



**HAL**  
open science

# Cristallochimie et propriétés physiques des borates magnésiens des skarns de la province banatitique de Roumanie

Stephan Marincea

► **To cite this version:**

Stephan Marincea. Cristallochimie et propriétés physiques des borates magnésiens des skarns de la province banatitique de Roumanie. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998. Français. NNT : . tel-01027512

**HAL Id: tel-01027512**

**<https://theses.hal.science/tel-01027512>**

Submitted on 22 Jul 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
UNIVERSITE DE BUCAREST  
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**THESE**

**présentée par**

**Stefan MARINCEA**

**pour obtenir le titre de**

**DOCTEUR ES SCIENCES**

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE,  
DE L'UNIVERSITE DE BUCAREST  
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**Spécialités : Génie des procédés - Minéralogie**

**Cristallochimie et propriétés physiques des borates  
magnésiens des skarns de la province banatitique de  
Roumanie**

**soutenue à Saint-Etienne, le 15 juin 1998**

**COMPOSITION DU JURY :**

**Monsieur Michel SOUSTELLE ..... Président**

**MESSIEURS :**

|                                  |                           |
|----------------------------------|---------------------------|
| <b>Emil CONSTANTINESCU .....</b> | <b>Directeur de thèse</b> |
| <b>Bernard GUY .....</b>         | <b>Directeur de thèse</b> |
| <b>George UDUBASA .....</b>      | <b>Rapporteur</b>         |
| <b>Jean VERKAEREN .....</b>      | <b>Rapporteur</b>         |
| <b>Zdenek JOHAN .....</b>        | <b>Examineur</b>          |
| <b>Gratian CIOFLICA .....</b>    | <b>Examineur</b>          |
| <b>René-Pierre MENOT .....</b>   | <b>Examineur</b>          |
| <b>Essaïd BILAL .....</b>        | <b>Examineur</b>          |
| <b>Tudor BERZA .....</b>         | <b>Examineur</b>          |



*A ma fille, Cristina Maria.*

*«Lecteur inoccupé, tu me croiras bien, sans  
exiger de serment, si je te dis que je voudrais  
que ce livre, comme fils de mon intelligence, fût  
le plus beau, le plus élégant, et le plus spirituel  
qui se pût imaginer; mais hélas je n'ai pu  
contrevenir aux lois de la nature...»*

**Miguel de Cervantes Saavedra.**

**Don Quijote. Prologue.**

---



## ABSTRACT

The present study intends to obtain reliable data on magnesian borates from five skarn deposits in Romania: Baita Bihor, Pietroasa, Ocna de Fier, Masca-Baisoara and Cacova Ierii. These occurrences are typically related to metasomatic areas developed around calc-alkaline intrusive bodies of Late Cretaceous - Paleogene age, which are called by the collective term "banatites", firstly used by von Cotta (1864). The magnesian borates which were identified, namely the ludwigite, the kotoite, the szaibelyite, the suanite and the fluoborite are characteristic for a well-known geochemical association, the Mg-B-O±Fe one. Minerals from each occurrence were subject to minute analytical investigation including X-ray powder diffraction, infrared, thermal, electron microprobe and wet-chemical analyses. The thesis offers a good opportunity for a more fully crystallochemical and paragenetical characterization of the five mineral species and also for a desirable comparison with worldwide occurrences.

In all cases, the boron metasomatism affected a dolomite palaeosome. The boron-bearing parageneses are, for nearby similar chemical compositions of the whole-rock, identical. Two kinds of geochemical associations may be found: an iron-rich one at Ocna de Fier, Cacova Ierii, Masca-Baisoara and an iron-poor one at Baita Bihor and Pietroasa. In the first case, abundant ludwigite is characteristically associated with magnetite in forsterite-bearing skarns. In the second, ludwigite is scarce and kotoite, suanite and sometimes fluoborite are associated with spinel and more abundant humites (clinohumite, chondrodite, norbergite). Szaibelyite always alters the primary anhydrous borates (ludwigite, suanite, kotoite), and also the fluoborite. The same P-T history may be observed in all five occurrences. The borate crystallization took place at temperatures between 300°C and 650°C and at pressures between 0.6 and 3 kb. Some particularities of the borates in Romanian occurrences, resulted from this study, may be inferred:

- (1) - All species are remarkably homogenous from chemical and optical point of view.
- (2) - Ludwigite has a low vonsenite content in solid solution: up to 25.95 moles %, usually lower. The main substitution in M4 structural sites is Al for Fe<sup>3+</sup>: an aluminian ludwigite with up to 30.01 % (Mg,Fe)<sub>2</sub>Al(BO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub> in solid solution, was identified at Pietroasa.
- (3) - Some samples of ludwigite from Ocna de Fier and Masca-Baisoara, analyzed by Mössbauer spectrometry, show a superparamagnetic behavior.
- (4) - A strong effect of shape magnetic anisotropy may be pointed out for the ludwigite from the type-locality (Ocna de Fier). The maximum of susceptibility ( $12511.76 \cdot 10^6$  u.e.m.) was measured on a direction coincident with the fiber elongation.

(5) - A geochemical signature may be observed for each of the analyzed ludwigites. Ludwigite from Ocna de Fier is Sn-poor and remarkably rich in Sb, Th and U. The aluminian ludwigite from Pietroasa is also Ti-rich and the amounts of Sc, Nb, V and Zr are unusual. The manganese concentration is higher in ludwigite from Masca-Baisoara, which is richer in As, Sb and W as compared by ludwigite in the nearer occurrence, Cacova Ierii, which contains more Co and Zn. At last, ludwigite from Baita Bihor is peculiarly rich in Zn.

(6) - Two chemical factors, namely the ferruginity ( $f = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ ) and the aluminosity ( $a = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ ) influence the physical and crystallographic parameters of ludwigite. Direct correlations between the refraction indices, the density or the cell volume on the first hand and the ferruginity on the other hand may be established. On the contrary, the advance of the Al for  $\text{Fe}^{3+}$  substitution decreases the refraction indices, the density and the cell volume.

(7) - Ludwigite is thermally inert up to 1000°C.

(8) - The occurrence of fluoborite is restricted to boron and fluorine-rich mineral associations at Baita Bihor and the occurrence of suanite to iron-poor ones at Baita Bihor and Pietroasa.

(9) - Fluoborite from Baita Bihor is a fluorine-rich member of the series  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3 - \text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_3$ .

(10) - The principal substitute of magnesium in kotoite is  $\text{Fe}^{2+}$ ; an iron-rich kotoite was found at Cacova Ierii. The addition of iron increases the refraction indices and the density.

(11) - Szaibelyite, and particularly that in pseudomorphosis on ludwigite, shows an evident isomorphism with the iron hydroxy-pyroboration; the content in  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  generally exceeds the content in sussexite.

(12) - Szaibelyite usually contains small amounts of fluorine: up to 0.49 moles %  $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})\text{F}$  have been deduced on the basis of microprobe analyses. It is to be noted that the presence of two kinds of hydroxyl vibrators was pointed out by infrared absorption study: a strongly-bounded hydroxyl probably corresponds to the one in hydroxy-pyroboration group, while a weak hydrogen bound characterizes the free hydroxyl.

(13) - The thermal dehydration of szaibelyite takes place at 650 - 695°C; the breakdown product is the monoclinic polymorph of  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

## REZUMAT

Prezentul studiu intenționează să aducă date noi referitoare la borații din cinci depozite de skarn magnezian din România: Băița Bihor, Pietroasa, Ocna de Fier, Mașca-Băișoara și Cacova Ierii. Aceste ocurențe apar în mod caracteristic în cadrul unor arii metasomatice dezvoltate la contactul unor corpuri intrusive calcoalcaline de vârstă Cretacic superior - Paleocenă, care sunt cunoscute sub numele colectiv de "banatite", folosit pentru întâia dată de von Cotta (1864). Borații magnezieni care au fost identificați aici, și anume ludwigitul, kotoitul, szaibelyitul, suanitul și fluoboritul, sunt caracteristici pentru o binecunoscută asociație geochemică, Mg-B-O±Fe. Mineralele din fiecare ocurență au constituit obiectul unor investigații analitice detaliate, incluzând difracția de raze X în pulberi, spectrometria de absorbție în infraroșu, analiza termică, analiza la microsonda electronică și analiza chimică prin metode umede. Teza în sine constituie o bună ocazie pentru o caracterizare mai bună a celor cinci specii minerale, privite sub aspect cristalochimic și paragenetic, ca și pentru o necesară comparație cu ocurențe similare din lume.

În toate cazurile, bor-metasomatoza a afectat un paleosom dolomitic. Paragenezele conținând borați sunt, pentru compoziții chimice similare, aceleași. Pot fi întâlnite două tipuri de asociații geochemice: una saturată în fer la Ocna de Fier, Cacova Ierii și Mașca-Băișoara, și una deficitară în acest element la Băița Bihor și Pietroasa. În primul caz, ludwigitul, abundent, se asociază în mod caracteristic cu magnetit în skarne cu forsterit. În al doilea, ludwigitul este rar și kotoitul, suanitul și câteodată fluoboritul sunt asociate cu spinel și cu humite mai abundente (clinohumit, chondrodit, norbergit). Szaibelyitul alterează întotdeauna borații primari anhidri (ludwigitul, suanitul, kotoitul), ca și fluoboritul. Aceeași istorie P-T poate fi observată în toate cele cinci ocurențe. Cristalizarea boraților a avut loc la temperaturi cuprinse între 300°C și 650°C, la presiuni cuprinse între 0,6 și 3 kb. Câteva particularități ale boraților din ocurențele românești, reieșite din acest studiu, pot fi evidențiate:

- (1) - Toate mineralele analizate sunt remarcabil de omogene din punct de vedere chimic și optic.
- (2) - Ludwigitul are un conținut minor de vonsenit în soluția solidă: până la 25,95 moli %, de obicei mai mic. Principala substituție afectând pozițiile structurale M4 este cea  $Al \leftrightarrow Fe^{3+}$ : un ludwigit aluminos cu până la 30,01 %  $(Mg,Fe)_2Al(BO_3)O_2$  în soluția solidă a fost identificat la Pietroasa.
- (3) - Unele eșantioane de ludwigit provenind de la Ocna de Fier și Masca-Băișoara, analizate prin spectrometrie Mössbauer, au un comportament superparamagnetic.
- (4) - Un puternic efect de anizotropie magnetică de formă poate fi evidențiat în cazul ludwigitului din localitatea-tip (Ocna de Fier). Maximul de susceptibilitate magnetică ( $12511,76 \cdot 10^6$  u.e.m.) a fost măsurat după o direcție coincidentă cu alungirea fibrelor.

(5) - O amprentă geochimică clară poate fi observată la fiecare dintre ludwigitele analizate. Ludwigitul de la Ocna de Fier este sărac în Sn și remarcabil de bogat în Sb, Th și U. Ludwigitul aluminos de la Pietroasa este în plus mai bogat în Ti, iar conținuturile de Sc, Nb, V și Zr sunt neobișnuite. Concentrația de Mn este superioară în cazul ludwigitului de la Mașca-Băișoara, îmbogățit în As, Sb și W în comparație cu ludwigitul din ocurența vecină, cea de la Cacova Ierii, care conține în schimb mai mult Co și Zn. În sfârșit, ludwigitul de la Băița Bihor este neobișnuit de bogat în Zn.

(6) - Doi factori de chimism, și anume feruginitatea ( $f = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ ) și aluminozitatea ( $a = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ ), influențează parametrii fizici și cristalografici ai ludwigitului. Pot fi stabilite corelații directe între indicii de refracție, densitate și volumul celulei elementare pe de o parte și feruginitate pe de alta. Din contră, înlocuirea  $\text{Fe}^{3+}$  de către Al duce la descreșterea indicilor de refracție, a densității și a volumului celulei elementare.

(7) - Ludwigitul este inert termic până la 1000°C.

(8) - Fluoboritul apare doar în asociațiile minerale de excedent fluoro-boric de la Băița Bihor iar suanitul în cele sărace în fer de la Băița Bihor și Pietroasa.

(9) - Fluoboritul de la Băița Bihor este un termen bogat în fluor al seriei  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3 - \text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_3$ .

(10) - Principalul substituent al magneziului din rețeaua kotoitului este ferul divalent; un kotoit bogat în fer a fost identificat la Cacova Ierii. Adiția de fer duce la creșterea indicilor de refracție și a densității.

(11) - Szaibelyitul, și în mod particular cel pseudomorf pe ludwigit, manifestă o tendință evidentă de a forma o serie izomorfă cu hidroxi-pyroboratul de fer; conținutul în  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  îl depășește în general pe cel în sussexit.

