

La titanite de Bertrix et les minéraux associés

Mélanie RONDEUX¹ & Frédéric HATERT¹

¹ Université de Liège, Laboratoire de Minéralogie B18, B-4000 Liège

(Manuscrit reçu le 24 mai 2007, version corrigée acceptée le 14 juin 2007)

Résumé

La titanite a été identifiée à Bertrix, en association avec le rutile, l'anatase et la brookite. La titanite présente les formes $\{111\}$ et $\{3\bar{3}1\}$, associées aux formes $\{001\}$ et $\{12\bar{1}\}$ un peu moins développées. Les cristaux sont aplatis selon le plan (100). Les paramètres cristallographiques de la maille monoclinique sont $a = 7,059(2)$ Å, $b = 8,685(2)$ Å, $c = 6,545(2)$ Å, $\beta = 113,94(2)^\circ$ et $V = 366,7(1)$ Å³. L'analyse chimique à la microsonde électronique conduit à la composition $\text{Ca}_{1,00}(\text{Ti}_{0,88},\text{Al}_{0,12})[\text{O}_{0,88}\text{F}_{0,10}(\text{OH})_{0,02}]\text{Si}_{1,00}\text{O}_4$, avec en plus des traces de Fe^{3+} (0,14 % poids Fe_2O_3) et de Mn^{2+} (0,07 % poids MnO). Une bonne corrélation entre les paramètres cristallographiques et la composition chimique a également été établie.

Abstract

Titanite has been identified at Bertrix, in association with rutile, anatase and brookite. Titanite crystals show the forms $\{111\}$ and $\{3\bar{3}1\}$, associated with the less developed $\{001\}$ and $\{12\bar{1}\}$ faces. The refined unit-cell parameters are $a = 7.059(2)$ Å, $b = 8.685(2)$ Å, $c = 6.545(2)$ Å, $\beta = 113.94(2)^\circ$ and $V = 366.7(1)$ Å³. Electron-microprobe analyses indicate a chemical composition $\text{Ca}_{1.00}(\text{Ti}_{0.88},\text{Al}_{0.12})[\text{O}_{0.88}\text{F}_{0.10}(\text{OH})_{0.02}]\text{Si}_{1.00}\text{O}_4$, with traces of Fe^{3+} (0.14 wt. % Fe_2O_3) and Mn^{2+} (0.07 wt. % MnO). A good correlation between the unit-cell parameters and the chemical composition has also been established.

Mots-clés : Titanite, rutile, anatase, brookite, Bertrix, Ardennes, Belgique

Keywords : Titanite, rutile, anatase, brookite, Bertrix, Ardennes, Belgium

1. Introduction

La titanite est un minéral accessoire assez fréquent des roches magmatiques et de certains types de roches métamorphiques. En Belgique, la titanite a été signalée en lames minces dans les roches magmatiques de Francorchamps, Idegem, Lichtervelde, Marcq, Ogy, Pittem, Quenast, Tubize (Corin, 1965), la Helle et Challes (Schreyer & Abraham, 1978), ainsi

que dans les amphibolites de la région de Bastogne-Libramont (Beugnies, 1986; Billiet & Vandendriessche, 1937; de Bethune, 1977, 1981).

Plus récemment, Hatert *et al.* (1996) ont décrit des cristaux centimétriques de titanite à Bastogne, associés à l'albite, la fluorapatite, la chlorite, le rutile et l'anatase. Les analyses chimiques à la microsonde électronique, ainsi que les paramètres cristallographiques, indiquent un contenu significatif en Al, OH et F. Les cristaux sont caractérisés par la combinaison de formes {001} {102} $\{\bar{1}12\}$ {111} {100} {110}.

De nouveaux échantillons, récoltés en 2004-2005 dans une carrière au sud de Bertrix, ont permis la découverte de nouveaux cristaux centimétriques de titanite, semblables à ceux de Bastogne. Ces cristaux sont associés à des tablettes de brookite atteignant 3 mm, à des aiguilles de rutile, à des quadroctaèdres d'anatase rougeâtres, à de la fluorapatite, au xénotime-(Y) et à la muscovite. Ces minéraux ont fait l'objet d'une description sommaire, sans aucune information sur leur composition chimique et sur leurs propriétés cristallographiques (Neutkens, 2005).

