

Données nouvelles sur la laumontite de la zone métamorphique de Libramont, Belgique

Frédéric HATERT

(2 figures et 2 tableaux)

Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège, Bâtiment B-18, B-4000 Liège, Belgique

RESUME. De nouvelles occurrences de laumontite ont été découvertes à Bertrix, Ochamps et Luchy, dans la zone métamorphique de Bastogne-Libramont. Les analyses chimiques par voie humide conduisent à des compositions assez proches de $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, avec toutefois un contenu variable en eau et des teneurs non négligeables en potassium (jusqu'à 0,76 % en poids de K_2O). Les spectres infrarouges des laumontites de Bertrix et d'Ochamps indiquent une répartition ordonnée de Si et Al sur les sites tétraédriques et mettent en évidence des liaisons pont-hydrogène relativement faibles entre l'eau zéolitique et la charpente silicatée. La laumontite se serait formée dans les fissures de la roche, sous une pression inférieure à 3 kbar et une température comprise entre 170 et 280 °C. La présence d'albite dans les veines de quartz et de laumontite dans les diaclases indique un comportement géochimique différent pour Na et Ca au cours de cette phase rétro-métamorphique.

MOTS-CLES : zéolite, laumontite, rétro-métamorphisme, Libramont-Bertrix, Belgique.

ABSTRACT. New mineralogical data on laumontite from the metamorphic zone of Libramont, Belgium. New laumontite occurrences have been discovered at Bertrix, Ochamps and Luchy, in the metamorphic zone of Bastogne-Libramont. Wet chemical analyses lead to compositions close to $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, with a slightly variable water content and a significant amount of potassium (up to 0,76 wt.% K_2O). Infrared spectra of laumontites from Bertrix and Ochamps show an ordered distribution of tetrahedral Si and Al, and relatively low hydrogen bonds between zeolitic water and crystal framework. Laumontite crystallized in the rocks fractures, under a pressure lower than 3 kbar and a temperature between 170 and 280 °C. The presence of albite in quartz veins and of laumontite in rocks fissures indicates a different geochemical behaviour for Na and Ca during this retrometamorphic phase.

KEYWORDS: zeolite, laumontite, retrometamorphism, Libramont-Bertrix, Belgium.

1. Introduction

La laumontite, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a été identifiée pour la première fois en Belgique dans les fractures des quartzites et phyllades du Gedinnien inférieur, affleurant en bordure du Massif cambrien de Serpont (Antun, 1953). Plus récemment, de Béthune (1977) a signalé cette zéolite en remplissage de joints dans les quartzites et phyllades du Siegenien inférieur à Lamouline, près de

Libramont, en supputant qu'elle devait être assez fréquente aux environs de cette localité.

Suscitée par la découverte de nouvelles occurrences de ce minéral à Bertrix, Ochamps et Luchy, la présente étude a pour but d'étayer la description minéralogique de la laumontite de la zone métamorphique de Libramont-Bertrix. Des considérations d'ordre génétique tentent également d'élucider le mode de formation de ce minéral.

2. Contexte géologique

Les laumontites étudiées ont été échantillonnées dans la région comprise entre Libramont et Bertrix, au sein de la zone métamorphique de Bastogne-Libramont, dans la partie centrale de l'anticlinorium de l'Ardenne (Beugnies, 1986).

Ce minéral a été observé dans la Carrière de la Flèche, au lieu-dit «Les Rochettes», à 3 km au NW du village de Bertrix, ainsi que dans une ancienne exploitation au lieu-dit «Le Grand Rolé», à 2 km au SW d'Ochamps. Il s'y rencontre associé aux quartzites et phyllades foncés du Gedinnien supérieur (Beugnies, 1985). Dans une petite excavation aux abords du village de Lamouline et dans une ancienne carrière à 1,5 km au SW de la Ferme de Luchy, la laumontite a été observée dans des quartzites et phyllades bleu clair appartenant au Siegenien inférieur (Beugnies, 1985).