(12) - În general, szaibelyitele analizate conțin cantități mici de fluor: până la 0,49 moli %  $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})\text{F}$  au fost deduși pe baza analizelor la microsonda electronică. Prezența a două tipuri de vibratori OH a fost pusă în evidență în urma studiului prin spectrometrie de absorbție în infraroșu: un hidroxil puternic legat corespunde probabil celui integrat în grupul hidroxi-pyroborat, în vreme ce o legătură de hidrogen slabă caracterizează hidroxilul liber.

(13) - Dehidroxilarea szaibelyitului are loc între 650 și 695°C; produsul de descompunere termică este polimorful monoclinic al  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

## RESUME

Cette étude a pour but d'acquérir des données sur les borates magnésiens de cinq gîtes de skarns de Roumanie: Baita Bihor, Pietroasa, Ocna de Fier, Masca-Baisoara et Cacova Ierii. Ces occurrences sont typiquement associées aux auréoles métasomatiques développées autour des intrusions calco-alkalines d'âge Crétacé supérieur - Paléogène, connues sous le nom collectif de "banatites", d'après von Cotta (1864). Les borates endogènes qui ont été identifiés, à savoir la ludwigite, la kotoïte, la szaïbelyite, la suanite et la fluoborite sont caractéristiques d'une association géochimique très connue, à savoir Mg-B-O±Fe. Les minéraux de chaque occurrence ont fait l'objet d'une investigation minutieuse utilisant la diffractométrie des rayons X sur poudres, l'absorption infrarouge, l'analyse thermique, l'analyse à la microsonde électronique et l'analyse chimique par voie humide. La thèse essaye d'offrir une caractérisation poussée des cinq espèces borées et de permettre une comparaison avec des occurrences semblables dans le monde.

Dans tous les cas, la métasomatose du bore a affecté un paléosome dolomitique. Les paragenèses à borates sont, pour des compositions chimiques globales semblables, identiques. On peut distinguer deux types d'associations géochimiques: l'une riche en fer, à Ocna de Fier, Cacova Ierii, Masca-Baisoara et l'autre déficitaire en cet élément, à Baita Bihor et Pietroasa. Dans le premier cas, de la ludwigite abondante s'associe à de la magnétite dans des skarns à forstérite. Dans le deuxième, la ludwigite est rare et la kotoïte, la suanite et quelquefois la fluoborite s'associent au spinelle et aux humites (clinohumite, chondrodite, norbergite). La szaïbelyite altère toujours les autres borates. La même histoire P-T semble observée dans les cinq occurrences étudiées. La cristallisation des borates a eu lieu à des températures comprises entre 300°C et 650°C pour des pressions comprises entre 0,6 et 3 kb. Quelques particularités des borates roumains, résultant de cette étude, peuvent être mises en évidence:

- (1) - Toutes les espèces sont remarquablement homogènes du point de vue chimique et optique.
- (2) - La ludwigite contient peu de vonsénite dans la solution solide: jusqu'à 25,95 moles %. La substitution principale dans les sites structuraux M4 est celle de  $Fe^{3+}$  par Al: une ludwigite alumineuse contenant jusqu'à 30,01 %  $(Mg,Fe)_2Al(BO_3)O_2$  dans la solution solide a été identifiée à Pietroasa.
- (3) - Quelques échantillons de ludwigite en provenance d'Ocna de Fier et Masca-Baisoara, analysés par spectrométrie Mössbauer, montrent un comportement superparamagnétique.
- (4) - Un puissant effet d'anisotropie magnétique de forme peut être mis en évidence pour la ludwigite provenant de la localité type (Ocna de Fier). La valeur maximale de susceptibilité ( $12511,76 \cdot 10^6$  u.e.m.) a été mesurée selon une direction concordante avec l'allongement des fibres.

(5) - Des caractéristiques géochimiques claires peuvent être facilement observées pour chacune des ludwigites analysées. La ludwigite d'Ocna de Fier montre les plus fortes teneurs en Sb, Th et U; au contraire, elle est presque dépourvue de Sn. La ludwigite alumineuse de Pietroasa est également riche en Ti et enrichie en Sc, Nb, V, Zr. Le manganèse est plus concentré dans les échantillons de Masca-Baisoara, qui ont des teneurs plus fortes en As, Sb et W que les ludwigites de l'occurrence voisine, à savoir celle de Cacova Ierii, qui contiennent plus de Co et Zn. Enfin, on peut facilement remarquer que la ludwigite de Baita Bihor est anormalement riche en Zn.

(6) - Deux facteurs chimiques, à savoir la ferruginité ( $f = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ ) et l'aluminosité ( $a = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ ) influencent les paramètres physiques et cristallographiques de la ludwigite. On a pu établir des corrélations directes entre d'une part les indices de réfraction, la densité et le volume de la maille unité et d'autre part la ferruginité. Au contraire, la progression de la substitution de  $\text{Fe}^{3+}$  par Al mène à la décroissance des indices de réfraction, de la densité et du volume de la maille.

(7) - La ludwigite est inerte thermiquement jusqu'à 1000°C.

(8) - L'occurrence de la fluoborite est restreinte aux associations riches en fluor et bore de Baita Bihor, tandis que la suanite préfère les systèmes pauvres en fer de Baita Bihor et Pietroasa.

(9) - La fluoborite de Baita Bihor représente un terme riche en fluor dans la série  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3 - \text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_3$ .

(10) -  $\text{Fe}^{2+}$  est le principal substituant du magnésium dans la kotoïte; une kotoïte riche en fer a été identifiée à Cacova Ierii. Les indices de réfraction et la densité augmentent avec la teneur en fer.

(11) - La szaïbelyite, surtout quand elle est en pseudomorphose sur la ludwigite, montre un isomorphisme évident avec l'hydroxy-pyrobore ferreux. La teneur en  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  est généralement supérieure à celle en sussexite.

(12) - La szaïbelyite renferme usuellement des faibles teneurs en fluor: jusqu'à 0,49 moles %  $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})\text{F}$  ont été calculés en partant des analyses à la microsonde électronique. Ainsi que l'étude par spectrométrie d'absorption infrarouge l'a montré, la maille élémentaire de la szaïbelyite comporte deux vibreurs hydroxyles: un hydroxyle fortement lié correspond probablement à celui intégré dans le groupe hydroxy-pyrobore, tandis qu'une faible liaison hydrogène est caractéristique de l'hydroxyle libre.

(13) - La déshydratation thermique de la szaïbelyite se produit à 650 - 695°C; le produit de décomposition est le polymorphe monoclinique de  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

## SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>AVANT PROPOS</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>CHAPITRE 1. INTRODUCTION</b> .....  | <b>4</b>  |
| <b>1.1. Rappel des objectifs de la recherche et plan du travail</b> .....                          | <b>4</b>  |
| <b>1.2. Les borates des skarns magnésiens et leur place dans la systématique minéralogique</b> ... | <b>6</b>  |
| <b>1.3. Les borates magnésiens des skarns roumains: le niveau de connaissance en 1995</b> .....    | <b>11</b> |
| <b>1.3.1. Les principales occurrences</b> .....  | <b>11</b> |
| <b>1.3.1.1. La zone du Banat: Ocna de Fier, Moldova Noua</b> .....                                 | <b>13</b> |
| <b>1.3.1.2. La zone des Monts Bihor: Baita Bihor, Budureasa, Pietroasa</b> .....                   | <b>13</b> |
| <b>1.3.1.3. La zone des Monts Gilau: Masca-Baisoara, Cacova Ierii</b> .....                        | <b>14</b> |
| <b>1.3.2. Données analytiques existantes</b> .....   | <b>15</b> |
| <br><b>CHAPITRE 2. LE CADRE GEOLOGIQUE DES PRINCIPALES OCCURRENCES DES BORATES DE LA</b>           |           |
| <b>PROVINCE BANATITIQUE</b> .....  | <b>18</b> |
| <b>2.1. Introduction. La métallogenèse en bore et le magmatisme banatitique</b> .....              | <b>18</b> |
| <b>2.2. Les occurrences de Monts Apuseni</b> .....   | <b>20</b> |
| <b>2.2.1. Masca-Baisoara</b> .....   | <b>20</b> |
| <b>2.2.2. Cacova Ierii</b> .....   | <b>24</b> |
| <b>2.2.3. Pietroasa</b> .....  | <b>25</b> |
| <b>2.2.4. Baita Bihor</b> .....  | <b>27</b> |
| <b>2.3. L' occurrence de Banat: Ocna de Fier</b> .....   | <b>31</b> |
| <br><b>CHAPITRE 3. METHODES ANALYTIQUES UTILISEES</b> .....  | <b>36</b> |
| <b>3.1. L'analyse à la microsonde électronique</b> .....   | <b>36</b> |
| <b>3.2. L'analyse par diffraction de rayons X</b> .....  | <b>38</b> |
| <b>3.3. L'analyse par spectrométrie Mössbauer</b> .....  | <b>39</b> |
| <b>3.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage</b> .....                                | <b>39</b> |
| <b>3.5. L'analyse thermique</b> .....  | <b>41</b> |
| <b>3.6. L'analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge</b> .....                              | <b>41</b> |
| <b>3.7. L'analyse chimique par voie humide</b> .....   | <b>42</b> |
| <b>3.8. L'analyse par spectrométrie à plasma</b> .....   | <b>44</b> |
| <b>3.9. L'analyse par spectrométrie de fluorescence X</b> .....                                    | <b>44</b> |
| <b>3.10. L'analyse par activation neutronique</b> .....  | <b>45</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>3.11. L'étude en cathodoluminescence</b> .....                            | <b>46</b>  |
| <b>CHAPITRE 4. DESCRIPTION MINERALOGIQUE DES BORATES</b> .....               | <b>48</b>  |
| <b>4.1. La kotoïte</b> .....   | <b>48</b>  |
| <b>4.1.1. Aperçu historique</b> .....  | <b>48</b>  |
| <b>4.1.2. Description de la structure</b> .....                              | <b>49</b>  |
| <b>4.1.3. Occurrence</b> .....   | <b>49</b>  |
| <b>4.1.4. Morphologie</b> .....  | <b>50</b>  |
| <b>4.1.5. Produits d'altération</b> .....                                    | <b>51</b>  |
| <b>4.1.6. Propriétés physiques</b> .....                                     | <b>52</b>  |
| <b>4.1.7. Composition chimique</b> .....                                     | <b>56</b>  |
| <b>4.1.8. Données diffractométriques</b> .....                               | <b>61</b>  |
| <b>4.2. La ludwigite</b> .....   | <b>65</b>  |
| <b>4.2.1. Aperçu historique</b> .....  | <b>65</b>  |
| <b>4.2.2. Description de la structure</b> .....                              | <b>66</b>  |
| <b>4.2.3. Occurrence</b> .....   | <b>69</b>  |
| <b>4.2.4. Morphologie</b> .....  | <b>70</b>  |
| <b>4.2.5. Produits d'altération</b> .....                                    | <b>72</b>  |
| <b>4.2.6. Les symplectites szaïbelyite - magnétite de Cacova Ierii</b> ..... | <b>74</b>  |
| <b>4.2.7. Propriétés physiques</b> .....                                     | <b>76</b>  |
| <b>4.2.8. Propriétés magnétiques</b> .....                                   | <b>85</b>  |
| <b>4.2.9. Etude par spectrométrie Mössbauer</b> .....                        | <b>87</b>  |
| <b>4.2.10. Composition chimique</b> .....                                    | <b>93</b>  |
| <b>4.2.10.1. Eléments majeurs</b> .....                                      | <b>93</b>  |
| <b>4.2.10.1.1. Analyse par voie humide</b> .....                             | <b>93</b>  |
| <b>4.2.10.1.1.1. Résultats antérieurs</b> .....                              | <b>93</b>  |
| <b>4.2.10.1.1.2. Nouvelles données</b> .....                                 | <b>96</b>  |
| <b>4.2.10.1.2. Analyse à la microsonde électronique</b> .....                | <b>103</b> |
| <b>4.2.10.2. Eléments mineurs et en traces</b> .....                         | <b>110</b> |
| <b>4.2.10.2.1. Analyse par spectrométrie à plasma</b> .....                  | <b>111</b> |
| <b>4.2.10.2.2. Analyse par activation neutronique</b> .....                  | <b>116</b> |
| <b>4.2.10.2.3. Remarques sur les teneurs en éléments mineurs</b> .....       | <b>118</b> |
| <b>4.2.10.2.3.1. Le manganèse</b> .....                                      | <b>119</b> |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2.10.2.3.2. L'étain .....   | 121 |
| 4.2.10.2.3.3. L'antimoine .....   | 124 |
| 4.2.10.2.3.4. Le nickel .....   | 126 |
| 4.2.10.2.3.5. Le cobalt .....   | 127 |
| 4.2.10.2.3.6. Le vanadium .....   | 128 |
| 4.2.10.2.3.7. Autres éléments .....   | 129 |
| 4.2.11. Analyse thermique .....   | 131 |
| 4.2.12. Etude par spectrométrie infrarouge .....                            | 139 |
| 4.2.13. Données diffractométriques .....                                    | 150 |
| 4.2.14. Corrélation chimisme - paramètres physiques dans la ludwigite ..... | 161 |
| 4.2.14.1. L'aluminium dans la ludwigite .....                               | 161 |
| 4.2.14.2. L'influence de la ferruginité .....                               | 168 |
| 4.3. La suanite .....   | 174 |
| 4.3.1. Aperçu historique .....  | 174 |
| 4.3.2. Description de la structure .....                                    | 175 |
| 4.3.3. Occurrence .....   | 176 |
| 4.3.4. Morphologie .....  | 176 |
| 4.3.5. Problèmes d'identification .....                                     | 177 |
| 4.3.6. Produits d'altération .....  | 178 |
| 4.3.7. Problème de la coexistence de la suanite avec la kotoïte .....       | 179 |
| 4.3.8. Propriétés physiques .....   | 182 |
| 4.3.9. Composition chimique .....   | 183 |
| 4.3.10. Données diffractométriques .....                                    | 186 |
| 4.4. La fluoborite .....  | 189 |
| 4.4.1. Aperçu historique .....  | 189 |
| 4.4.2. Description de la structure .....                                    | 190 |
| 4.4.3. Occurrence .....   | 191 |
| 4.4.4. Morphologie .....  | 191 |
| 4.4.5. Produits d'altération .....  | 192 |
| 4.4.6. Propriétés physiques .....   | 193 |
| 4.4.7. Essais de séparation .....   | 197 |
| 4.4.8. Composition chimique .....   | 198 |
| 4.4.9. Données diffractométriques .....                                     | 201 |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.5. La szaïbelyite</b> .....                             | <b>203</b> |
| <b>4.5.1. Aperçu historique</b> .....                        | <b>203</b> |
| <b>4.5.2. Structure cristalline</b> .....                    | <b>204</b> |
| <b>4.5.3. Occurrence</b> .....                               | <b>205</b> |
| <b>4.5.4. Morphologie</b> .....                              | <b>206</b> |
| <b>4.5.5. Produits d'altération</b> .....                    | <b>208</b> |
| <b>4.5.6. Propriétés physiques</b> .....                     | <b>209</b> |
| <b>4.5.7. Luminescence U.V. et cathodoluminescence</b> ..... | <b>213</b> |
| <b>4.5.8. Composition chimique</b> .....                     | <b>214</b> |
| <b>4.5.8.1. Analyse par voie humide</b> .....                | <b>214</b> |
| <b>4.5.8.2. Analyse à la microsonde électronique</b> .....   | <b>220</b> |
| <b>4.5.9. Données diffractométriques</b> .....               | <b>229</b> |
| <b>4.5.10. Analyse thermique</b> .....                       | <b>235</b> |
| <b>4.5.10.1. Comportement thermique</b> .....                | <b>235</b> |
| <b>4.5.10.2. Examen des produits chauffés</b> .....          | <b>242</b> |
| <b>4.5.10.3. Résidu</b> .....                                | <b>245</b> |
| <b>4.5.11. Etude par spectrométrie infrarouge</b> .....      | <b>254</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE 5. LES MINÉRAUX ASSOCIÉS</b> .....               | <b>268</b> |
| <b>5.1. Les carbonates</b> .....                             | <b>268</b> |
| <b>5.1.1. La dolomite</b> .....                              | <b>270</b> |
| <b>5.1.2. La calcite</b> .....                               | <b>276</b> |
| <b>5.1.3. La magnésite</b> .....                             | <b>283</b> |
| <b>5.1.4. La sidérite</b> .....                              | <b>285</b> |
| <b>5.1.5. L'ankérite</b> .....                               | <b>285</b> |
| <b>5.2. Les oxydes</b> .....                                 | <b>286</b> |
| <b>5.2.1. La magnétite</b> .....                             | <b>286</b> |
| <b>5.2.2. Le spinelle</b> .....                              | <b>291</b> |
| <b>5.2.3. L'hématite</b> .....                               | <b>292</b> |
| <b>5.2.4. La maghémite</b> .....                             | <b>293</b> |
| <b>5.2.5. La brucite</b> .....                               | <b>294</b> |
| <b>5.2.6. La pyroaurite</b> .....                            | <b>300</b> |
| <b>5.2.7. La sjögrenite</b> .....                            | <b>304</b> |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2.8. La goethite .....  | 304 |
| 5.2.9. La lépidocrocite .....   | 305 |
| 5.3. Les silicates .....  | 306 |
| 5.3.1. La forstérite .....  | 306 |
| 5.3.2. Les humites .....  | 313 |
| 5.3.2.1. La clinohumite .....   | 314 |
| 5.3.2.2. La chondrodite .....   | 316 |
| 5.3.2.3. La norbergite .....  | 320 |
| 5.3.3. Les serpentines .....  | 321 |
| 5.3.3.1. La chrysotile .....  | 323 |
| 5.3.3.2. La lizardite .....   | 326 |
| 5.3.3.3. L'antigorite .....   | 331 |
| 5.3.4. Les chlorites .....  | 332 |
| 5.4. Les sulfures .....   | 337 |
| 5.4.1. Le mispickel .....   | 338 |
| 5.4.2. La pyrrhotite .....  | 338 |
| 5.4.3. La pyrite .....  | 338 |
| 5.4.4. La blende .....  | 339 |
| 5.4.5. La chalcopyrite .....  | 339 |
| 5.4.6. La marcassite .....  | 340 |
| 5.4.7. La galène .....  | 340 |
| 5.4.8. La covelline .....   | 340 |
| 5.5. Les halogénures .....  | 340 |
| 5.5.1. La fluorine .....  | 340 |
| <br>  |     |
| CHAPITRE 6. EVOLUTION DES PARAGENESES MINERALES .....   | 342 |
| 6.1. Paragenèses thermométamorphiques .....   | 342 |
| 6.2. Paragenèses d'origine métasomatique .....  | 343 |
| 6.3. Paragenèses hydrothermales de stade alcalin .....  | 345 |
| 6.4. Paragenèses hydrothermales de stade acide .....  | 346 |
| 6.5. Paragenèses supergènes .....   | 347 |
| <br>  |     |
| CHAPITRE 7. ESTIMATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES QUI ONT PRESIDE A LA<br>CRISTALLISATION DES BORATES ..... | 351 |