Le présent travail a pour but de fournir de nouvelles données afin de préciser la composition chimique et les propriétés cristallographiques de la titanite, du rutile, de l'anatase et de la brookite de Bertrix. La titanite, en particulier, sera comparée en détail avec celle de Bastogne.

2. Contexte géologique

La carrière Houthoofdt-Collette, d'où proviennent les échantillons confiés à notre laboratoire, est localisée à 1 km au sud de la ville de Bertrix, dans la partie centrale de l'anticlinorium de l'Ardenne. La carte géologique de l'anticlinorium de l'Ardenne, réalisée par Beugnies (1986), indique que cette carrière est creusée dans les phyllades de la Formation de Verlaine (S1a), appartenant à la partie inférieure du Praguien. L'échelle lithostratigraphique de Beugnies (1986) n'a pas été corrélée précisément avec l'échelle lithostratigraphique plus récente de Bultynck & Dejonghe (2001), mais il est vraisemblable que la Formation de Verlaine corresponde soit à la partie supérieure de la Formation de Saint-Hubert, soit à la partie inférieure de la Formation de Mirwart.

Ces roches ont été soumises à deux événements tectoniques majeurs (Lambert & Belliere, 1976; Jongmans & Cosgrove, 1993). Une première phase d'extension NO-SE, contemporaine au métamorphisme et à l'origine du boudinage, fut suivie d'un épisode compressif lié à l'orogénèse varisque, qui a entraîné le plissement et les diaclases. Beugnies

(1986) a estimé à 2 kbar / 400°C les conditions P-T atteintes dans la zone de Bastogne-Libramont, grâce aux paragenèses à magnétite, andalousite, plagioclase, hornblende et grenat. Ces conditions correspondent au faciès des « schistes verts ». Theye & Fransolet (1993) ont estimé, grâce aux compositions chimiques du grenat, du plagioclase et de la hornblende, que le faciès des « amphibolites » aurait été atteint dans la région de Libramont, avec une pression de 3 à 4 kbar et une température de 500°C.

3. Méthodes analytiques

L'identification des minéraux a été effectuée par diffraction des rayons X, à l'aide d'une caméra de Debye-Scherrer d'un diamètre de 114,6 mm, montée sur un diffractomètre Panalytical PW-3710 équipé d'un monochromateur au graphite et utilisant la radiation FeK_α ($\lambda=1,9373\text{\AA}$). La brookite a été mesurée à l'aide d'une caméra de Gandolfi d'un diamètre de 114,6 mm, utilisant la radiation CuK_α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). Le programme d'affinement par moindres carrés LCLSQ version 8.4 (Burnham, 1991) a permis le calcul des paramètres cristallographiques sur la base des valeurs de d , corrigées par rapport à un standard interne de nitrate de plomb.

Les analyses chimiques qualitatives du rutile, de l'anatase et de la brookite ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JSM-840A, équipé d'un détecteur EDS. Les analyses chimiques quantitatives de la titanite ont été effectuées à l'aide de la microsonde électronique CAMECA SX-50 de l'Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum (Allemagne), par Dr. H.-J. Bernhardt. Les standards internes utilisés étaient le pyrope (Al), l'andradite (Si, Ca, Fe), la topaze (F), la spessartine (Mn) et TiO_2 synthétique (Ti).

Les échantillons ont été photographiés à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM-5800, après avoir été métallisés à l'or. Les dessins des cristaux ont été réalisés avec le programme SHAPE (Dowty, 1994).

