

SUR LES CONSTITUANTS PHOSPHATÉS DES MINÉRAIS DE FER OOLITHIQUES DE FRANCE

S. CAILLÈRE AND F. KRAUT

Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris and Laboratoire de Pétrographie de l'École Nationale Supérieure des Mines, Paris

ABSTRACT

Les minerais de fer oolithiques sont constitués en grande partie par des minéraux cristallisés, reconnaissables au microscope en lumière transmise ou en lumière réfléchie. Leur identification est aisée lorsqu'ils sont assez largement développés. Ce n'est pas le cas des minéraux phosphatés qui sont relativement rares et se présentent en général en petits cristaux.

Il a été néanmoins possible de déterminer dans de nombreux minerais le minéral responsable de la teneur en phosphore, il s'agit toujours de phosphates de calcium.

En France, les minerais de fer oolithiques constituent trois dépôts importants, ceux de Lorraine, de Normandie et de l'Anjou.

Le premier est d'âge secondaire (aalénien); les autres, d'âge primaire, appartiennent au silurien à l'exception du gisement de Diélette qui est dévonien.

En Lorraine et en Normandie, les constituants essentiels du minerai sont des hydroxydes et des oxydes de fer, des carbonates et des silicates. En Anjou les couches minéralisées sont siliceuses et peu carbonatées. Tous ces minerais renferment des quantités variables de phosphore qui dépassent rarement 1%.

Malgré son importance quantitative faible, le phosphore dans les minerais de fer pose un problème en raison de son influence sur les procédés sidérurgiques.

LES CONSTITUANTS PHOSPHATÉS DES MINÉRAIS DE LORRAINE

Le minerai contient 0,40 à 1% de phosphore, et l'expérience montre que le rapport P/Fe, assez constant, est égal à environ 2%.

D'après L. Cayeux (1902, 1922), les constituants phosphatés peuvent être visibles dans les débris osseux et dans des concrétions microscopiques ou invisibles, et dans ce cas le phosphore est combiné au fer.

En 1939, J. Bichelonne et P. Angot (1939) confirment les observations de L. Cayeux, sans préciser davantage sous quelle forme minéralogique se présente le phosphore visible.

Nous avons repris l'étude des concrétions et des organismes phosphatés et recherché, en outre, des minéraux bien cristallisés renfermant cet élément.

Concrétions. Les concrétions phosphatées se présentent, en lames minces, comme des masses jaunes ou incolores ayant un aspect colloforme et une texture concentrique. Elles sont partiellement ou entièrement anisotropes et polarisent dans le gris du premier ordre. Leurs indices de réfraction sont supérieurs à 1,60. Des essais microchimiques ont montré qu'elles sont formées par le phosphore et le calcium.

Phosphates cristallisés. Dans la couche grise de Moulaine, on trouve des échantillons riches en phosphore. On a dosé dans un spécimen 5% de P₂O₅ et 12,7% de CaO. L'examen microscopique de ce minerai s'est révélé particulièrement intéressant. On y voit, dans les espaces interoolithiques, des plages de "chlorites" qui renferment des cristaux hexagonaux bien développés.

En lumière naturelle le minéral est incolore, son indice moyen est d'environ 1,62. Entre nicols croisés, on constate que sa biréfringence dépasse légèrement celle de l'apatite. Les sections hexagonales se divisent en 6 secteurs dont chacun est biaxe négatif, avec, un angle 2V de l'ordre de 30°.

Les propriétés optiques de ce phosphate et ses caractères morphologiques correspondent à ceux de la francolite, carbonatofluoapatite de formule Ca₅(F(PO₄,CO₃OH)₃) (3) (4).

Au puits de Martinvaux le minerai vert renferme 1,3% de P₂O₅. En lames minces on observe dans les espaces interoolithiques des agrégats sphérolitiques dont les fibres polarisent dans le gris du premier ordre. Elles ont un allongement négatif et une extinction droite. Par endroits on remarque des sections transversales montrant des contours hexagonaux. Il s'agit d'un phosphate de calcium cristallisé probable-

ment de la staffélite, faciès fibreux de francolite, ou de la dahllite (apatite hydroxylée) $\text{Ca}^5(\text{OH}(\text{PO}^4)^3)$.

Des agrégats semblables ont été observés dans plusieurs minerais de la région.

Organismes phosphatés. Le minerai lorrain renferme d'innombrables fragments de fossiles. En lumière naturelle ils sont pour la plupart, jaunes et entre nicols croisés ils polarisent dans des teintes grises et s'éteignent parallèlement à l'allongement.