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>7.1. Les conditions physiques</b> .....   | <b>351</b> |
| <b>7.1.1. La température</b> .....   | <b>351</b> |
| <b>7.1.2. La pression</b> .....  | <b>359</b> |
| <b>7.2. Les conditions chimiques</b> .....   | <b>363</b> |
| <b>7.2.1. Potentiels et activités des constituants mobiles</b> .....   | <b>363</b> |
| <b>7.2.2. Potentiels et activités des constituants "inertes"</b> .....   | <b>366</b> |
| <b>7.2.3. Fugacité d'oxygène et pH de la phase fluide</b> .....  | <b>368</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE 8. RESUME ET CONCLUSIONS</b> .....   | <b>371</b> |
| <b>8.1. Caractères généraux des skarns à borates de Roumanie</b> .....   | <b>371</b> |
| <b>8.2. Les borates magnésiens de Roumanie: particularités minéralogiques</b> .....  | <b>375</b> |
| <br>   |            |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....   | <b>383</b> |
| <br>   |            |
| <b>ANNEXE 1. DONNEES DE DIFFRACTION DE RAYONS X EN POUDRES ENREGISTREES SUR DES BORATES MAGNESIENS DES OCCURRENCES ROUMAINES, LEURS PRODUITS DE DECOMPOSITION ET DES MINERAUX ASSOCIES</b> ..... | <b>412</b> |
| <br>   |            |
| <b>ANNEXE 2. IMAGES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DES BORATES MAGNESIENS ET DES MINERAUX ASSOCIES DES OCCURRENCES ROUMAINES</b> .....  | <b>450</b> |
| <br>   |            |
| <b>ANNEXE 3. IMAGES AU MICROSCOPE POLARISANT DES BORATES MAGNESIENS ET DES MINERAUX ASSOCIES DES OCCURRENCES ROUMAINES</b> .....   | <b>459</b> |

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre 2

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 1.</b> Localisation des occurrences banatitiques et de la métallogenèse associée dans l'aire Carpatho - Balkanique ..... | 19 |
| <b>Figure 2.</b> Carte géologique simplifiée de la zone Masca-Baisoara .....   | 22 |
| <b>Figure 3.</b> Carte géologique simplifiée du massif banatitique de Pietroasa .....  | 26 |
| <b>Figure 4.</b> Coupe géologique à Baita Bihor .....  | 28 |
| <b>Figure 5.</b> Carte géologique simplifiée de la région Ocna de Fier - Dognecea .....  | 33 |

### Chapitre 4

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 6.</b> Diagramme ternaire kotoïte - 100 · jimboïte - 100 · Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> montrant les différences chimiques entre les kotoïtes de Baita Bihor, Cacova Ierii et Pietroasa .....   | 61  |
| <b>Figure 7.</b> Courbes de pouvoir réflecteur enregistrées sur des échantillons représentatifs de ludwigite provenant de Pietroasa, Ocna de Fier, Baita Bihor, Cacova Ierii et Masca-Baisoara .....   | 80  |
| <b>Figure 8a.</b> Spectre Mössbauer d'un échantillon de ludwigite provenant d'Ocna de Fier .....   | 89  |
| <b>Figure 8b.</b> Spectre Mössbauer d'un échantillon de ludwigite provenant de Cacova Ierii .....  | 90  |
| <b>Figure 9.</b> Diagramme ternaire montrant l'isomorphisme des ludwigites roumaines dans la série ludwigite - alumoludwigite - azoproïte. Projections des analyses chimiques effectuées par voie humide .....   | 101 |
| <b>Figure 10.</b> Diagramme ternaire montrant l'isomorphisme des ludwigites roumaines dans la série ludwigite - alumoludwigite - azoproïte. Projections des analyses chimiques effectuées à la microsonde électronique sur des échantillons de Baita Bihor, Pietroasa et Ocna de Fier .. | 108 |
| <b>Figure 11.</b> Diagramme ternaire montrant l'isomorphisme des ludwigites roumaines dans la série ludwigite - alumoludwigite - azoproïte. Projections des analyses chimiques effectuées à la microsonde électronique sur des échantillons de Cacova Ierii et Masca-Baisoara .....      | 109 |
| <b>Figure 12.</b> Diagramme Fe <sup>3+</sup> versus Al montrant la corrélation entre ces éléments dans les ludwigites roumaines .....  | 119 |
| <b>Figure 13.</b> Diagramme Mg + Fe <sup>3+</sup> versus MnO montrant la corrélation entre ces entités chimiques dans les ludwigites roumaines .....   | 120 |
| <b>Figure 14.</b> Diagramme Fe <sup>3+</sup> versus MnO montrant la corrélation entre ces paramètres chimiques dans les ludwigites roumaines .....   | 121 |
| <b>Figure 15.</b> Diagrammes Fe <sup>3+</sup> versus Sn et TiO <sub>2</sub> versus Sn montrant la corrélation entre ces  |     |