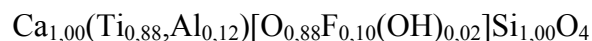
4. Descriptions minéralogiques

4.1. La titanite

La titanite de Bertrix se présente en cristaux cassants, de couleur brun caramel à grisâtre, dont la longueur peut atteindre 2,5 cm. Elle a été trouvée en association intime avec la brookite, l'anatase et le rutile, qui constituent probablement ses produits d'altération. La morphologie de la titanite de Bertrix, établie à partir de mesures au goniomètre, se caractérise par la combinaison des formes $\{111\}$ et $\{33\bar{1}\}$ bien développées, alors que les facettes $\{001\}$ et $\{12\bar{1}\}$ sont un peu moins développées (Figure 1). Cette morphologie diffère de celle de la titanite de Bastogne qui présente les formes $\{001\}$, $\{102\}$, $\{\bar{1}12\}$, $\{111\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$ (Hatert *et al.*, 1996) et est aplatie selon (001), alors que la titanite de Bertrix est plutôt aplatie selon (100).

Les paramètres cristallographiques de la maille monoclinique ($P2_1/a$) ont été calculés à partir du diffractogramme de poudres : $a = 7,059(2)$ Å, $b = 8,685(2)$ Å, $c = 6,545(2)$ Å, $\beta = 113,94(2)^\circ$, $V = 366,7(1)$ Å³. Ces valeurs sont très proches des paramètres cristallographiques de la titanite de Bastogne (Hatert *et al.*, 1996).

Des analyses chimiques à la microsonde électronique ont été réalisées sur la titanite de Bertrix (Tableau 1). La teneur en (OH)⁻ a été calculée grâce à la relation suivante : (OH)⁻ = (Al³⁺, Fe³⁺) - F⁻ (Frantz & Spear, 1985), écrite sur base du mécanisme de substitution $Ti^{4+} + O^{2-} \rightarrow (Al^{3+}, Fe^{3+}) + (OH^-, F^-)$, souvent observé (Higgins & Ribbe, 1976). Le fer, présent en faible quantité, est considéré comme étant à l'état ferrique (Holenyi & Annersten, 1987). Les analyses chimiques fournissent finalement la composition :



avec en plus des traces de Fe³⁺ (0,14 % poids Fe₂O₃) et de Mn²⁺ (0,07 % poids MnO). On remarque la teneur un peu moins importante en Al et en (OH, F)⁻ de la titanite de Bertrix, par rapport à celle de Bastogne.

Le rayon ionique de ^[6]Al³⁺ (0,535 Å ; Shannon, 1976) étant inférieur à celui de ^[6]Ti⁴⁺ (0,605 Å ; Shannon, 1976), le remplacement de Ti⁴⁺ par Al³⁺ entraîne un rétrécissement du site octaédrique, qui implique une diminution des paramètres cristallographiques (Černý & Riva Di Sanseverino, 1972; Higgins & Ribbe, 1976). Le graphique montrant la variation du volume de la maille en fonction de la proportion d'aluminium sur le site octaédrique a été réalisé par Oberti *et al.* (1991). La position de notre mesure sur cette droite de régression confirme un très bon accord entre les données cristallographiques et chimiques (Figure 2).

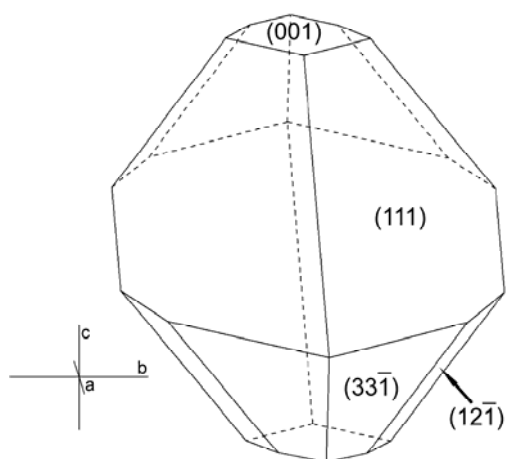


Figure 1. Morphologie de la titanite de Bertrix.