Nous allons insister sur un cas exceptionnel qui a permis d'étudier en détail non seulement les propriétés optiques, mais aussi la composition chimique d'un de ces os fossiles.

Un fragment d'os de plésiosaure, d'environ 20 cm de longueur a été trouvé dans la mine de Moulaine. Il se présente comme une masse poreuse entourée d'une croûte jaune rougeâtre.

L'examen microscopique montre que la carapace externe est constituée par des fibres faiblement biréfringentes à extinction droite et à allongement négatif. En se rapprochant de la zone centrale on voit des perforations de plus en plus nombreuses. Autour de ces cavités les fibres sont enroulées en anneaux concentriques, tandis que dans leurs interstices elles forment des agrégats rectilignes d'un jaune plus intense et plus biréfringents. Le signe d'allongement de ces fibres est positif. Les cavités sont remplies par des oxydes et des sulfures de fer.

A. Lacroix a signalé, dans les quercyites de Mouillac, deux variétés de dahllite ayant la même composition chimique et des propriétés optiques différentes.

Nous avons comparé les échantillons de A. Lacroix avec l'organisme de Moulaine et nous avons trouvé, entre eux, une grande analogie morphologique et optique. L'analyse chimique de la carapace donne les résultats suivants:

P^2O^5	31,90
CaO	49,50
Al^2O^3	0,30
Fe^2O^3	2,80
TiO^2	0,10
MgO	0,20
$\text{H}^2\text{O}-$	1,70
+	1,70
CO^2	9
SO^3	1,75
F	0,30
	—
	99,25

Les proportions moléculaires des principaux constituants P^2O^5 , CaO et CO^2 sont les suivantes:

3	11,6	2,6
---	------	-----

En déduisant la quantité de CaO nécessaire pour saturer le CO^2 , il reste:

P^2O^5	CaO
3	8,94

ce qui donne pour CaO/ P^2O^5 un rapport voisin de 3.

On peut conclure, d'après les résultats de l'analyse chimique, que l'on a affaire à une carbonatoapatite qui contient une certaine quantité d'eau dans son réseau.

Le diagramme de rayons X, fait avec ce fragment d'os, est identique à celui de la dahllite de Mouillac (Geiger, 1950).

Nous pensons que certains débris d'organismes ayant le faciès fibreux de l'os de Moulaine sont également formés de dahllite. Dans une lame mince du minerai de la couche grise d'Ottange, nous avons observé des dents de poissons. L'une d'elles a été étudiée à l'aide de la sonde de Castaing, qui a bien confirmé que l'on est en présence d'un phosphate de calcium.

En dehors du phosphate visible le minerai lorrain renferme, comme le pensaient les anciens auteurs, du phosphate dispersé submicroscopique. En effet les teneurs en P^2O^5 que font apparaître les analyses ne sont pas toujours justifiées par la quantité visible de phosphate.

Par exemple dans la couche grise d'Ottange, les oolithes silicatées et ferrugineuses sont presque opaques en lame mince, cependant un certain nombre d'entre elles comportent des anneaux concentriques relativement transparents. Dans ces "zones claires" la sonde de Castaing met en évidence le phosphore et le calcium. Il semble, par conséquent, que le phosphate invisible au microscope est lié au calcium plutôt qu'au fer.

En résumé, dans le minerai lorrain le phosphore se trouve toujours à l'état de phosphate de calcium, le plus souvent dans les organismes, assez rarement sous forme bien cristallisée, et en partie à l'état d'inclusions submicroscopiques.

LES CONSTITUANTS PHOSPHATÉS DES MINERAIS DE NORMANDIE

Le problème des phosphates est beaucoup moins ardu dans les minerais de Normandie que dans ceux de Lorraine (Courty, 1961).

Effectivement on observe souvent des cristaux bien développés dont les propriétés optiques sont celles de l'apatite. Par exemple dans certains minerais de May-sur-Orne, les espaces interoolithiques sont occupés par l'apatite.

Nous avons analysé dix échantillons provenant de ce gisement. En saturant le phosphore avec du calcium dans le rapport moléculaire $\frac{1}{3}$ on obtient pour l'apatite les valeurs suivantes:

APATITE DANS MINERAL DE MAY SUR ORNE

	P ² O ⁵	Apatite
I	0,16	0,30
II	0,27	0,67
III	0,34	0,67
IV	0,34	0,67
V	0,34	0,67
VI	1	2,35
VII	1,05	2,35
VIII	2,60	6
IX	4	9,45
X	6,35	13,50

Les cinq premiers échantillons représentent le minerai moyen, qui renferme moins de 1% de phosphate. Les autres ont été choisis en raison de leur forte teneur en apatite observée au microscope.