|  |     |
|--|-----|
| paramètres chimiques dans les ludwigites roumaines .....   | 123 |
| <b>Figure 16.</b> Diagramme Mg <i>versus</i> Sb montrant la corrélation entre ces éléments dans les ludwigites roumaines .....   | 124 |
| <b>Figure 17.</b> Diagramme Fe <sup>3+</sup> <i>versus</i> Sb montrant la corrélation entre ces éléments dans les ludwigites roumaines .....   | 125 |
| <b>Figure 18.</b> Diagramme Fe <sup>2+</sup> <i>versus</i> Ni montrant la corrélation entre ces éléments dans les ludwigites roumaines .....   | 126 |
| <b>Figure 19.</b> Diagramme Fe <sup>2+</sup> <i>versus</i> Co montrant la corrélation entre ces éléments dans les ludwigites roumaines .....   | 128 |
| <b>Figure 20.</b> Diagramme Fe <sup>3+</sup> <i>versus</i> V montrant la corrélation entre ces éléments dans les ludwigites roumaines .....  | 129 |
| <b>Figure 21.</b> Courbes thermiques (analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique différentielle) enregistrées sur des ludwigites provenant d'Ocna de Fier .....   | 133 |
| <b>Figure 22.</b> Courbes d'analyse thermopondérale des ludwigites provenant d'Ocna de Fier .....  | 134 |
| <b>Figure 23.</b> Diffractogrammes de rayons X sur poudre enregistrés sur une ludwigite d'Ocna de Fier pendant le chauffage entre 50°C et 800°C .....  | 137 |
| <b>Figure 24.</b> Spectres d'absorption infrarouge enregistrés sur des ludwigites d'Ocna de Fier avant et après leur chauffage à 1000°C .....  | 140 |
| <b>Figure 25.</b> Spectres d'absorption infrarouge des ludwigites de Cacova Ierii .....  | 141 |
| <b>Figure 26.</b> Spectres d'absorption infrarouge des ludwigites de Masca-Baisoara et Pietroasa .....   | 142 |
| <b>Figure 27.</b> Diagramme $d_{(hkl)}$ <i>versus</i> $k = 0,11 a - 0,05 f + 0,05$ et détail sur le comportement de la réflexion (201), montrant l'influence du chimisme dans le positionnement des principales raies diffractométriques de la ludwigite .....       | 156 |
| <b>Figure 28.</b> Diagramme $d_{(hkl)}$ <i>versus</i> $f = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ et détail sur le comportement de la réflexion (201), montrant l'influence de la ferruginité dans le positionnement des principales raies diffractométriques de la ludwigite ..... | 157 |
| <b>Figure 29.</b> Diagrammes $k$ <i>versus</i> paramètres de maille (a et b) de la ludwigite .....   | 159 |
| <b>Figure 30.</b> Diagrammes $k$ <i>versus</i> paramètres de maille (c et V) de la ludwigite .....   | 160 |
| <b>Figure 31.</b> Diagrammes $a = Al/(Al + Fe^{3+})$ <i>versus</i> paramètres de maille (a et b) de la ludwigite .....   | 163 |
| <b>Figure 32.</b> Diagrammes $a = Al/(Al + Fe^{3+})$ <i>versus</i> paramètres de maille (c et V) de la ludwigite .....   | 164 |
| <b>Figure 33.</b> Diagramme $a = Al/(Al + Fe^{3+})$ <i>versus</i> densité calculée de la ludwigite .....   | 165 |
| <b>Figure 34.</b> Diagrammes $f = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ <i>versus</i> paramètres de maille (a et b) de la ludwigite .....  | 169 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 35.</b> Diagrammes $f = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ versus paramètres de maille (c et V) de la ludwigite .....  | 170 |
| <b>Figure 36.</b> Diagramme $f = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ versus volume de la maille pour les termes de la série ludwigite - vonsénite, basée sur des données de la littérature .....  | 171 |
| <b>Figure 37.</b> Diagramme $f = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ versus densité calculée de la ludwigite .....  | 172 |
| <b>Figure 38.</b> Diagramme ternaire suanite - $100 \cdot \text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ - $100 \cdot \text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ montrant les différences chimiques entre les suanites de Baita Bihor et Pietroasa .....   | 185 |
| <b>Figure 39.</b> Diagramme $X_F = F/(F + \text{OH})$ versus indices de réfraction de la fluoborite, basée sur des données de la littérature .....   | 196 |
| <b>Figure 40.</b> Diagramme ternaire szaïbelyite - $100 \cdot \text{sussexite}$ - $100 \cdot \text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ montrant les différences chimiques entre les szaïbelyites de Baita Bihor, Cacova Ierii et Pietroasa. Projections des analyses chimiques effectuées par voie humide .....                 | 219 |
| <b>Figure 41.</b> Diagramme ternaire szaïbelyite - $100 \cdot \text{sussexite}$ - $100 \cdot \text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ montrant les différences chimiques entre les szaïbelyites de Baita Bihor et Cacova Ierii. Projections des analyses chimiques effectuées à la microsonde électronique .....               | 227 |
| <b>Figure 42.</b> Diagramme ternaire szaïbelyite - $100 \cdot \text{sussexite}$ - $100 \cdot \text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ montrant les différences chimiques entre les szaïbelyites de Pietroasa, Masca-Baisoara et Ocna de Fier. Projections des analyses chimiques effectuées à la microsonde électronique ..... | 228 |
| <b>Figure 43.</b> Courbes d'analyse calorimétrique différentielle et d'analyse thermogravimétrique différentielle enregistrées sur une szaïbelyite obtenue par attaque acide d'une ludwigite altérée en provenance de Masca-Baisoara .....   | 238 |
| <b>Figure 44.</b> Courbes thermiques (analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique différentielle et analyse thermogravimétrique) enregistrées sur des szaïbelyites provenant de Baita Bihor .....  | 239 |
| <b>Figure 45.</b> Courbes thermiques (analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique différentielle et analyse thermogravimétrique) enregistrées sur des szaïbelyites provenant de Pietroasa et Cacova Ierii .....  | 240 |
| <b>Figure 46.</b> Diffractogrammes de rayons X sur poudre enregistrés sur une szaïbelyite de Cacova Ierii pendant le chauffage entre 50°C et 800°C suivi de refroidissement .....  | 243 |
| <b>Figure 47.</b> Spectres d'absorption infrarouge des produits de décomposition thermique des échantillons de szaïbelyite provenant de Baita Bihor et Ocna de Fier .....  | 250 |
| <b>Figure 48.</b> Spectres d'absorption infrarouge des produits de décomposition thermique des échantillons de szaïbelyite provenant de Cacova Ierii et Masca-Baisoara .....   | 251 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 49.</b> Spectres d'absorption infrarouge des szaïbelyites de Baita Bihor .....                | 255 |
| <b>Figure 50.</b> Spectres d'absorption infrarouge des ludwigites de Pietroasa et Cacova Ierii .....    | 256 |
| <b>Figure 51.</b> Spectres d'absorption infrarouge des ludwigites de Cacova Ierii et Ocna de Fier ..... | 257 |
| <b>Figure 52.</b> La structure de la szaïbelyite d'après Takeuchi et Kudoh (1975) .....                 | 261 |

## Chapitre 5

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 53.</b> Courbes thermiques (analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique différentielle et analyse thermogravimétrique) d'une calcite associée aux borates magnésiens de Pietroasa .....    | 282 |
| <b>Figure 54.</b> Diagramme ternaire brucite - 100 · pyrochroïte - 100 · amakinite montrant les différences chimiques entre les brucites de Baita Bihor, Cacova Ierii et Pietroasa .....                               | 296 |
| <b>Figure 55.</b> Diagramme ternaire montrant l'isomorphisme dans la série forstérite - fayalite - téphroïte des olivines associées aux borates .....  | 310 |
| <b>Figure 56.</b> Diagramme $X_F = (F + 0,5 O_{Ti}) / (F + OH + O_{Ti})$ versus volume normalisé de la maille de la chondrodite (Ribbe, 1979) .....  | 318 |
| <b>Figure 57.</b> Courbes thermiques (analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique différentielle et analyse thermogravimétrique) des serpentines associées aux borates magnésiens de Pietroasa ..... | 330 |

## Chapitre 6

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 58.</b> Schéma de la succession de cristallisation des principaux minéraux des skarns à borates de Roumanie ..... | 350 |
|---|-----|

## Chapitre 7

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure 59.</b> Bloc-diagramme montrant la stabilité des phases du système MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> en fonction de température, pH des solutions et pression de CO <sub>2</sub> . D'après Aleksandrov (1974). ..... | 362 |
| <b>Figure 60.</b> Diagramme schématique montrant l'influence des activités de la silice et de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur les paragenèses des skarns magnésiens à borates. D'après Aleksandrov et Pertsev (1968). ..                                       | 367 |

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre 1

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau 1.</b> Les mentions des borates magnésiens dans la province banatitique de Roumanie .... | 12 |
|---|----|

### Chapitre 4

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 2.</b> Paramètres optiques des kotoïtes provenant de diverses occurrences dans le monde ... | 53 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 3.</b> Paramètres physiques obtenus par calcul pour des échantillons choisis de kotoïte provenant des occurrences roumaines ..... | 54 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau 4.</b> Compositions chimiques représentatives des kotoïtes roumaines ..... | 58 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 5.</b> Données cristallographiques comparatives pour des kotoïtes de diverses occurrences dans le monde ..... | 62 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau 6.</b> Paramètres optiques mesurés sur des échantillons représentatifs de ludwigites de Roumanie ..... | 78 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 7.</b> Paramètres physiques obtenus par calcul pour des échantillons représentatifs de ludwigites provenant des occurrences roumaines ..... | 84 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 8.</b> Paramètres Mössbauer hyperfins, distributions relatives du fer dans les sites structuraux et attribution des effets observés sur les spectres Mössbauer des ludwigites roumaines ..... | 88 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 9.</b> Essai d'interprétation nouvelle des analyses chimiques des ludwigites d'Ocna de Fier données dans la littérature ..... | 94 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 10.</b> Analyses chimiques par voie humide des ludwigites roumaines ..... | 97 |
|--|----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 11.</b> Analyses par spectrométrie de fluorescence X des ludwigites, après la volatilisation du bore ..... | 102 |
|---|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 12.</b> Analyses à la microsonde électronique des ludwigites roumaines ..... | 105 |
|---|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 13.</b> Facteurs de correction pour la transition ludwigite - nitrates ..... | 114 |
|---|-----|

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau 14.</b> Analyses par spectrométrie d'émission atomique à plasma couplé inductivement des ludwigites roumaines ..... | 115 |
|--|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 15.</b> Analyses par spectrométrie de masse à plasma couplé inductivement des ludwigites roumaines ..... | 116 |
|---|-----|

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau 16.</b> Teneurs en éléments mineurs des échantillons représentatifs de ludwigite, déterminées par activation neutronique, après la volatilisation du bore ..... | 117 |
|--|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 17.</b> Raies diffractométriques principales et paramètres de maille calculés pour une ludwigite chauffée à différentes températures .....   | 138 |
| <b>Tableau 18.</b> Fréquences des principales bandes d'absorption infrarouge des ludwigites roumaines, comparées avec des données similaires de la littérature .....                                  | 143 |
| <b>Tableau 19.</b> Paramètres diffractométriques et cristallographiques d'échantillons représentatifs de ludwigites de Roumanie .....   | 153 |
| <b>Tableau 20.</b> Paramètres cristallographiques des termes de la série ludwigite - vonsénite en fonction de leur ferruginité et de leur teneur en aluminium. Données tirées de la littérature ..... | 162 |
| <b>Tableau 21.</b> Compositions chimiques représentatives des suanites roumaines .....  | 184 |
| <b>Tableau 22.</b> Indices de réfraction <i>versus</i> teneur en fluorine dans les fluoborites de différentes occurrences du monde. Données tirées de la littérature .....                            | 195 |
| <b>Tableau 23.</b> Analyses chimiques représentatives de la fluoborite de Baita Bihor .....   | 198 |
| <b>Tableau 24.</b> Paramètres physiques obtenus par calcul pour des échantillons représentatifs de szaïbelyite provenant des occurrences roumaines .....  | 210 |
| <b>Tableau 25.</b> Indices de réfraction <i>versus</i> teneurs en Fe et Mn des szaïbelyites de différentes occurrences .....  | 212 |
| <b>Tableau 26.</b> Analyses chimiques par voie humide d'échantillons représentatifs de szaïbelyite en provenance de Baita Bihor, Pietroasa et Cacova Ierii .....                                      | 216 |
| <b>Tableau 27.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de szaïbelyite de Roumanie .....   | 221 |
| <b>Tableau 28.</b> Données cristallographiques comparées calculées pour des szaïbelyites de différentes occurrences, pour la variante de symétrie monoclinique ( $P2_1/a$ ) .....                     | 231 |
| <b>Tableau 29.</b> Paramètres de maille des szaïbelyites roumaines, calculés dans les hypothèses de symétrie envisagées par Takeuchi et Kudoh (1975) .....  | 233 |
| <b>Tableau 30.</b> Paramètres de comportement thermique des szaïbelyites roumaines .....  | 241 |
| <b>Tableau 31.</b> Données de diffraction des rayons X sur poudres obtenues pour des szaïbelyites chauffées à différentes températures, durant leur chauffage .....                                   | 244 |
| <b>Tableau 32.</b> Paramètres cristallographiques de $Mg_2B_2O_5$ obtenus lors de la décomposition thermique de la szaïbelyite .....  | 246 |
| <b>Tableau 33.</b> Données de diffraction des rayons X sur poudres obtenues pour $Mg_2B_2O_5$ issu de la décomposition thermique de la szaïbelyite, à différentes températures .....                  | 248 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tableau 34.</b> Fréquences des principales bandes d'absorption infrarouge des produits de décomposition thermique des szaïbelyites, comparées avec des données similaires obtenues pour $Mg_2B_2O_5$ ..... | 252 |
| <b>Tableau 35.</b> Fréquences des principales bandes d'absorption infrarouge des szaïbelyites roumaines, comparées avec des données similaires de la littérature .....  | 258 |
| <br><b>Chapitre 5</b>   |     |
| <b>Tableau 36.</b> Données thermiques obtenues sur les phases minérales des marbres dolomitiques de Pietroasa .....   | 269 |
| <b>Tableau 37.</b> Teneurs en magnésite des dolomites associées aux borates magnésiens de Baita Bihor et Ocna de Fier, calculées en fonction de la position de la raie ( $10\bar{1}4$ ) .....                 | 272 |
| <b>Tableau 38.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de dolomite associée aux borates magnésiens de Roumanie .....  | 274 |
| <b>Tableau 39.</b> Teneurs en magnésite des calcites associées à des borates magnésiens de Roumanie, calculées en fonction de la position de la raie ( $10\bar{1}4$ ) .....                                   | 278 |
| <b>Tableau 40.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de calcite associée à des borates magnésiens de Roumanie .....   | 279 |
| <b>Tableau 41.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de magnésite associée à des borates magnésiens de Baita Bihor et Cacova Ierii .....                                    | 284 |
| <b>Tableau 42.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de magnétite associée à la ludwigite .....   | 288 |
| <b>Tableau 43.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de brucite associée à des borates magnésiens de Roumanie .....   | 297 |
| <b>Tableau 44.</b> Données de diffraction des rayons X sur poudres obtenues pour la pyroaurite et la sjögrenite associées à des borates magnésiens de Roumanie .....  | 301 |
| <b>Tableau 45.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de pyroaurite associée à des borates magnésiens de Roumanie .....  | 302 |
| <b>Tableau 46.</b> Teneurs en forstérite des olivines associées à des borates magnésiens, calculées à l'aide des paramètres diffractométriques et cristallographiques .....                                   | 307 |
| <b>Tableau 47.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de forstérite associée à des borates magnésiens de Roumanie .....  | 312 |
| <b>Tableau 48.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de clinohumite associée à des borates magnésiens de Roumanie .....   | 315 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau 49.</b> Données de diffraction des rayons X sur poudres obtenues pour un échantillon de chondrodite de Baita Bihor .....  | 317 |
| <b>Tableau 50.</b> Paramètres cristallographiques des serpentines associées à des borates magnésiens de Roumanie .....   | 322 |
| <b>Tableau 51.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de chrysotile associée à des borates magnésiens de Roumanie .....   | 325 |
| <b>Tableau 52.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de lizardite et antigorite associées à des borates magnésiens de Roumanie .....   | 328 |
| <b>Tableau 53.</b> Positions et intensités relatives des principales raies diffractométriques correspondant aux réflexions basales d'échantillons représentatifs de chlorite associée aux borates magnésiens de Roumanie ..... | 334 |
| <b>Tableau 54.</b> Analyses à la microsonde électronique d'échantillons représentatifs de chlorite associée à des borates magnésiens de Roumanie .....   | 336 |