La laumontite cristallise dans les diaclases traversant les roches gedinniennes ou siegeniennes affectées par le métamorphisme hercynien. Dans ces roches, les paragenèses à magnétite, andalousite, plagioclase, hornblende et grenat ont permis à Beugnies (1986) d'estimer à 2 kbar/400 °C les conditions P-T atteintes dans la zone de Libramont-Bertrix. Theye & Fransolet (1993) considèrent toutefois, à partir des compositions chimiques du grenat, du plagioclase et de la hornblende, qu'une pression de 3 à 4 kbar et une température de 500 °C auraient pu être atteintes dans la région de Libramont.

Dans les roches des carrières de Bertrix, d'Ochamps et de Luchy, certaines fissures abritent également d'autres zéolites et aluminosilicates de calcium dont l'étude est actuellement en cours. La stilbite, la chabazite, la prehnite, la pumpellyite et l'épidote ont été identifiées jusqu'à présent et l'examen de leurs relations mutuelles permettra certainement de mieux comprendre la signification de ces minéraux au cours de la phase métamorphique rétrograde.

3. Minéralogie des laumontites

3.1. Morphologie

La laumontite se présente exclusivement en efflorescences fibroradiées blanches à blanc crème, parfois nacrées, tapissant les diaclases. Leur diamètre peut atteindre 4 cm (Bertrix, Ochamps, Luchy) et leur épaisseur 5 mm (Bertrix). Des cristaux bien individualisés, mesurant jusqu'à 5 mm de longueur, ont été observés dans certaines rosettes à Bertrix. Des mesures goniométriques ont mis en évidence la combinaison de formes $\{110\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ et $\{20\bar{1}\}$, ainsi que les petites faces $\{60\bar{1}\}$ moins développées (Fig. 1). Il est intéressant de remarquer que cette dernière forme n'a été signalée qu'occasionnellement dans la littérature (Goldschmidt, 1918).

3.2. Cristallographie

Les paramètres cristallographiques de la maille monoclinique (Tab. 1) ont été calculés avec le programme

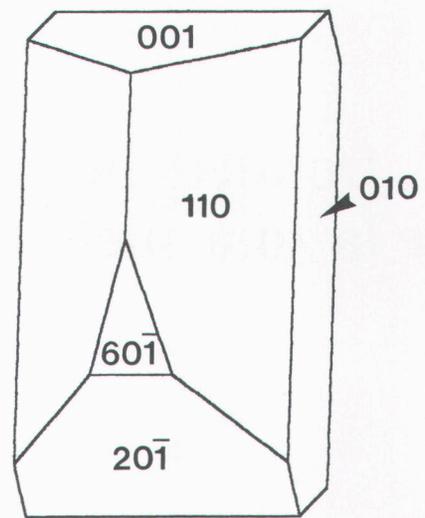


Figure 1. Morphologie de la laumontite de Bertrix. Le dessin a été réalisé à l'aide du programme SHAPE (Dowty, 1994).

Morphology of the Bertrix laumontite. The drawing has been performed with the SHAPE software (Dowty, 1994).

Tableau 1. Paramètres de maille des laumontites de la zone métamorphique de Libramont.

Cell parameters of laumontites from the metamorphic zone of Libramont.

	BERTRIX	OCHAMPS	LAMOULINE	LUCHY
a (Å)	14,747(3)	14,744(3)	14,748(4)	14,75(1)
b (Å)	13,079(3)	13,081(4)	13,084(5)	13,14(2)
c (Å)	7,559(2)	7,557(2)	7,553(3)	7,57(1)
β (°)	111,94(2)	111,93(2)	111,90(3)	112,0(1)

d'affinement par moindres carrés LCLSQ version 8.4 (Burnham, 1991), sur la base de 52, 46, 43 et 39 réflexions pour Bertrix, Ochamps, Lamouline et Luchy, respectivement. Les valeurs de d , corrigées à l'aide du nitrate de plomb comme étalon interne, ont été indexées dans le groupe spatial C2/m, grâce au programme LAZY PULVERIX (Yvon *et al.*, 1977).