Tableau 1.- Analyse chimique à la microsonde électronique de la titanite de Bertrix.

| | Pourcentages en poids ^[a] | Nombre de cations ^[b] |
|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| SiO ₂ | 30,56 | 1,001 |
| Al ₂ O ₃ | 2,97 | 0,115 |
| TiO ₂ | 35,60 | 0,876 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,14 | 0,003 |
| MnO | 0,07 | 0,002 |
| CaO | 28,59 | 1,003 |
| F | 0,92 | 0,095 |
| OH ^[c] | 0,20 | 0,023 |
| O=F | - 0,39 | |
| Total | 98,66 | |

[a] Pourcentages en poids. Moyenne de 59 analyses.

Analyste : H.-J. Bernhardt, Ruhr-Universität Bochum, Allemagne.

[b] Nombre de cations calculés sur base de 3 cations par unité formulaire.

[c] Teneur calculée grâce à l'équation $(OH)^- = (Al^{3+} + Fe^{3+}) - F^-$ (Frantz & Spear, 1985)

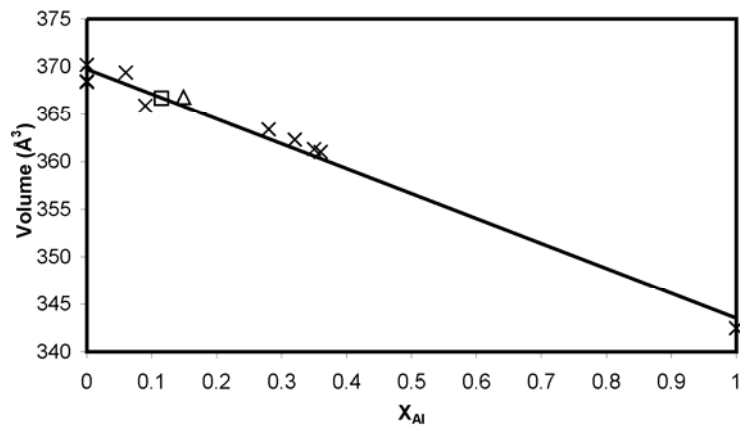


Figure 2. Variation du volume de la maille en fonction du contenu en Al dans les titanites naturelles. La corrélation a été établie par Oberti *et al.* (1991) (croix), et les titanites de Bastogne (triangle) et de Bertrix (carré) sont également positionnées.

4.2. Le rutile

Le rutile forme des enduits centimétriques de couleur jaune doré, constitués de nombreuses aiguilles dont la longueur atteint 150 μm . La macle en genoux $\{101\}$ est fréquente (Figure 3),



Figure 3. Aiguilles de rutile, Bertrix. On peut distinguer par endroits les macles en « genoux » caractéristiques (Photographie au microscope électronique à balayage, électrons secondaires).

conférant aux agrégats l'aspect caractéristique de la variété « sagénite ». L'analyse du film, obtenu par diffraction des rayons X en caméra de Debye-Scherrer, confirme l'identification du rutile. Une analyse chimique qualitative (EDS) a montré la présence de fer en quantités non négligeables, ce qui n'est pas étonnant car Fe^{2+} , Fe^{3+} , Nb et Ta peuvent se substituer facilement au titane dans la structure du rutile (Gribble, 1988).

4.3. L'anatase

En Belgique, l'anatase a été trouvée pour la première fois à Nil-St-Vincent, à la fin du XIX^{ème} siècle, par de Koninck (1878). Par la suite, ce minéral a été décrit dans d'autres localités comme Blanmont, Court-St-Etienne, Fodiaux, Grand-Manil, Opprebais (Hatert *et al.*, 2002) et Bastogne (Hatert *et al.*, 1996).

À Bertrix, l'anatase forme de petits quadroctaèdres orange foncé pouvant atteindre 500 μm de longueur (Figure 4). Des mesures goniométriques ont permis d'identifier le quadroctaèdre direct $\{101\}$, parfois associé à la base $\{001\}$ et à un second quadroctaèdre dont la notation pourrait être $\{105\}$ (Figures 4 et 5). L'identification de l'anatase a été confirmée par diffraction des rayons X, ainsi que par une analyse chimique qualitative (EDS) qui confirme Ti comme élément dominant.