## AVANT-PROPOS

*La géographie est le seul art dans lequel les derniers ouvrages sont toujours les meilleurs.*

Voltaire.

Cette étude a été réalisée entre 1990 et 1998, durant des séjours alternés dans trois laboratoires: le laboratoire de Minéralogie - Pétrologie - Géochimie de l'Institut Géologique de Roumanie, le laboratoire de Géochimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et le laboratoire de Géologie et Minéralogie de l'Université Catholique de Louvain. Son achèvement n'a été possible que grâce à l'octroi d'une bourse de préparation de thèse de la part du Ministère des Affaires Etrangères de la République Française (1995 - 1998), qui a succédé à une bourse de recherche accordée par le programme COST de la Commission des Communautés Européennes (1993 - 1994). Les deux bourses ont fourni un inestimable support matériel pour mener à bien la partie analytique de la thèse. Aux analyses faites en France et en Belgique se sont rajoutées celles faites à l'Institut Géologique de Roumanie durant tout un cycle de thèmes de recherche dirigées vers la minéralogie des skarns, que j'ai coordonné entre 1990 et 1998.

Au terme de ce travail, il m'est particulièrement agréable de remercier les personnes qui, de manière directe ou indirecte, ont contribué à sa réalisation.

Je dois premièrement remercier son Excellence M. le Professeur Emil Constantinescu, Président de la Roumanie, qui m'a proposé ce travail et m'a constamment encouragé, soutenu et conseillé, puis M. le Professeur Bernard Guy, qui m'a gentiment accueilli à Saint-Etienne et a toujours su être un parfait coordonateur mais également un ami et un si nécessaire conseiller. Je dois également remercier pour leur appui M. George Udubasa, membre correspondant de l'Académie Roumaine et directeur de l'Institut Géologique de Roumanie, ainsi que Messieurs les Professeurs Essaïd Bilal de Saint-Etienne, Jean Verkaeren et Philippe Sonnet de Louvain-la-Neuve, qui ont tous contribué à la cristallisation du sujet dans sa forme actuelle. M. Jean Verkaeren m'a aimablement prêté les lames minces de borates provenant des collections Aleksandrov et Dubru, si utiles pour des comparaisons. M. le Professeur S. M. Aleksandrov, de l'Institut de Géochimie Vernadsky (Moscou), qui est tout particulièrement qualifié pour juger les difficultés d'un travail sur les borates, a bien voulu me faire bénéficier de pertinentes précisions sur les borates de Roumanie.

Je tiens également à exprimer ma gratitude au Professeur Jose Marques Correia Neves, de l'Université de Bello Horizonte (Brésil), qui a critiqué avec beaucoup d'attention une première version de ce travail. Ce travail a également bénéficié de fructueuses discussions avec MM. les Professeurs Josef Zemann, de l'Université de Vienne et Giovanni Ferraris, de l'Université de Turin, qui ont assisté aux débats sur la cristallographie de la kotoïte et de la ludwigite durant les congrès de minéralogie de Timisoara (1993), Baia Mare (1995) et Iasi (1997).

Je remercie bien vivement le personnel du Centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne qui m'a toujours aimablement accueilli. Carole (Bigouraux), Joëlle (Verney), Christiane (David), Marie-Thérèse (Cherblanc), Daniel (Garcia), Jacques (Moutte), Jean-Jacques (Gruffat), Jean-Luc (Bouchardon), Yves (Baud), Marc (Doumas), Olivier (Valfort) et tant d'autres, ont toujours su m'assurer le confort nécessaire et m'ont constamment apporté leur aide au cours de cette étude.

Je dois remercier de même les nombreux chercheurs et thésards des trois laboratoires qui ont bien voulu me faire bénéficier de leurs conseils, de leurs suggestions, de leur expérience ou de leur aide. MM. George Ilinca, Gabriel Bindea, Gavril Sabau, Mihai Tatu, Gelu Costin à Bucarest, MM. Donna Kampata, Abdellah Bouguera, Mokrane Kesraoui, Laécio Cuhna de Souza et Reinaldo Antônio Petta à Louvain-la-Neuve, MM. Mohamed Nasraoui, Herminio Nalini, Abderrahim Sedqui, Vincent Theisse, Benoît Maréchal, Afiz Afalfiz, Fernando Machado Mello, Mme Mi-Jung Lee et Mlle Blandine Barbieri à Saint-Etienne se sont montrés d'excellents camarades d'infortune et d'ineestimables amis.

Je tiens à exprimer mes remerciements à la très nombreuse équipe analytique qui a contribué au succès de cette thèse.

Mme Corina Cristea, à Bucarest, M. Jean Naud, à Louvain-la-Neuve, et M. Jean-Jacques Gruffat à Saint-Etienne m'ont gentiment fait bénéficier de leurs connaissances concernant la diffractométrie de rayons X. Je remercie particulièrement M. Olivier Valfort pour sa précieuse collaboration dans l'enregistrement de certains diagrammes de poudre. Le soutien bienveillant et actif de MM. Jean-Jacques Gruffat et Yves Baud a permis de soulever les problèmes liés à l'analyse par fluorescence des rayons X des composés extrêmement riches en fer.

J'exprime également mes vifs remerciements à toute l'équipe d'excellentes chimistes de Prospectiuni S.A. Bucarest qui m'ont apporté leur concours pour résoudre les nombreux problèmes liés de l'analyse de mes composés. Mmes Erna Calinescu, Vasilica Neacsu, Elena Colios et Doina Neculescu ont toujours patiemment mis à bon fin des analyses si difficiles.

A l'Institut Géologique de Roumanie, Mlle Veronica Alexe a réalisé les déterminations en spectrographie d'arc sur ces composés inhabituels. Jacques Moutte, à Saint-Etienne, et Jacqueline Vander Auwera, à l'Université de Liège, ont fait des merveilles pour analyser par ICP les produits des mises en solution des ludwigites. A son tour, M. Patrick Benaben, à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, a mis en jeu tout son talent pour réaliser les meilleurs enregistrements en spectrométrie gamma de composés donc la difficulté d'analyse est notoire.

A Louvain, M. Jacques Wautier a effectué les premières déterminations à la microsonde dans un très agréable esprit de coopération. Des déterminations ultérieures, beaucoup plus nombreuses, ont été conduites au Centre CAMPARIS de l'Université Paris VI, où MM. Hubert Rémy, Michel Fialin et Mme Claudette Richard ont bien voulu me faire de précieuses suggestions et ont toujours su résoudre les nombreux problèmes analytiques.

Mme Gabriela Stelea à Bucarest et Mme Raymonde Gibert à Saint-Etienne ont pris à leur charge l'exécution des spectres d'absorption infrarouge et m'ont toujours présenté d'utiles suggestions.

M. le Professeur Jean Ladrière, du Laboratoire de Chimie Nucléaire de l'Université Catholique de Louvain, m'a accordé d'excellents conseils sur les possibilités de la spectrométrie Mössbauer et m'a fourni des spectres impeccables, dont la déconvolution s'est prouvée extrêmement facile.

A l'Institut Géologique de Roumanie, M. Traian Draghiciu m'a toujours prodigué son aide pour l'enregistrement de courbes thermiques de la meilleure qualité. A Saint-Etienne, Mme Raymonde Gibert m'a gentiment initié à l'étude par analyse calorimétrique différentielle couplée à l'infrarouge de transmission, et m'a constamment assisté.

Enfin, je tiens à remercier vivement tous ceux, trop nombreux pour être cités ici, qui m'ont accueilli si amicalement et aidé si efficacement sur le terrain durant les années 1990-1997, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont accompagné durant les déplacements.

J'ai plaisir à remercier à la fin de cette étude tous les membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence, examiner le texte, me donner leur avis sur certains problèmes d'interprétation délicate et relire mon manuscrit.

## CHAPITRE 1. INTRODUCTION

### 1.1. Rappel des objectifs de la recherche et plan du travail

*Les humains sont des bibliothécaires imparfaits: lorsqu'ils ne trouvent pas un livre, ils l'écrivent.*

Jorge Luis Borges.

Au moment où le sujet de la présente étude nous a été suggéré par MM. G. Udubasa et E. Constantinescu, quelques travaux sur la métasomatose du bore dans les dépôts de skarn magnésiens (p. ex. Aleksandrov, 1982; 1990; Pertsev, 1991) faisaient apparaître un lien étroit entre les borates endogènes et les stades terminaux de l'évolution métasomatique.

Plusieurs éléments concourraient à faire de la province banatitique de Roumanie un terrain d'étude privilégié pour ce sujet:

- 1 - le fait que trois des borates les plus répandus (la ludwigite, la kotoïte et la szaïbelyite) ont des localités type dans cette région;
- 2 - les relations très claires entre les magmatites banatitiques et l'encaissant (y compris les skarns magnésiens à borates);
- 3 - la possibilité de suivre les relations structurales et texturales dans les skarns à borates eux-mêmes et entre les skarns à borates et leur encaissant, favorisée par la taille petite des gisements;
- 4 - l'accessibilité des zones d'étude, y compris des "*locus typicus*" pour la szaïbelyite, la ludwigite et la kotoïte;
- 5 - la nécessité d'analyser les matériaux type pour apporter des éclaircissements utiles aux collectionneurs.

Le problème central de notre étude se trouvait donc ainsi posé: une étude minéralogique et géochimique des borates endogènes de Roumanie peut-il être un outil pour aborder des dépôts de skarns à borates d'ailleurs? Si oui, quelles sont les lois qui dirigent les équilibres entre les borates et les minéraux associés et entre les différentes espèces de borates?

Enfin, quelques travaux préliminaires sur les possibilités de valoriser les dépôts de borates des skarns (Banateanu *et al.*, 1965; Banateanu, 1966; Schiopu, 1963) nous offrent une base économique très utile pour la recherche de ce type de gisements. Bien que l'importance industrielle des dépôts de borates endogènes ne puisse pas être considérée, à part quelques gisements de Russie et de Chine (Aleksandrov, communication privée), leur étude peut se révéler très utile pour le futur.

