

Données cristallographiques sur la koninckite

PAR R. VAN TASSEL,

Institut royal des sciences naturelles de Belgique.

Résumé. Du matériel type de la koninckite de Richelle, Belgique, est soumis à un examen radiocristallographique, tant par la méthode Debye-Scherrer que par celle du monocristal. Le minéral se révèle de symétrie quadratique avec $a = 11,95 \pm 0,05 \text{ \AA}$ et $c = 14,52 \pm 0,08 \text{ \AA}$. Le radiogramme de poudre est indexé sur cette base.

Abstract. Type material of koninckite from Richelle, Belgium, was examined by X-ray powder and single-crystal methods. The symmetry is tetragonal with $a = 11.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$ and $c = 14.52 \pm 0.08 \text{ \AA}$. An indexed powder diagram is given.

Le phosphate de fer, la koninckite, se présente sous forme de petits globules fibroradiés d'environ 0,5 mm de diamètre (1) sur un phosphate de fer amorphe, la richellite, à Richelle, près de Visé, en Belgique. Le minéral n'a fait l'objet d'études qu'en 1884, 1897, 1921 et 1934. Il est à considérer comme fort rare, ne paraît être signalé d'aucune autre localité et est inaccessible sur le terrain depuis longtemps. Toute étude doit actuellement se porter sur les quelques échantillons éparpillés dans les collections.

La koninckite (2) fut décrite en 1884 par G. Cesàro qui considéra le minéral comme un phosphate neutre avec la composition $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, où l'aluminium remplace partiellement le fer. Au sujet de l'interprétation de l'analyse chimique il y a lieu de préciser que l'eau y fut assimilée à la perte au feu, tandis que l'aluminium ne fut calculé que par différence (écart de 100 %, le calcium s'étant révélé absent). Il est hautement souhaitable qu'une nouvelle analyse soit entreprise par des micro-méthodes modernes, ce qui fut toutefois impossible pour le présent auteur.

G. Cesàro précisa diverses propriétés physiques (entre autres le poids spécifique : 2,3 (1)) et chimiques. D'après l'examen au microscope il admit, en 1884, la symétrie monoclinique, toutefois sans base pertinente, mais en 1897 il compléta ses observations optiques et conclut au système orthorhombique (2). Il indiqua en outre $n_g - n_p = 0,012$ et $n_m - n_p = 0,002$ comme chiffres approximatifs.

E. S. Larsen s'efforça en 1921, et avec la collaboration de H. Berman en 1934, de préciser les indices de réfraction, mais il eut manifestement recours à des substances de nature différente. D'une part, en 1921, il classa la koninckite parmi les minéraux isotropes avec $n = 1,58 \pm$ à $1,65 \pm$. D'autre part, en 1934, il observa sur une substance isotrope : $n = 1,65 \pm$, et sur une autre anisotrope de « unknown optical character » : $\alpha 1,645$, $\beta 1,65$ et $\gamma 1,656$. La biréfringence 0,011 observée correspond très bien avec celle de 0,012 précisée par G. Cesàro.

À la connaissance de l'auteur toute étude sur la koninckite s'arrête là (3) et l'on souscrit volon-

(1) H. Buttgenbach (1947) signale des globules ou demi-sphères ayant au plus 5 mm de diamètre, mais cette dimension doit être erronée en tenant compte de la description originale et des échantillons examinés.

(2) Dédiée au paléontologue belge Laurent de Koninck (1809-1887), professeur à l'Université de Liège, qui acquit une grande notoriété par ses études sur la faune du calcaire carbonifère de Belgique.

(1) Quelques auteurs (E. S. Larsen, 1921 et 1934, A. Schüller, 1954) indiquent 2-3, ce qui paraît une erreur pour 2, 3 (G. Cesàro, 1884).

(2) H. Buttgenbach (1947) ne signale pas cette rectification.

(3) A. A. Beus a signalé en 1950 un phosphate ferrique manganésifère (2,7 % Mn_2O_3), appelé mangankoninckite, mais ce n'est que l'analyse chimique qui a suggéré la parenté avec la koninckite.

tiers à la remarque formulée en 1951 par C. Palache, H. Berman et C. Frondel, dans la 7^e édition de *Dana's System of Mineralogy*, que la koninckite « needs further study » et la constatation de « data lacking » faite au sujet du minéral, en 1958, par J. Fisher dans sa classification de phosphates.

Afin de contribuer à combler cette lacune, la présente étude a été entreprise lors de l'examen de plusieurs phosphates secondaires trouvés en Belgique. Le matériel examiné provient des collections de l'Institut royal des sciences naturelles de Belgique et des universités de Liège et de Louvain. Plusieurs de ces spécimens sont encore accompagnés d'une note et d'indications sur l'échantillon faites de la main de G. Cesàro même. La preuve indispensable est ainsi fournie que la présente étude est bien entreprise sur du matériel authentique identifié comme koninckite lors de la description originale.

Les globules examinés ont effectivement un diamètre de 0,2 à 0,8 mm. Ils sont jaunâtres ou, plus rarement, blanchâtres. La pigmentation n'est que superficielle et est due à une fine pellicule de richellite comme le signala d'ailleurs G. Cesàro en 1884. Débarrassé de ce film, le globule écrasé donne une poudre bien blanche. La surface de certains globules montre, en lumière réfléchie, de nombreux reflets qui sont dus

à de minuscules faces terminales, à section carrée ou rectangulaire, des cristaux fibroradiés.

Le minéral se révèle bien cristallisé ; il est anisotrope à faible biréfringence. Le microscope montre que l'épaisseur des « fibres » individualisées peut être de 20 à 40 μ . L'extinction est droite et les indices de réfraction observés sont $n_g = 1,660$ et $n_p = 1,648$, conformément à la réfraction et la biréfringence signalée par G. Cesàro et E. S. Larsen. L'orientation optique négative des fibres est aussi confirmée, mais il n'a pas été possible, même à la platine de Fédoroff, de conclure au caractère biaxe.