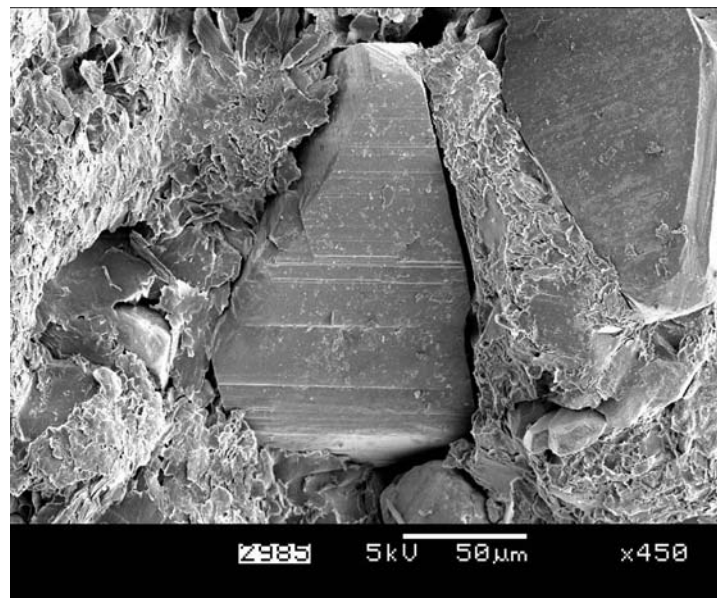


Figure 4. Quadroctaèdre direct $\{101\}$ d'anatase, Bertrix. On peut distinguer, sur le sommet du cristal, les facettes $\{001\}$ et (?) $\{105\}$ (Photographie au microscope électronique à balayage, électrons secondaires).

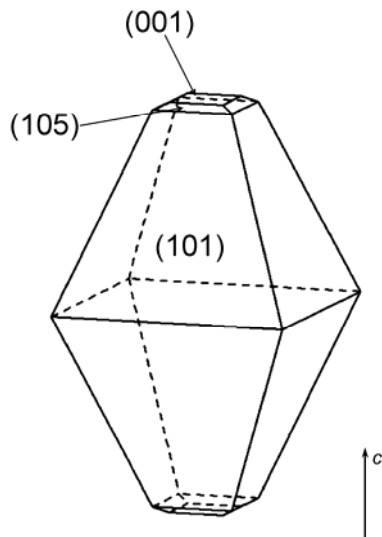


Figure 5. Morphologie de l'anatase de Bertrix.

4.4. La brookite

La brookite n'est connue en Belgique qu'à Nil-St-Vincent, Court-St-Etienne et Quenast (Hatert *et al.*, 2002) ; le minéral de Bertrix constitue par conséquent la quatrième occurrence de brookite pour notre pays. La brookite se présente en petits cristaux orange aplatis, atteignant 200 μm de longueur. Aucune mesure goniométrique n'a pu être réalisée vu