Dans cet esprit, nous avons essayé de construire notre projet avec comme objectifs principaux:

- 1 - de remplir les lacunes du niveau de connaissance actuel (paragraphe 1.3), c'est-à-dire de compléter les informations sur les paragenèses, de préciser l'isomorphisme dans le cas des solutions solides, de trouver des nouvelles espèces de borates dans certaines occurrences moins connues, d'apporter de nouvelles données cristallographiques sur les espèces étudiées, etc.;
- 2 - d'élaborer des modèles paragénétiques valables pour les skarns à borates, même s'ils ne concernent que les occurrences de Roumanie;
- 3 - d'offrir un maximum d'information sur le chimisme et les propriétés physiques des borates endogènes et sur les associations minérales où ils peuvent être retrouvés, destinée à aider la technologie de leur mise en valeur.

Tout au long de ce travail, nous nous proposons d'adopter une quadruple approche à l'égard des dépôts étudiés:

- 1 - l'approche minéralogique, destinée à examiner sous l'angle cristallochimique les espèces étudiées. L'analyse à la microsonde électronique, l'analyse chimique par voie humide, l'absorption infrarouge, la spectroscopie Mössbauer, l'analyse thermique, permettent de préciser les substitutions dans les différents sites cristallographiques. Le degré de ces substitutions offre une image synthétique du potentiel chimique des différents constituants et des renseignements sur les compositions des fluides en équilibre avec les minéraux.
- 2 - l'approche pétrographique, destinée à montrer la position paragénétique de chaque phase minérale observée. Compte tenu que l'identification des successions de paragenèses constitue une première étape pour la compréhension de la métasomatose du bore et pour son positionnement dans le contexte métasomatique général, cette ligne de recherche nous semble très nécessaire.
- 3 - l'approche cristallographique, basée sur la diffractométrie de rayons X en poudres et sur la microscopie électronique à balayage et destinée à préciser les paramètres cristallographiques des minéraux analysés, établir leur polymorphisme, etc. La corrélation entre le chimisme et les paramètres physiques de chaque minéral peut offrir une image de la structure cristalline, fréquemment influencée par les conditions physiques existantes durant la cristallisation.
- 4 - l'approche physico-chimique: en se basant sur les relations de stabilité entre les minéraux (résultat de l'approche pétrographique) et connaissant les conditions de synthèse expérimentale de chaque composé il est possible d'estimer *grosso modo* les conditions physico-chimiques lors de la cristallisation (P, T, fractions molaires de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, fugacité de l'oxygène, activité de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.).

## 1.2. Les borates des skarns magnésiens et leur place dans la systématique minéralogique

*Parmi les choses qu'on connaît sur la terre, quelques-unes ont leur origine dans l'eau, et les autres dans la terre.*

Theophrastos. A propos de roches.

2<sup>ème</sup> siècle avant Jésus Christ

Parmi les espèces minérales connues jusqu'à présent (environ 3600 selon Fleischer et Mandarino, 1995), les borates ont un poids presque insignifiant: seulement 134 espèces ont été passées en revue par ces auteurs et environ 150 ont été recensées par Strunz (1997). Même si on ajoute les 19 espèces de borates à radicaux anioniques supplémentaires (carbonate-borates, sulfate-borates, borates avec des groupes silicate), les borates représentent à peine 4,25 % des minéraux connus. Du point de vue de leurs occurrences, les minéraux de la classe des borates sont strictement limités à quelques types de dépôts: dépôts évaporitiques, pegmatites granitiques et syénitiques, métasomatites (skarns et dépôts manganésifères, ferrifères ou nickelifères métasomatisés) et dépôts exhalatifs volcaniques.

Les borates exogènes, liés aux gisements évaporitiques des pays comme l'Italie (Sassoli), les Etats Unis (Kern County, San Bernardino County, Inyo County), la Turquie (Panderma, Kirka, Ezcur, Bigadiç), l'Argentine (Tincalayu, Sijes, Loma Blanca), la Bolivie (Rio Grande), le Chili (Salar de Surire), l'Allemagne (Stassfurt), la Russie (Inder), la Chine (Liaoning, Qinghai, Jilin) sont de beaucoup les plus nombreux: ils représentent 59 % des espèces connues. Ce sont en général des polyborates hydratés des métaux alcalins et alcalino-terreux (Ca, Mg, Sr), différents par leur structure et propriétés par rapport aux borates endogènes; ils ne feront pas l'objet de notre description.

Par opposition à ce type de borates, les borates endogènes sont généralement anhydres, parfois hydroxylés et exceptionnellement hydratés. Quant à leur type d'occurrence, ils se retrouvent dans les pegmatites (quelques espèces), dans les dépôts des fumerolles volcaniques et dans les métasomatites. Les borates des skarns groupent la plupart des borates endogènes connus. Ils partagent leur place dans les dépôts métasomatiques avec des silicates borés comme la datolite, la danburite ou les minéraux du groupe de l'axinite et avec des boro-carbonates de la série harkérite - sakhaite. Ce type de borates compte environ 32 espèces, partagées entre un groupe de borates

calciques, peu répandus, dont les occurrences se trouvent exclusivement en Russie, et un groupe de borates magnésiens, plus répandus et mieux connus. Comme ces derniers constitueront l'objet de notre étude, une courte description nous semble nécessaire.

Du point de vue chimique, les borates des skarns magnésiens sont des sels des acides orthoborique et diorthoborique qui possèdent ou non des radicaux anioniques supplémentaires du type halogène, oxygène ou hydroxyle. Leur chimisme conduit à des structures simples, compte tenu de la capacité limitée de polymérisation de l'acide orthoborique (les seuls polyorthoborates connus sont les diorthoborates, donc les pyroborates). Par conséquent dans ce type de borates les groupes ( $\text{BO}_3$ ), par essence triangulaires, avec le bore entouré par trois atomes d'oxygène, sont généralement isolés et quelquefois simplement polymérisés.

Du point de vue structural, compte tenu que les liaisons B- $\Theta$  (où  $\Theta = \text{O}$  ou F, Cl, OH) possèdent une valence de liaison beaucoup plus élevée que les liaisons interstitielles, la classification des borates des skarns magnésiens, comme celle des autres minéraux boratés, se prête à un schéma fondé sur le caractère topologique du "bloc structural fondamental" (Burns *et al.*, 1995; Burns, 1995), défini comme un regroupement limité des polyèdres  $\text{B}\Theta_3$  (symbolisés avec  $\Delta$  par Christ et Clark, 1977). Dans notre cas spécifique on a affaire soit à des anions distincts ( $\text{B}\Theta_3$ ), dans les structures notées comme 1:1 $\Delta$  par Christ et Clark (1977), soit à des agencements polymérisés ( $\text{B}_2\Theta_5$ ) notés comme 2: $\Delta$ +T par les mêmes auteurs. La seule exception, en fait, est la sinhalite, qui contient un polyèdre structural de forme tétraédrique ( $\text{BO}_4$ ) (1:1 $\square$  selon Christ et Clark, 1977). Ceci induit le fait que dans les classifications structurales proposées par Tennyson (1963), Hsieh (1966) ou Povarennykh (1964; 1972), les borates des skarns magnésiens sont soit des nésoborates (tous les orthoborates et, selon Povarennykh, 1972, également les pyroborates), soit des soroborates (tous les pyroborates selon Tennyson, 1963) ou des inoborates (les hydroxypyroborates de type szaïbelyite selon Povarennykh, 1964). Dans la classification la plus récente, proposée par Strunz (1997), les orthoborates comme la kotoïte, la ludwigite et la fluoborite sont répartis dans les différentes "divisions" et "subdivisions" de la sous-classe de monoborates, pendant que les pyroborates comme la suanite et la szaïbelyite sont inclus, normalement, dans la sous-classe de diborates, dans un surgroupe défini comme "néso-diborates à groupement di-triangulaire  $\text{B}_2(\text{O},\text{OH})_5$ ". Cette dernière classification, en gardant une partie des attributs de la systématique bâtie sur base chimique par Heller (1970), où les borates des skarns se retrouvent également parmi les monoborates et les diborates, prend en considération des aspects structuraux, ce qui la rend recommandable comme point de départ pour notre étude.

En particulierisant pour les occurrences des skarns magnésiens, les espèces de borates que l'on rencontre sont du point de vue chimique des oxyorthoborates, des orthoborates *sensu stricto*, des fluoro-hydroxyorthoborates, des chloro-hydroxyorthoborates, des oxy-hydroxyorthoborates, des pyroborates et des hydroxypyroborates.

Les oxyorthoborates, qui sont les plus nombreux, appartient en effet à quatre groupes structuraux: (1) le groupe de la ludwigite (orthorhombique, groupe spatial Pbam), (2) le groupe de la pinakiolite (de symétrie monoclinique C2/m ou orthorhombique Pnmm), (3) le groupe de la warwickite (orthorhombique, groupe spatial Pnma) et (4) le groupe de la hulsite (monoclinique, groupe spatial P2/m). Les représentants de ces quatre groupes reconnus jusqu'à présent comme espèces minérales sont, selon Fleischer et Mandarino (1995):

(1) - dans le groupe de la ludwigite:

- la ludwigite,  $Mg_2 Fe^{3+} (BO_3)O_2$ ;
- la vonsénite,  $Fe^{2+}_2 Fe^{3+} (BO_3)O_2$ ;
- l'azoproïte,  $Mg_2 (Fe^{3+}, Ti^{4+}, Mg) (BO_3)O_2$ ;
- la bonaccordite,  $Ni_2 Fe^{3+} (BO_3)O_2$ ;
- la chestermanite,  $Mg_2 (Fe^{3+}, Mg, Al, Sb^{5+}) (BO_3)O_2$ ;
- la fredrikssonite,  $Mg_2 (Mn^{3+}, Fe^{3+}) (BO_3)O_2$ .

(2) - dans le groupe de la pinakiolite:

- la pinakiolite,  $Mg_2 Mn^{3+} (BO_3)O_2$ , monoclinique, groupe spatial C2 /m;
- l'orthopinakiolite,  $Mg_2 Mn^{3+} (BO_3)O_2$ , orthorhombique, groupe spatial Pnmm;
- la takéuchiite,  $(Mg, Mn)_2 (Mn^{3+}, Fe^{3+}) (BO_3)O_2$ , orthorhombique, groupe spatial Pnmm;
- la blatterite,  $(Mn, Mg)_2 (Mn^{3+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}) (BO_3)O_2$ , orthorhombique, groupe spatial Pnmm.

(3) - dans le groupe de la warwickite:

- la warwickite,  $(Mg, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Al)_2 (BO_3)O$ .

(4) - dans le groupe de la hulsite:

- la hulsite,  $(Fe^{2+}, Mg)_2 (Fe^{3+}, Sn^{4+}) (BO_3)O_2$ ,
- la magnésiohulsite,  $(Mg, Fe^{2+})_2 (Fe^{3+}, Sn^{4+}, Mg) (BO_3)O_2$ .

Il faut mentionner que, en dépit de leur homéotypie, entre les minéraux de ces quatre groupes existent des fortes incompatibilités structurales qui empêchent l'apparition des séries du type ludwigite - hulsite ou ludwigite - (ortho)pinakiolite.

Les orthoborates *sensu stricto* sont moins répandus dans les paragenèses de skarn. Du point de vue structural ils appartiennent à deux groupes distincts, c'est à dire le groupe de la sinhalite ("le groupe sinhalite - behiérte" selon Tennyson, 1963) et le groupe de la kotoïte.

La sinhalite ( $MgAlBO_4$ ), principale représentante du premier groupe, est l'une des isotypes de la forstérite (orthorhombique, groupe spatial Pnma). Comme nous l'avons déjà dit, elle se compte parmi les quelques borates qui possèdent des radicaux tétraédriques ( $BO_4$ )<sup>5-</sup>, donc une structure "compacte", convenant aux hautes pressions. Ses occurrences dans les skarns sont du reste limitées à deux, contre les neuf occurrences dans des conditions de pression élevée (le faciès granulite).

Mieux adaptés du point de vue structural aux conditions métasomatiques, les composés du groupe de la kotoïte (orthorhombique, groupe spatial Pnma) sont des orthoborates de formule générale  $Me^{2+}_3(BO_3)_2$ , où  $Me^{2+}$  est un métal divalent, soit  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ou  $Co^{2+}$  (Berger, 1949). Seulement deux de ces composés ont été répertoriés comme espèces minérales par Fleischer et Mandarino (1995): la kotoïte,  $Mg_3(BO_3)_2$ , et la jimboïte,  $Mn^{2+}_3(BO_3)_2$ . La takédaïte,  $Ca_3(BO_3)_2$ , dont la structure est encore ignorée, a été récemment découverte par Kusachi *et al.* (1995) et doit normalement s'ajouter à ce groupe (Strunz, 1997).

