de la Terre*, **70**, 223-229.
- HATERT, F., DELIENS, M., FRANSOLET, A.-M. & VAN DER MEERSCHE, E., 2002. *Les Minéraux de Belgique, deuxième édition*. Institut royal des Sciences naturelles, Bruxelles, 304 p.
- HATERT, F., LEFÈVRE, P., PASERO, M. & FRANSOLET, A.-M., 2003. Graulichite-(Ce), a new arsenate mineral from the Stavelot Massif, Belgium. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 733-739.
- HSU, L. C., 1992. Synthesis and stability of bastnaesites in a part of the system (Ce,La)-F-H-C-O. *Miner. Petrol.*, **47**, 87-101.
- JEDWAB, J. & DEJONGHE, L., 1982. Contribution à l'étude minéralogique de l'indice radioactif de Daverdisse. *Bull. Soc. belge Géol.*, **91**, 217-233.
- KEIDEL, F. A., MONTGOMERY, A., WOLFE, C. W. & CHRISTIAN, R. P., 1971. Calcian ancylite from Pennsylvania : new data. *Miner. Rec.*, **2**, 18-25.
- KRAMM, U., 1979. Kanonaite-rich viridines from the Venn-Stavelot Massif, Belgian Ardennes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **69**, 387-395.
- LIMBOURG, Y., 1986. Découverte de monazite grise en nodules dans l'Eodévonnien du Synclinorium de Neufchâteau (Belgique). *Bull. Soc. belge Géol.*, **95**, 281-285.
- MANDARINO, J. A., HARRIS, D. C. & BRADLEY, J., 1965. Mangan-neptunite, epididymite and new species from Mont St. Hilaire, Quebec. *Can. Mineral.*, **8**, 398.
- NONNON, M., 1984. Découverte de monazite grise en nodules et d'or alluvionnaire dans le Massif de la Croix-Scaille. *Bull. Soc. belge Géol.*, **93**, 307-314.
- NONNON, M., 1989. Une nouvelle occurrence de monazite grise en Belgique. *Bull. Soc. belge Géol.*, **98**, 73-76.
- ORLANDI, P., PASERO, M. & VEZZALINI, G., 1990. Calcio-ancylite-(Nd), a new REE-carbonate from Baveno, Italy. *Eur. J. Mineral.*, **2**, 413-418.
- PEKOV, I. V., 1998. *Minerals first discovered on the territory of the former Soviet Union*. Ocean Pictures, Moscow.
- PRINZ, W., 1904. Sur la monazite et le xénotime de Nil-St-Vincent. *Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci.*, **1904(3)**, 313-331.
- RENARD, A., 1881. Note sur la monazite des carrières de Nil-St-Vincent. *Bull. Acad. roy. Belgique*, 3^e série, **2**, 128-133.
- SCHREYER, W., FRANSOLET, A.-M. & ABRAHAM, K., 1986. A miscibility gap in trioctahedral Mn-Mg-Fe chlorites: evidence from the Lienne Valley, Ardennes, Belgium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 333-342.
- THEUNISSEN, K & MARTIN, H., 1969. Découverte d'un phosphate alumineux de terres rares dans un coticule de Vielsalm. *Ann. Soc. géol. Belgique*, **92**, 173-176.
- WHITE, J. S. & NELEN, J. E., 1987. Monazite and calcioancylite from the Foot Mine, North Carolina. *Miner. Rec.*, **18**, 203-205.

Frédéric HATERT, Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège B.18, B-4000 Liège, Belgique.