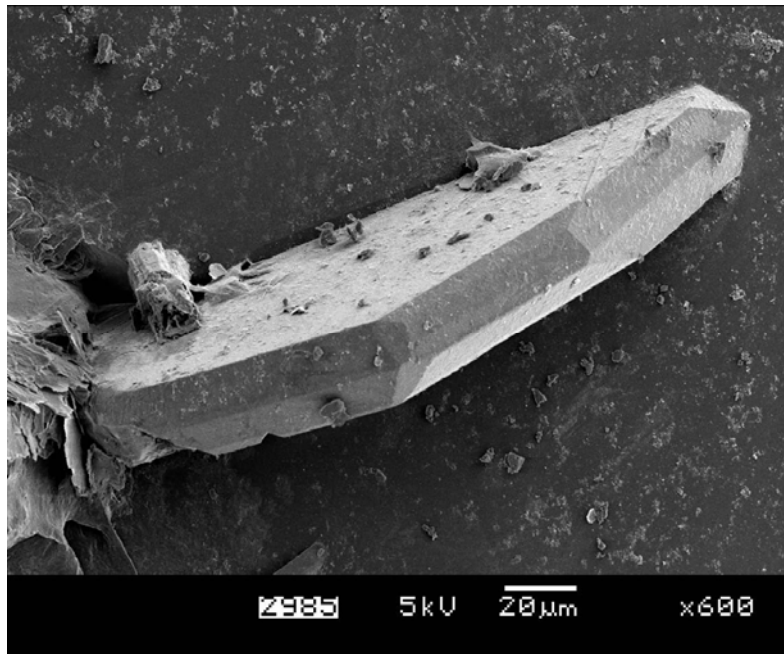


Figure 6. Tablette de brookite, Bertrix (Photographie au microscope électronique à balayage, électrons secondaires).

la petite taille des cristaux, mais l'examen des photographies au microscope électronique à balayage (Figure 6) permet de proposer la combinaison de formes $\{010\}$ $\{111\}$ $\{120\}$ $\{100\}$, avec en plus les facettes $\{231\}$ et $\{021\}$ moins développées (Figure 7). L'identification du minéral a été confirmée par diffraction des rayons X et par une analyse chimique qualitative (EDS), qui montre la présence de Ti associé à des traces de Fe.

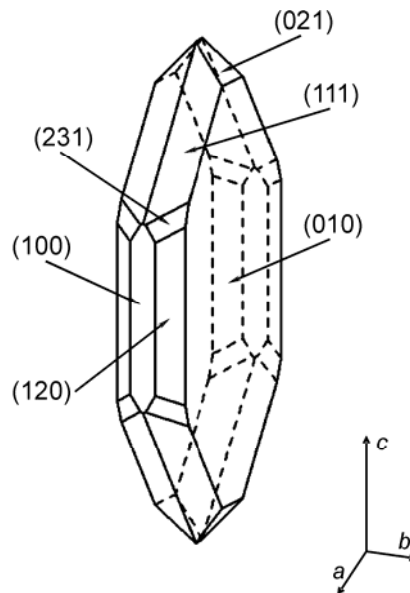


Figure 7. Morphologie de la brookite de Bertrix.

5. Conclusions

La minéralogie de la Carrière Houthoofdt-Collette est très différente de celle de la Carrière de la Flèche, localisée à 4 km au nord. Alors que la Carrière de la Flèche contient des zéolites (laumontite, stilbite-Ca, chabazite-Ca, natrolite), de la prehnite, de la pumpellyite-(Al) (Hatert, 1998 ; Hatert & Theye, 2005 ; Hatert *et al.*, 2007), de la calcio-ancylite-(Ce), de la bastnäsite-(Ce) et de la synchysite-(Ce) (Hatert, 2004), la Carrière Houthoofdt-Collette montre une minéralogie caractérisée par la présence de titanite et de ses produits d'altération. Ces associations sont toutefois semblables à celles de la Carrière des Roches à Bastogne, qui est située à plus de 30 km E-NE. Cette similitude pourrait être liée aux contextes géochimiques comparables des carrières Houthoofdt-Collette et des Roches, creusées dans des roches du Praguien inférieur, alors que la Carrière de la Flèche est creusée dans les roches du Lochkovien supérieur.

Remerciements

Nous tenons à remercier vivement A.-M. Fransolet et deux lecteurs anonymes pour avoir relu et critiqué la première version de ce manuscrit, M. Blondieau pour avoir fourni les échantillons et H.-J. Bernhardt (Bochum, Allemagne) pour avoir réalisé les analyses chimiques à la microsonde électronique.