Le poids spécifique a été vérifié, au binoculaire, en observant le comportement de petits fragments, en présence de substances témoins, dans des gouttes de mélanges soigneusement contrôlés de dibromure d'éthylène et tétrabromure d'acétylène. La valeur observée de 2,40 \pm 0,03 est légèrement supérieure à celle de 2,3 déterminée par G. Cesàro (1884).

Un fragment (0,16 mm \times 0,04 mm) de koninckite, obtenu par écrasement d'un globule fibroradié, a été soumis à la diffraction des rayons X par la méthode du cristal tournant. Le grand axe du bâtonnet, parallèle à l'allongement des cristaux, est choisi comme axe de rotation. Un premier diagramme (diamètre de la chambre : 5,7 cm ; radiation $\text{CuK}\alpha$) donne $c = 14,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

TABLEAU I.

Diagramme Debye-Scherrer de la koninckite.

$d_{obs.}$	l	$d_{calc.}$	h k l	$d_{obs.}$	l	$d_{calc.}$	h k l
8,42 \AA	100	8,45 \AA	1 1 0	2,215 \AA	2	2,219 \AA	5 2 0
5,99	8	5,98	2 0 0	2,151	1	2,152	4 2 4
5,50	2	5,51	1 1 2	2,095	1	2,090	4 4 1
5,01	1	5,01	2 1 1	2,050	2	2,050	5 3 0
4,48	4	4,49	1 0 3	1,965	2	1,964	6 1 0
4,30	1	4,30	2 1 2	1,918	1	1,921	6 0 2
3,85	10	3,84	3 0 1	1,842	1	1,842	6 0 3
3,77	28	3,78	3 1 0	1,798	1	1,794	4 2 6
3,64	4	3,66	3 1 1	1,762	2	1,760	6 2 3
3,33	2	3,34	1 1 4	1,740	1	1,741	5 4 3
3,19	2	3,18	2 2 3	1,705	1	1,707	7 0 0
2,98	18	2,99	4 0 0	1,672	1	1,672	6 3 3
2,83	9	2,82	3 3 0	1,640	2	1,641	7 2 0
2,747	1	2,735	3 2 3	1,600	1	1,601	7 2 2
2,614	1	2,626	3 3 2	1,566	1	1,568	6 4 3
2,564	2	2,552	2 1 5	1,528	2	1,530	6 5 0
2,489	2	2,487	4 1 3	1,473	2	1,474	8 1 1
2,343	2	2,340	4 2 3	1,412	1	1,410	6 5 4
2,260	1	2,270	5 0 2	1,200	1	1,291	0 2 1

Les deux diagrammes de Weissenberg, enregistrés pour le plan équatorial et le premier niveau, indiquent une symétrie quadratique et donnent $a = b = 12,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

Le radiogramme de poudre consigné dans le tableau I, obtenu par la méthode de Straumanis dans une chambre de 114,8 mm de diamètre et par diffractométrie directe ($1^\circ 2\theta = 1'$) au moyen du goniomètre, avec la radiation filtrée du cuivre, peut être indexé sur la base d'une symétrie quadratique. Il en résulte les paramètres plus précis : $a = 11,95 \pm 0,05 \text{ \AA}$ et $c = 14,52 \pm 0,08 \text{ \AA}$.

Le volume de la maille étant $2073 \pm 25 \text{ \AA}^3$, la masse contenue dans cette maille est environ 3014 ± 40 sur la base du poids spécifique de 2,40. Cette valeur ne s'accorde pas facilement, d'une façon satisfaisante, avec le poids moléculaire de 204,8 pour $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou de 200 pour $(\text{Fe}_{0,83} \text{Al}_{0,17}) \text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ d'après l'analyse de

1884. Il y a lieu de signaler, d'autre part, que le radiogramme de la koninckite n'est pas comparable à celui obtenu par D. M. Hausen (1960) pour la métaschröderite, $\text{Al (V,P) O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de composition analogue à celle donnée par G. Cesàro pour la koninckite. Il est bien possible que la composition de la koninckite ne soit pas aussi simple que ne le suggère l'analyse originale.

Des remerciements sont dus aux Professeurs J. Mélon et J. Moreau pour la permission d'examiner le matériel de la collection minéralogique de l'Université resp. de Liège et de Louvain. L'enregistrement des diagrammes Weissenberg n'a été possible que grâce à la collaboration de M^{me} Piret-Meunier, au Laboratoire de cristallographie du Professeur M. Van Meerssche, de l'Université de Louvain.

Manuscrit reçu le 11 mars 1968.

BIBLIOGRAPHIE.

- BEUS, A. A. (1950). — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 73, 1267-1269.
- BUTGENBACH, H. (1947) in *Les Minéraux de Belgique et du Congo belge*, Liège.
- CESÀRO, G. (1884). — *Ann. Soc. géol. Belg. Mém.*, 11, 247-257.
- CESÀRO, G. (1897). — *Mém. Acad. r. Sci. Belg.*, 53, 20.
- FISHER, J. (1958). — *Amer. Mineralogist.*, 43, 181-207.
- HAUSEN, D. M. (1962). — *Amer. Mineralogist*, 62, 637-648.
- LARSEN, E. S. (1921). — *Geol. Surv. Bull. U. S. A.*, 679.
- LARSEN, E. S. et BERMAN, H. (1934). — *Geol. Surv. Bull. U. S. A.*, 848.
- PALACHE, C., BERMAN, H. et FRONDEL, C. (1951) in : *Dana's System of Mineralogy*, New York.