La comparaison des propriétés cristallographiques des laumontites de Bertrix, d'Ochamps et de Lamouline, avec celles présentées par Armbruster & Kohler (1992) pour des laumontites plus ou moins déshydratées, suggère un contenu approximatif en eau compris entre 4,3 et 3,6 H₂O par unité formulaire. La valeur élevée de l'écart type, obtenu pour les paramètres cristallographiques de la laumontite de Luchy, est liée au mauvais état de cristallinité du minéral dont témoigne la largeur des pics de diffraction.

3.3. Analyses chimiques

Les analyses chimiques par voie humide (Tab. 2) ont été réalisées à l'absorption atomique, sur un spectromètre Perkin Elmer 603. Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K et Sr ont été dosés sur des prises d'essais d'environ 50 mg (Bertrix, Ochamps) et 20 mg (Lamouline). Les pertes au feu à

Tableau 2. Analyses chimiques des laumontites de la zone métamorphique de Libramont
Chemical analyses of laumontites from the metamorphic zone of Libramont.

	BERTRIX		OCHAMPS		LAMOULINE	
	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	53,00	4,080	52,83	4,067	51,67	3,978
Al ₂ O ₃	21,27	1,930	20,36	1,847	21,17	1,921
Fe ₂ O ₃	0,17	0,010	0,19	0,011	0,68	0,039
CaO	10,89	0,898	11,58	0,955	10,25	0,845
MgO	0,04	0,005	0,09	0,010	0,11	0,013
Na ₂ O	0,03	0,004	0,04	0,006	< 0,01	< 0,001
K ₂ O	0,48	0,047	0,47	0,046	0,76	0,075
SrO	0,03	0,001	0,03	0,001	0,03	0,001
H ₂ O	14,06	7,220	14,73	7,564	15,57	7,995
Total	99,97		100,32		100,25	
Al/Si		0,47		0,45		0,48
Al/(Al + Si)		0,32		0,31		0,33
Ca + K		0,95		1,00		0,92

1. Pourcentage en poids. Analyste : J.-M. Speetjens.

2. Nombre de cations, calculés sur la base de 12 oxygènes par unité formulaire.

1050 °C ont été réalisées sur 40 mg (Bertrix, Ochamps) et 8 mg (Lamouline).

Les teneurs anormalement élevées en Fe₂O₃, observées à Lamouline, sont liées à la présence d'oxydes de fer en impuretés.

Comme le remarquent Gottardi & Galli (1985), les compositions des laumontites s'écartent généralement peu de la formule idéale Ca[Al₂Si₄O₁₂].4H₂O. Cette observation peut être vérifiée pour les laumontites de la zone de Libramont-Bertrix. Toutefois, le contenu en eau varie entre 4,00 et 3,61 H₂O par unité formulaire, pour Lamouline et Bertrix, respectivement. Ces valeurs, en bon accord avec l'estimation réalisée à partir des paramètres cristallographiques, indiquent que les laumontites étudiées sont partiellement déshydratées. Seule la laumontite de Lamouline se rapproche plus du pôle totalement hydraté qui contient 4,5 H₂O par unité formulaire (Armbruster & Kohler, 1992; Ståhl & Artioli, 1993). Comme le faisait remarquer Antun (1953), cette déshydratation est vraisemblablement provoquée par un séjour prolongé du minéral dans les parties les plus sèches de la carrière ou à l'air du laboratoire.

Les analyses chimiques mettent également en évidence des teneurs non négligeables en K et la présence de Na en très faibles quantités. Le rapport Al/Si inférieur à 0,5 (0,45 à 0,48) et la valeur Ca + K proche de l'unité (0,92 à 1,00) permettent de considérer le mécanisme de substitution $\square + \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{K}^+ + \square + \text{Si}^{4+}$. Ce mécanisme, semblable à celui proposé par Coombs (1952), tient compte de l'existence d'un site propre au K dans la structure de la laumontite (Armbruster & Kohler, 1992; Stolz & Armbruster, 1997).