Références

- Beugnies A. (1986): Le métamorphisme de l'aire anticlinale de l'Ardenne. *Hercynia*, **II**, 1, 17-33.
- Billiet V. et Vandendriessche A. (1937): Grenats de la région de Bastogne-Libramont. *Bulletin de la Société belge de Géologie*, **47**, 222-244.
- Burnham C. W. (1991): LCLSQ version 8.4, least-squares refinement of crystallographic lattice parameters. *Department of Earth & Planetary Sciences, Harvard University*, 24 p.
- Bultynck P. and Dejonghe L. (2001): Devonian lithostratigraphic units (Belgium). *Geologica Belgica*, **4 (1-2)**, 39-69.
- Černý P. and Riva Di Sanseverino L. (1972): Comments on crystal chemistry of titanite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 97-103.
- Corin F. (1965): Atlas des roches éruptives de Belgique. *Mém. Serv. géol. Belgique*, 148 p.
- de Bethune S. (1977): Les minéraux de la zone métamorphique de Libramont. *Prof. Paper Serv. Géol. Belgique*, 42 p.
- de Bethune S. (1981): Les épidotites de Libramont. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **104**, 75-89.
- de Koninck L. L. (1878): Sur l'octaédrite de Nil-St-Vincent. *Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 2ème série*, **46**, 245.
- Dowty E. (1994): Shape for Windows, version 5.0. A computer program for displaying crystal morphology. Shape Software, Kingsport, TN.
- Frantz G. and Spear F. S. (1985): Aluminous titanite (sphene) from the eclogite zone, South-Central Tauern Window, Austria. *Chemical Geology*, **50**, 33-46.
- Gribble C. D. (1988): Rutley's elements of mineralogy. *Unwin Hyman, London*, 482 p.
- Hatert F., Fransolet A.-M. et Houssa M. (1996): La titanite de Bastogne (Belgique) et les minéraux associés. *Bulletin de la société Royale des Sciences de Liège*, **65**, 387-397.
- Hatert F. (1998) : Données nouvelles sur la laumontite de la zone métamorphique de Libramont, Belgique. *Geologica Belgica*, **1**, 3-7.
- Hatert F., Deliens M., Fransolet A.-M. et Van Der Meersche E. (2002): Les minéraux de Belgique. 2ème édition. *Museum des Sciences naturelles, Bruxelles*, 304 p.
- Hatert, F. (2004) : Les carbonates de terres rares de Bertrix, Belgique. *Bulletin de la Société royale des Sciences de Liège*, **73(1)**, 27-34.

- Hatert F. and Theye T. (2005): Zeolites, prehnite, and pumpellyite from Bertrix, Belgium. *Geologica Belgica*, **8(1-2)**, 33-42.
- Hatert F., Pasero M., Perchiazzi, N., and Theye T. (2007): Pumpellyite-(Al), a new mineral from Bertrix, Belgian Ardennes. *European Journal of Mineralogy*, **19**, 247-253.
- Higgins J. B. and Ribbe P. H. (1976): The crystal chemistry and space groups of natural and synthetic titanites. *American Mineralogist*, **61**, 878-888.
- Holenyi K. and Annersten H. (1987): Iron in titanite : a Mössbauer-spectroscopy study. *Canadian Mineralogist*, **25**, 429-433.
- Jongmans D. et Cosgrove J. W. (1993): Observations structurales dans la région de Bastogne. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **116**, 129-136.
- Lambert A. et Belliere J. (1976): Caractères structuraux de l'Eodévonien aux environs de Bastogne. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **99**, 83-297.
- Neutkens H. (2005): Bertrix: Roter Anatas aus den Belgischen Ardennen. *Bemerkenswerte Eigenfunde in Lapis*, **10**, 43-44.
- Oberti R., Smith D. C., Rossi G., and Caucia F. (1991): The crystal-chemistry of high-aluminium titanites. *European Journal of Mineralogy*, **3**, 777-792.
- Schreyer W. and Abraham K. (1978): Prehnite/chlorite and actinolite/epidote bearing mineral assemblages in the metamorphic igneous rocks of la Helle and Challes, Venn-Stavelot-Massif, Belgium. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **101**, 227-241.
- Shannon R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **A32**, 751-767.
- Theye T. et Fransolet A.-M. (1993): Amphibolitfazielle Metamorphite im Rhenohertzynikum der Ardenne. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. Z. Eur. J. Mineral.*, **5**, 255.