L'un d'entre eux, le N°X, a été étudié à la sonde de Castaing. On a pu vérifier ainsi que les cristaux repérés en lame mince sont bien du phosphate de calcium.

Ajoutons que l'exploration à la sonde a montré que le phosphore est localisé uniquement dans le ciment et fait défaut dans les oolithes.¹

Le minerai de Soumont renferme aussi, localement, de l'apatite en quantité non négligeable. La sonde de Castaing montre à nouveau que le phosphore est concentré dans le ciment associé au calcium. On ne trouve ni l'un ni l'autre de ces éléments dans les oolithes. Par contre à St-Rémy et à la Ferrière-aux-Etangs l'apatite constitue le noyau de quelques oolithes.

A Diélette nous avons observé des agrégats d'apatite dans plusieurs couches minéralisées, en particulier dans la couche N° 2. En général, le phosphate forme des amas allongés ou des lentilles parallèles à la stratification du minerai.

¹ M. Courty (1961) a signalé la présence de phosphate de calcium dans les oolithes de certains minerais de May-sur-Orne.

LES CONSTITUANTS PHOSPHATÉS DES MINERAIS DE L'ANJOU

C'est principalement dans des échantillons provenant de Chazé Henry et d'Ombrée que nous avons observé de beaux exemples de phosphate cristallisé. L'apatite accompagne parfois la magnétite. Dans le minerai d'Ombrée on trouve des veinules microscopiques remplies par la calcite et l'apatite. Ce dernier minéral a été identifié par ses propriétés optiques et par son diagramme de rayons X. Des plages de phosphate prélevées dans la lame mince ont donné un diagramme de Debye et Scherrer caractéristique de la fluoapatite. Le même échantillon a été étudié à la sonde de Castaing, qui a mis en évidence le phosphore et le calcium dans tous les agrégats reconnus comme apatite par leurs propriétés optiques. On a également constaté qu'aucune plage ferrugineuse ne renferme de phosphore. L'analyse chimique a montré que ce minerai renferme 5,5% de P²O⁵ et 6,5% de CaO, ce qui correspond exactement au rapport moléculaire 1:3 de l'apatite.

Le minerai de Segré, qui a la même composition minéralogique que ceux de Chazé Henry et d'Ombrée, renferme par endroits des quantités notables d'apatite. Les cristaux hexagonaux de ce minéral y sont souvent très bien développés.

Dans deux échantillons analysés on a trouvé les valeurs suivantes: dans la couche A 3,65% d'apatite; dans la couche B 3,3%.

En conclusion, cette étude montre que dans les minerais étudiés le phosphore se trouve toujours à l'état de phosphate de calcium de type apatite, et nous avons vu qu'il peut revêtir des formes très variées.

Dans les minerais primaires le phosphore est souvent contenu dans des cristaux visibles que l'on a pu identifier à une fluoapatite. Dans les minerais secondaires ce sont des variétés carbonatées d'apatite qui ont été reconnues: la francolite et la dahllite, cette dernière le plus souvent dans des débris d'organismes.

Enfin il est probable qu'une partie du phosphate de calcium se trouve dans ces minerais à l'état d'inclusions submicroscopiques.

BIBLIOGRAPHIE

BICHELONNE, J. ET P. ANGOT (1939) *Le Bassin Ferrifère de Lorraine*. Berger-Levrault, Nancy-Strasbourg.
 CAILLÈRE, S. ET F. KRAUT (1954) *Les Gisements de fer du Bassin Lorrain*. Edition du Muséum, Paris.
 CAYEUX, L. (1902, 1922) *Les Minerais de Fer Oolithiques de France. Fasc. I et II*. Imprimerie Nationale, Paris.

COURTY, G. (1961) *C. R. Acad. Sci.* 252, 1486-1488.
 GEIGER, TH. (1950) *Bull. Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* 30, 161-181.
 MCCONNELL, DUNCAN (1952) *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst.* 75, 428-445.

DISCUSSION

W. WIMMENAUER (Freiburg, Germany): Est-ce-que les apatites bien cristallisées sont une repartition plus générale ou sont-ils liées aux zones de diagénèse plus avancée?

AUTHORS REPLY: Les apatites bien cristallisées sont assez fréquentes.

Les minerais où on les rencontre renferment aussi du phosphore à l'état dispersé, si bien qu'il n'existe pas de relation apparente entre la diagénèse et l'état plus ou moins cristallin des substances phosphatées.