3.4. Spectroscopie infrarouge

Afin de caractériser plus précisément les laumontites de la zone de Libramont-Bertrix par rapport aux autres

occurrences décrites dans la littérature, une étude vibrationnelle par spectroscopie infrarouge a été envisagée.

Les spectres infrarouges des laumontites de Bertrix et d'Ochamps ont été enregistrés avec un spectromètre Beckman 4250 sur des pastilles de KBr d'un diamètre de 20 mm, contenant 2,5 mg d'échantillon pour 800 mg de KBr, dans le domaine compris entre 200 et 4000 cm⁻¹.

Les deux spectres, assez semblables à celui de la laumontite de Certea, Roumanie (Pechar & Rykl, 1985), sont principalement caractérisés par les domaines de vibration des tétraèdres [(Si, Al) O₄] (400-1200 cm⁻¹) et de l'eau zéolitique (1600-3700 cm⁻¹) (Fig. 2).

Les bandes d'absorption dues aux vibrations antisymétriques de valence des tétraèdres [(Si, Al) O₄], localisées entre 950 et 1130 cm⁻¹ (Pechar & Rykl, 1985), présentent une structure fine qui témoignerait d'un ordre relatif dans la répartition de Si et Al sur les sites tétraédriques. La substitution de Si par Al implique un déplacement de ces bandes vers de plus basses fréquences, lié à une diminution de la force de liaison induite par l'augmentation de la distance cation-oxygène et par la diminution de l'électronégativité du cation (Milkey, 1960). La relation entre ce déplacement et le rapport Al/(Al + Si), établie par Milkey (1960), peut être appliquée aux laumontites de Bertrix et d'Ochamps. A partir de la bande d'absorption la plus intense localisée à 1035 cm⁻¹, elle conduit à un rapport Al/(Al + Si) égal à 0,29, assez proche des valeurs 0,32 et 0,31 déduites des analyses chimiques (Tab. 2).

La présence de plusieurs bandes d'absorption à 3290, 3460 et 3560 cm⁻¹, liées aux vibrations de valence des molécules H₂O, résulte d'une torsion des molécules, soumises à un champ de force anisotrope au sein de la structure cristalline (Pechar & Rykl, 1985). La bande la plus intense de ce triplet, à 3560 cm⁻¹, peut être attribuée à un pont-hydrogène relativement faible entre les molécules d'eau et la charpente silicatée. Dans le cas présent