**Les fluoro-hydroxyorthoborates**, classés par Tennyson (1963) comme "nésoborates à complexes planaires  $BO_3$ ", ont été assimilés par Povarennykh (1972) aux trois groupes: le groupe de la jeremejevite, le groupe de l'hambergite et le groupe de la fluoborite. Seuls les représentants du dernier groupe intéressent notre étude à cause de leur occurrence dans les aires de skarn. En effet, le seul minéral du groupe, la fluoborite,  $Mg_3(BO_3)(F,OH)_3$ , montre une substitution pratiquement complète entre un pôle hydroxylé et un pôle fluoré (la nocérite de Scherillo, 1938). La symétrie de ces composés est hexagonale (groupe spatial  $P6_3/m$ ).

**Les chloro-hydroxyorthoborates**, ignorés par les classifications structurales de Tennyson (1963) ou de Povarennykh (1972) à cause de leur découverte ultérieure, regroupent seulement deux espèces. Une première, la karlité,  $Mg_7(BO_3)_3(OH,Cl)_5$ , a une seule occurrence connue, dans l'aire de cornéennes magnésiennes de Schleigestal (Autriche), où a été décrite par Franz *et al.* (1981). Elle est orthorhombique (groupe spatial  $P2_12_12_1$ ). L'autre, la shabynite,  $Mg_5(BO_3)(Cl,OH)_2(OH)_5 \cdot 4H_2O$ , se compte parmi les quelques borates hydratés des skarns. Décrite par Pertsev *et al.* (1980) dans les skarns magnésiens de Korshunov (Sibérie), elle est mal connue du point de vue structural et sa symétrie monoclinique est seulement supposée.

Enfin, **les oxy-hydroxyorthoborates**, classés comme "nésoborates à radicaux additionnels et molécules  $H_2O$ " par Povarennykh (1972), ont, malgré leur faible représentation dans le monde minéral, une importance à part. La seule espèce connue de ce groupe, la wightmanite,  $Mg_5(O)(OH)(BO_3) \cdot nH_2O$  (où  $n < 2$ ), a une structure inusuelle, de type zéolitique. Cette structure "en réseau", résolue par Moore et Araki (1974), explique la présence des molécules d'eau et imprime la symétrie monoclinique (groupe spatial  $I2/m$ ).

Les pyroborates sont, comme nous l'avons déjà suggéré, moins répandus que les oxyborates. Ils regroupent quelques espèces rencontrées dans les milieux métasomatiques, réunies par Povarennykh (1972) puis par Strunz (1997) dans deux groupes: le groupe de la suanite ("suanite - kurchatovite group" selon Strunz, 1997) et le groupe de la szaïbelyite.

Les pyroborates du groupe de la suanite sont des pyroborates *sensu stricto*, à radicaux  $(B_2O_5)^{4-}$ . Les trois espèces du groupe sont:

- la suanite,  $Mg_2(B_2O_5)$ , monoclinique, groupe spatial  $P2_1/a$  (Takeuchi, 1952) ou triclinique groupe spatial P1 (Zongshan et Yushan, 1984);

- la kurchatovite,  $Ca(Mg, Mn^{2+}, Fe^{2+})(B_2O_5)$ , orthorhombique, groupe spatial  $P2_12_12_1$  (Yakubovich *et al.*, 1976);

- la clinokurchatovite,  $Ca(Mg, Mn^{2+}, Fe^{2+})(B_2O_5)$ , qui est par essence un polytype de symétrie inférieure de la kurchatovite (monoclinique, groupe spatial  $P2_1/c$  ou  $P2_1/b$  selon Malinko et Pertsev, 1983).

Les pyroborates de l'autre groupe, le groupe de la szaïbelyite, sont des hydroxypyroborates de formule générale  $Me^{2+}(B_2O_4OH)(OH)$ , où  $Me^{2+} = Mg^{2+}$  (dans la szaïbelyite) ou  $Mn^{2+}$  (dans la sussexite). Un troisième composé,  $Fe^{2+}(B_2O_4OH)(OH)$ , qui n'est pas connu comme espèce minérale, semble former des séries à miscibilité continue avec les deux premiers. Leur symétrie est, selon Takeuchi et Kudoh (1975), monoclinique (groupe spatial  $P2_1/a$ ) ou orthorhombique (groupe spatial  $P2_12_12_1$ ).

Les quelques données minéralogiques présentées ont eu comme objectif de créer une image de ce qu'on s'attend à trouver dans les skarns à borates. Comme cette image sera focalisée sur les borates des skarns roumains (seulement cinq espèces connues jusqu'à présent), des détails sur la cristallographie et sur la cristalochimie des minéraux mentionnés seront fournis au cours de ce travail et seulement dans la mesure où ils intéressent notre étude.

### 1.3. Les borates magnésiens des skarns roumains: le niveau de connaissance en 1995

*Les corps souterrains inanimés peuvent être divisés en deux classes, parmi lesquelles une, représentant un fluide ou une exhalation, est désignée par ces noms, et l'autre est nommé les minéraux.*

Agricola. De natura fossilium. 1546.

#### 1.3.1. Les principales occurrences

Presque la totalité des occurrences de borates endogènes de Roumanie, c'est à dire 7 sur 8, sont typiquement associées aux auréoles métasomatiques développées autour des intrusions calco-alcalines d'âge Crétacé supérieur - Paléogène. Ces corps magmatiques sont connus sous le nom collectif de "banatites", d'après von Cotta (1864) qui a le premier décrit dans le Banat ("*locus typicus*"), une série de roches intrusives cogénétiques qui montrent une large variété de types pétrographiques. Actuellement ce nom est utilisé pour désigner une province magmatique à extension plus large, depuis le Banat et les Monts Apuseni (en Roumanie), jusqu'à l'Est de la Serbie et les Monts Sredna Gora (en Bulgarie). Des cornéennes et skarns magnésiens avec une large gamme de structures et de compositions minérales accompagnent la plupart des intrusions banatitiques de Roumanie, particulièrement là où elles pénètrent des séquences dolomitiques.

En général les skarns magnésiens de la province banatitique sont restreints du point de vue minéralogique aux associations de carbonates avec des silicates et oxydes, mais certains d'entre eux sont caractérisés par une présence significative de borates. Bien que trois des espèces plus répandues de borates magnésiens (c'est-à-dire la szaïbelyite, la ludwigite et la kotoïte) aient été décrites en Roumanie pour la première fois, seulement cinq minéraux de cette classe ont été mentionnés dans les skarns roumains. La fluoborite et la suanite sont les seules nouveautés en ce qui concerne les espèces de borates des occurrences roumaines (Udubasa *et al.*, 1992).

Une description sommaire des principaux gisements de borates magnésiens de Roumanie, basée sur les travaux disponibles jusqu'à 1995, l'année du début de ce travail, est donnée dans les pages suivantes et résumée dans le tableau 1.

Table 1. Mentions of magnesian borates in the Romanian banatitic province

| No | Occurrence     | Mineral species | First mention                        | Other mentions               |
|----|----------------|-----------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 1. | Ocna de Fier   | ludwigite       | Tschermak (1874)                     | Codarcea et al. (1957)       |
|    |                |                 |                                      | Koch (1960)                  |
|    |                |                 |                                      | Kissling (1967)              |
|    |                |                 |                                      | Marincea (1993a)             |
|    |                | szaibelyite     | Löw (1911)                           | Codarcea et al. (1957)       |
|    |                |                 |                                      | Koch (1960)                  |
|    |                |                 |                                      | Kissling (1967)              |
|    |                |                 |                                      | Marincea (1993a)             |
|    |                | kotoite         | Koch (1960)                          |                              |
| 2. | Moldova Noua   | ludwigite       | Gheorghita (1975)                    |                              |
| 3. | Baita Bihor    | szaibelyite     | Peters (1861)                        | Stoicovici, Stoici (1969)    |
|    |                |                 |                                      | Stoici (1974)                |
|    |                |                 |                                      | Cioflica et al. (1977)       |
|    |                |                 |                                      | Stoici (1983)                |
|    |                | kotoite         | Watanabe (1939)                      | Stoicovici, Stoici (1969)    |
|    |                |                 |                                      | Stoici (1974)                |
|    |                |                 |                                      | Cioflica et al. (1977)       |
|    |                |                 |                                      | Stoici (1983)                |
|    |                | ludwigite       | Stoicovici, Stoici (1969)            | Stoici (1974)                |
|    |                |                 |                                      | Cioflica et al. (1977)       |
|    |                |                 |                                      | Stoici (1983)                |
|    |                | fluoborite      | Gherasi (1969)                       | Cioflica et al. (1977)       |
|    |                |                 |                                      | Stoici (1983)                |
|    |                | suanite         | Aleksandrov (1982)                   |                              |
| 4. | Budureasa      | ludwigite       | Istrate et al. (1976) <sup>(1)</sup> | Istrate, Udubasa (1981)      |
| 5. | Pietroasa      | ludwigite       | Rafalet (1963)                       | Stoicovici, Stoici (1969)    |
|    |                |                 |                                      | Stoici (1974)                |
|    |                |                 |                                      | Marincea (1992)              |
|    |                |                 |                                      | Marincea (1993b)             |
|    |                | kotoite         | Stoicovici, Stoici (1969)            | Stoici (1974)                |
|    |                |                 |                                      | Marincea (1992)              |
|    |                | suanite (?)     | Marincea (1992)                      |                              |
|    |                | szaibelyite     | Stoicovici, Stoici (1969)            | Stoici (1974)                |
|    |                |                 |                                      | Marincea (1992)              |
|    |                |                 |                                      | Marincea (1993b)             |
| 6. | Masca-Baisoara | ludwigite       | Ionescu et al. (1971)                | Întorsureanu, Popescu (1973) |
|    |                |                 |                                      | Marincea, Cristea (1995)     |
|    |                | szaibelyite     | Ionescu et al. (1971)                | Întorsureanu, Popescu (1973) |
| 7. | Cacova Ierii   | ludwigite       | Lazar et al. (1984) <sup>(1)</sup>   | Marincea, Cristea (1995)     |
|    |                | szaibelyite     | Marincea, Cristea (1995)             |                              |

(1) - unpublished data.

### 1.3.1.1. La zone du Banat

#### A. Ocna de Fier

Connue comme localité de la première mention de la ludwigite comme nouvelle espèce minérale (Tschermak, 1874), Ocna de Fier ne se distingue pas par la variété de l'association boratée. Seule la szaïbelyite secondaire (Löw, 1911; Codarcea *et al.*, 1957; Koch, 1960; Kissling, 1967 etc.) et une occurrence discutable de kotoïte (Koch, 1960) ont été mentionnées. Une mention erronée de la ludwigite à Dognecea, dans la proximité immédiate de Ocna de Fier (von Papp, 1919), est basée probablement sur une confusion de toponymes.

#### B. Moldova Noua

Une mention de la ludwigite dans les skarns calciques du gisement minier de Suvorov (Gheorghita, 1975), basée sur l'identification optique du minéral, ne peut pas être prise en considération, compte tenu que la paragenèse signalée est extrêmement calcique. En effet, Leonard *et al.* (1962) ont montré que la facilité de confusion optique entre la ludwigite et l'ilvaïte peut conduire à une identification erronée.

### 1.3.1.2. La zone des Monts Bihor

#### A. Baita Bihor

Cette localité - l'ancienne Rézbánya - est de loin l'occurrence la plus représentative des borates de Roumanie. Deux espèces minérales, c'est à dire la szaïbelyite (Peters, 1861) et la kotoïte (Watanabe, 1939) ont été décrites ici pour la première fois dans le monde. Même si la localité de la première description de la kotoïte est réputée être Suan, en Corée (Palache *et al.*, 1951), le fait que Watanabe (1939) a analysé en même temps des échantillons en provenance des deux localités plaide pour la même priorité. Des données supplémentaires sur les deux minéraux ont été rapportées par Stoicovici et Stoici (1969) et par Stoici (1974) qui ont également décrit à Baita Bihor une troisième espèce, la ludwigite. La fluoborite, le quatrième borate y trouvé, a été identifiée optiquement dans les skarns magnésiens du bassin de Crisul Negru par Gherasi (1969). Enfin, une mention de la suanite dans les mêmes skarns (Aleksandrov, 1982) complète les informations sur les borates de cette localité.

#### B. Budureasa

La ludwigite a été décrite dans les skarns magnésiens des environs de la Vallée Sârca par Istrate *et al.* (1976 - données non publiées) et Istrate et Udubasa (1981). Malheureusement, les

études ultérieures n'ont pas confirmé la présence du borate à cet endroit et, de plus, le matériel analysé par les auteurs mentionnés est introuvable.