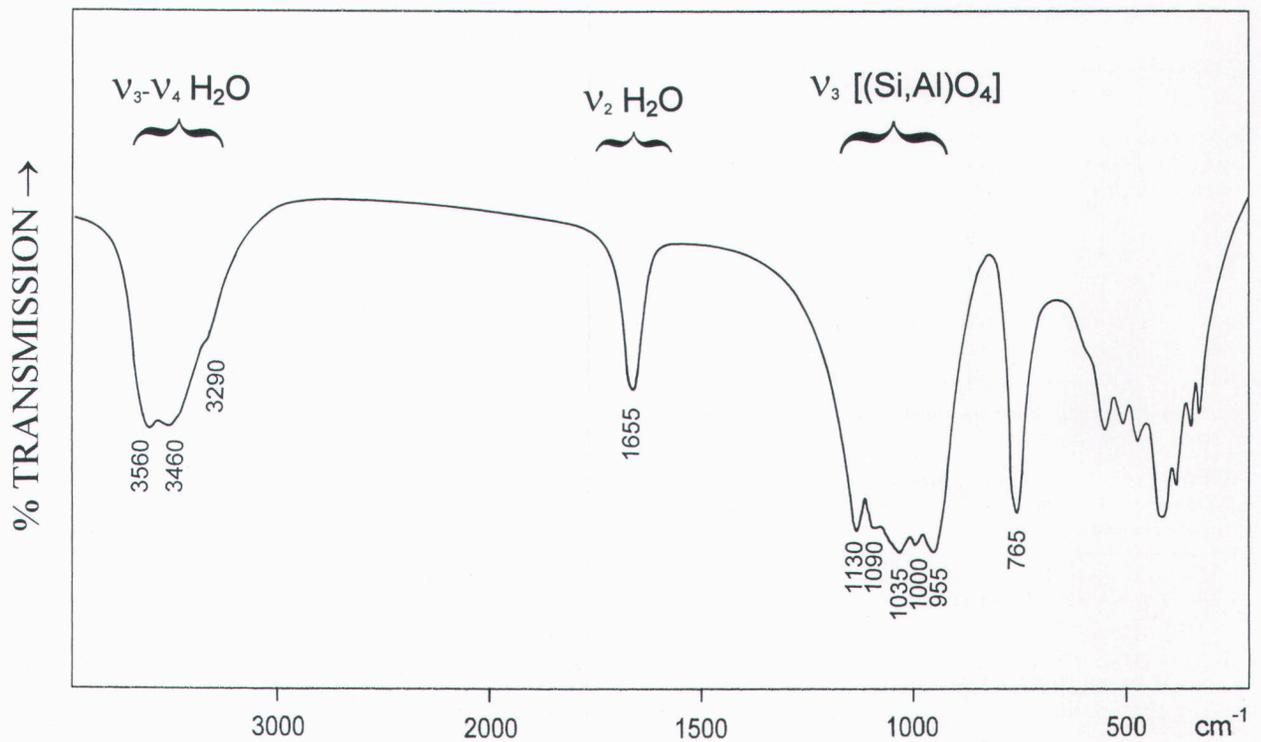


Figure 2. Spectre infrarouge de la laumontite de Bertrix.
Infrared spectrum of the Bertrix laumontite.

et grâce à la relation établie par Hamilton & Ibers (1968), la distance entre les deux oxygènes intervenant dans cette liaison peut être estimée à 2,95 Å, très proche des distances 2,947 et 2,949 Å mesurées par Ståhl & Artioli (1993).

4. Discussions génétiques

Le domaine de stabilité de la laumontite, établi par Liou (1971 a et b), permet d'évaluer les pressions et températures auxquelles ce minéral a cristallisé. Une pression supérieure à 3 kbar conduit à la transformation laumontite → lawsonite + quartz + eau. De la même manière, des températures inférieures à 170-180 °C favorisent la réaction laumontite + quartz + eau → stilbite, et des températures supérieures à 250-280 °C entraînent la déstabilisation de la laumontite en wairakite + eau. En contexte diagénétique, ce minéral peut également cristalliser à des températures de l'ordre de 50 °C (Boles, 1977). La laumontite de la zone métamorphique de Libramont-Bertrix, dont l'origine diagénétique est exclue, aurait donc cristallisé sous une pression inférieure à 3 kbar et une température comprise entre 170 et 280 °C. Ces conditions P-T, inférieures à celles de la phase paroxysmale du métamorphisme hercynien (Beugnies, 1986; Theye & Franolet, 1993), suggèrent une cristallisation durant une phase métamorphique rétrograde.

Dans sa publication sur la laumontite de Serpont, Antun (1953) considère que ce minéral est issu de la réaction entre une solution aqueuse et le plagioclase basique de la roche, anorthite + quartz + eau → laumontite. D'après les analyses réalisées par de Béthune (1977), le plagioclase de la roche, à partir duquel la laumontite se serait formée, contient toujours au moins 20 % d'albite.

Les analyses chimiques des laumontites de Bertrix, d'Ochamps et de Lamouline ne mettent toutefois en évidence que de faibles teneurs en Na, par rapport à Ca. Il est donc vraisemblable que ces deux éléments aient adopté un comportement géochimique différent au cours de cette phase métamorphique rétrograde. La déstabilisation du plagioclase de la roche pourrait ainsi conduire à la cristallisation d'albite dans les veines de quartz et de laumontite dans les diaclases selon la réaction plagioclase + quartz + eau → laumontite + albite.

5. Remerciements

Nous tenons à remercier vivement A. Rulmont (Liège) pour l'enregistrement des spectres infrarouge, ainsi que A.-M. Franolet (Liège), T. Theye (Stuttgart), M. Deliens (Bruxelles) et F. Fontan (Toulouse) qui ont relu et critiqué ce manuscrit.

6. Bibliographie

- ANTUN, P., 1953. Laumontite de Serpont. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, 77: B63-B71.
- ARMBRUSTER, T. & KOHLER, T., 1992. Re- and dehydration of laumontite: a single-crystal X-ray study at 100K. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1992: 385-397.
- BEUGNIES, A., 1985. Structure de l'aire anticlinale de l'Ardenne entre les méridiens de Bertrix et de Mohret. *Annales de la Société Géologique du Nord*, 104: 87-95.
- BEUGNIES, A., 1986. Le métamorphisme de l'aire anticlinale de l'Ardenne. *Hercynia*, II, 1: 17-33.
- BOLES, J. R., 1977. Zeolites in low grade metamorphic grades. In Mumpton F. A., éd., *Mineralogy and geology of natural zeolites*. Mineralogical Society of America, Short Course Notes, 4, 233 p.
- BURNHAM, C. W., 1991. *LCLSQ version 8.4, last-squares refinement of crystallographic lattice parameters*. Dept. of Earth & Planetary Sciences, Harvard University.
- COOMBS, D. S., 1952. Cell size, optical properties and chemical composition of laumontite and leonhardite. *American Mineralogist*, 37: 812-830.
- DE BETHUNE, S., 1977. Les minéraux de la zone métamorphique de Libramont. *Professional Paper, Service Géologique de Belgique*, 1977/5, 142, 42 p.
- DOWTY, E., 1994. *Shape for Windows, version 5.0. A computer program for displaying crystal morphology*. Shape Software, King-sport, TN.
- GOLDSCHMIDT, V., 1918. *Atlas der Krystallformen*. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg. Tome V, 199 p.
- GOTTARDI, G. & GALLI, E., 1985. *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 409 p.
- HAMILTON, A. F. & IBERS, J. A., 1968. *Hydrogen bonding on solids*. Benjamin, New York, 270 p.
- LIU, J. G., 1971a. Stilbite-laumontite equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 31: 171-177.
- LIU, J. G., 1971b. P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite and related minerals in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Journal of Petrology*, 12: 379-411.
- MILKEY, R. G., 1960. Infrared spectra of some tectosilicates. *American Mineralogist*, 45: 990-1007.
- PECHAR, F. & RYKL, D., 1985. *Infrared spectra of natural zeolites*. Academia Nakladatelstvi CSAV (Ceskoslovenska Akademie Ved), Praha, 68 p.
- STÅHL, K. & ARTIOLI, G., 1993. A neutron powder diffraction study of fully deuterated laumontite. *European Journal of Mineralogy*, 5: 851-856.
- STOLZ, J. & ARMBRUSTER, T., 1997. X-ray single-crystal structure refinement of Na, K-rich laumontite, originally designated "primary leonhardite". *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1997: 131-144.
- THEYE, T. & FRANSOLET, A. M., 1993. Amphibolitfazielle Metamorphite im Rhenoharzynikum der Ardennen. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte Zum European Journal of Mineralogy*, 5: 255.
- YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHE, E., 1977. LAZY PULVERIX, a computer program for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 10: 73-74.

Manuscrit reçu le 09.12.1997 et accepté pour publication le 15.01.1998