### C. Pietroasa

L'autre occurrence majeure des borates de Roumanie se trouve là. La ludwigite y a été rencontrée par Rafalet (1963) dans les skarns à magnétite de la Vallée Carpinoasa. Des mentions ultérieures, dans les cornéennes magnésiennes pauvres en fer de la confluence des Vallées Sebisel et Aleului (Stoicovici et Stoici, 1969; Stoici, 1974; Marincea, 1992), sont plus intéressantes à cause de l'association de la ludwigite avec d'autres borates. La szaïbelyite, décrite à cet endroit par tous les auteurs cités, pseudomorphose la kotoïte (Stoicovici et Stoici, 1969; Stoici, 1974) ou plus probablement la suanite (Marincea, 1992). La rareté des paragenèses secondaires du type szaïbelyite + magnétite, qui se rencontrent habituellement en pseudomorphose de la ludwigite, plaide pour le caractère précoce des associations à suanite, kotoïte ou fluoborite (Marincea, 1992).

#### 1.3.1.3. La zone des Monts Gilau

##### A. Masca-Baisoara

On peut s'attendre à la présence de la ludwigite dans les skarns magnésiens et borés de cet endroit, où l'on observe en superposition sur une minéralisation à magnétite. Le minéral a été découvert par Ionescu *et al.* (1971) puis rementionné par Întorsureanu et Popescu (1973) et Marincea et Cristea (1995). De la szaïbelyite secondaire a été également trouvée par tous ces auteurs.

##### B. Cacova Ierii

Les similitudes avec Masca-Baisoara en ce qui concerne la situation géologique pouvaient laisser prévoir la même association de borates. En dépit de cela, une unique et douteuse mention de la ludwigite (Lazar *et al.*, 1984 - données non publiées) a constitué la seule référence concernant les borates de cet endroit jusqu'il y a peu de temps. Marincea et Cristea (1992, 1995) ont donné les premières informations sur la ludwigite et la szaïbelyite de cette occurrence. Il faut mentionner que l'association de la szaïbelyite avec la pyroaurite trouvée à Cacova Ierii par Marincea et Cristea (1995) semble représenter l'homologue riche en fer du mélange de la szaïbelyite avec l'hydrotalcite catalogué comme "alumoferroascharite" par Shabynin et Mytushina (1964).

Comme dernière observation, il faut retenir que l'unique occurrence de borates dans des skarns considérés comme liés aux magmatites d'un âge différent des âges banatitiques, c'est à dire l'occurrence de szaïbelyite de Iara (Giusca et Mârza, 1976), se trouve dans la même zone, tout près de Masca-Baisoara et Cacova Ierii. L'absence de tout matériel de référence et d'informations précises sur cette occurrence laissent un doute sur l'existence réelle du minéral dans cet endroit.

### 1.3.2. Données analytiques existantes

L'accès à la plupart des gisements de borates mentionnés est maintenant limité aux anciennes haldes minières ou aux carrières abandonnées. Compte tenu qu'une bonne partie des collections minéralogiques du monde possède des échantillons de borates de Roumanie, il semble nécessaire de faire un court passage en revue des données analytiques acquises jusqu'à maintenant sur ce matériel.

La ludwigite de *type locality* (Ocna de Fier, l'ancienne Moravicza, Eisenstein ou Vaskö) est remarquablement bien étudiée du point de vue chimique. La nouvelle espèce minérale a pris du reste son nom de son premier analyste, Ernst Ludwig, professeur de chimie à l'Université de Vienne, qui avait analysé des échantillons de cet endroit. Tschermak (1874), Schaller (1911), Codarcea *et al.* (1957), Koch (1960), Kissling (1967) et Marincea (1993a) ont donné des analyses chimiques par voie humide qui rendent compte des compositions moyennes. Ces analyses semblent assez douteuses dans la mesure où toutes les observations microscopiques des ludwigites de Roumanie montrent leurs intercroissances intimes avec la magnétite et les deux phases sont bien connues comme difficile à séparer. Des spécimens *type* ont été également étudiés du point de vue cristallographique (Mallard, 1887; Palache *et al.*, 1951) et optique (Larsen, 1921; Palache *et al.*, 1951; Koch, 1960; Kissling, 1967). Le matériel *type* a été normalement utilisé comme base de référence pour les études de diffraction des rayons X ou d'absorption en infrarouge effectuées sur le minéral: il faut mentionner les diffractogrammes donnés par Shabynin (1955) et Stoici (1974) et les données d'absorption en infrarouge présentées par Aleksandrov *et al.* (1965). Des études plus complètes, avec des données optiques, de diffraction des rayons X, thermiques et, comme nous l'avons déjà dit, des analyses chimiques par voie humide, ont été rapportées par Kissling (1967) et Marincea (1993a). Il faut également mentionner que des échantillons en provenance de Ocna de Fier ont été utilisés par Bonazzi et Menchetti (1989) pour des raffinements structuraux.

Beaucoup moins d'intérêt a été accordé aux ludwigites des autres occurrences mentionnées. Quelques données de diffraction des rayons X ont été rapportées pour des échantillons provenant de Masca-Baisoara (Ionescu *et al.*, 1971), Baita Bihor (Stoici, 1974), Budureasa (Istrate *et al.*, 1976 -

données confidentielles), Pietroasa (Stoici, 1974; Marincea, 1992) et Cacova Ierii (Marincea et Cristea, 1995). Des renseignements supplémentaires, à noter des analyses chimiques par voie humide, des données optiques et de spectrométrie d'absorption en infrarouge ont été présentées seulement pour les ludwigites de Masca-Baisoara (Ionescu *et al.*, 1971) et Cacova Ierii (Marincea et Cristea, 1995).

Comme nous l'avons déjà dit, la **szaïbelyite** de *type locality* a été mentionnée et analysée pour la première fois par Peters (1861) qui a également donné les premières informations sur sa morphologie et son comportement optique. Le nom de la nouvelle espèce minérale a été proposé à l'honneur de son premier collectionneur, Stephan Sjäjbely, surveillant des travaux miniers de Baita Bihor (l'ancienne Rézbánya) jusqu'en 1885. La première analyse chimique par voie humide a été fournie par Stromeyer *in* Peters (1863) puis reprise par Watanabe (1939) et Palache *et al.* (1951). Les analyses ultérieures du matériel *type* contiennent des diffractogrammes des rayons X (Frondel, 1948, communiqué à Palache *et al.*, 1951; Stoici, 1974), et des enregistrements des spectres d'absorption en infrarouge et des courbes thermiques (Marincea *et al.*, 1994 - données inédites). Des données de la même complexité ont été enregistrées seulement pour les szaïbelyites de Pietroasa (Stoicovici et Stoici, 1969; Stoici, 1974; Marincea, 1992) et Cacova Ierii (Marincea et Cristea, 1995). Beaucoup moins d'intérêt a été accordé aux szaïbelyites des autres occurrences. Seulement quelques données optiques ont été rapportées pour la szaïbelyite de Ocna de Fier (Löw, 1911; Codarcea *et al.*, 1957; Koch, 1960; Kissling, 1967) et celle de Masca-Baisoara (Ionescu *et al.*, 1971; Întorsureanu et Popescu, 1973) et une attribution des bandes d'absorption infrarouge a été tentée pour la szaïbelyite de la deuxième occurrence (Ionescu *et al.*, 1971).

On a déjà mentionné que la **kotoïte** a été décrite par Watanabe (1939) comme nouvelle espèce minérale après sa découverte à Suan, en Corée. Une description parallèle de la kotoïte de Baita Bihor a été donnée dans le même ouvrage. Watanabe (1939) est par conséquent le premier auteur qui a donné des informations concernant le comportement optique et la diffractométrie de rayons X de la kotoïte de cette deuxième occurrence. Des analyses ultérieures rapportées par Stoicovici et Stoici (1969) et par Stoici (1974) ont complété les données optiques, morphologiques et de diffraction des rayons X sur la kotoïte de Baita Bihor. Une analyse chimique d'un matériel impur (un mélange de kotoïte - 80 %, et szaïbelyite - 20 %) a été également donnée par Stoici (1974). Malheureusement, les kotoïtes provenant des autres occurrences roumaines de ce minéral,

c'est à dire celles de Ocna de Fier (Koch, 1960) et Pietroasa (Stoicovici et Stoici, 1969; Stoici, 1974) n'ont jamais bénéficié du même intérêt.

On connaît très peu sur les occurrences roumaines de fluoborite et de suanite. Comme nous l'avons déjà mentionné, les deux espèces minérales ont été identifiées seulement à Baita Bihor, qui est leur seule occurrence connue jusqu'à présent en Roumanie. Seulement quelques données optiques ont été rapportées pour la fluoborite par Gherasi (1969). Il paraît que les données optiques ont également servi à l'identification de la suanite, reconnue par Aleksandrov (1982), qui n'a pas donné une description plus détaillée du minéral.

## CHAPITRE 2. LE CADRE GEOLOGIQUE DES PRINCIPALES OCCURRENCES DES BORATES DE LA PROVINCE BANATITIQUE

*Je descends sur l'échelle de la terre*

*Et je monte vers les montagnes profondes.*

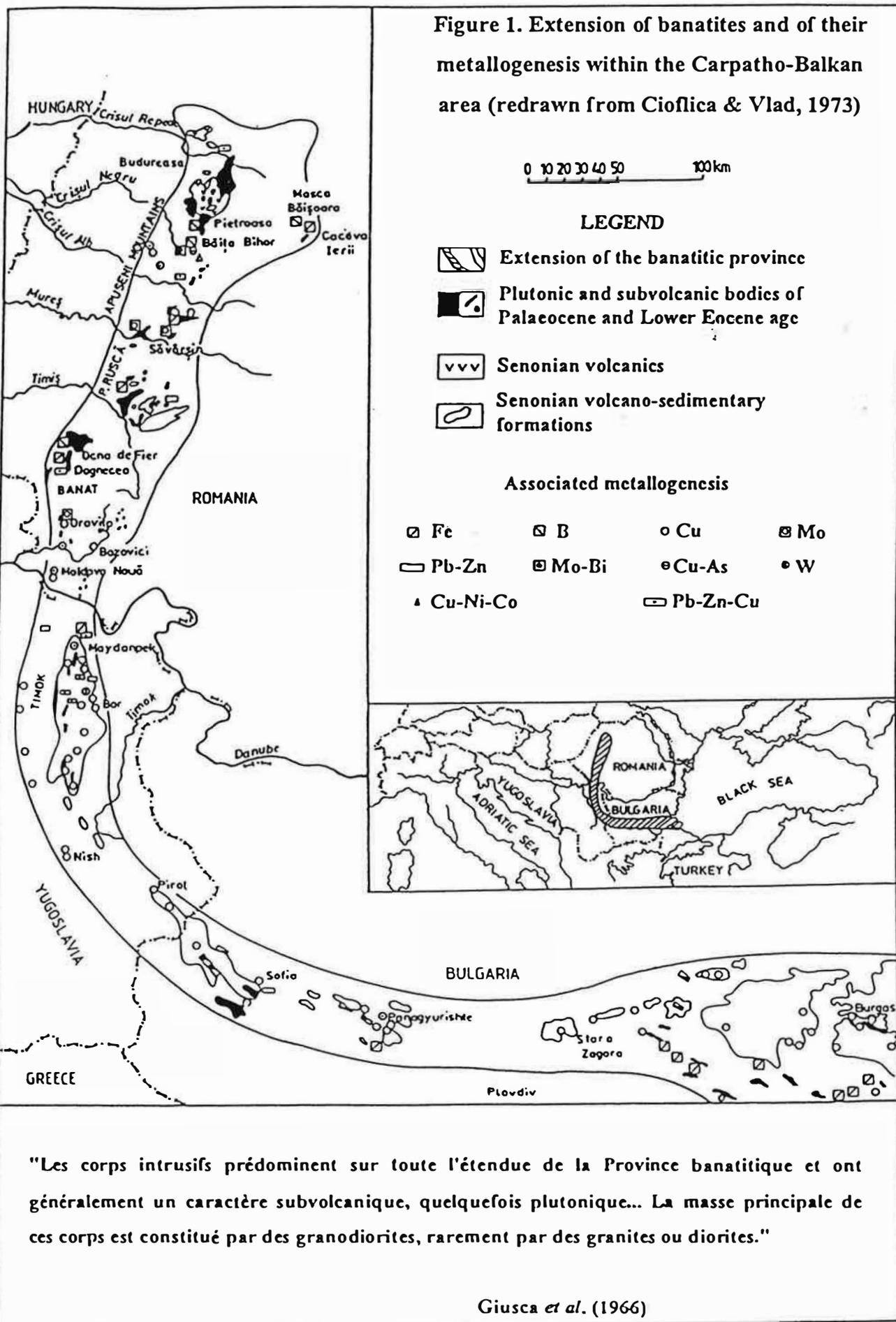
Bülent Ecevit. Le géologue.

### 2.1. Introduction. La métallogénèse en bore et le magmatisme banatitique

Une analyse des principaux gîtes de borates endogènes de Roumanie montre que ces derniers se placent dans une aire géographique définie précédemment (paragraphe 1.3) comme "la province banatitique de Roumanie". L'extension de cette province métallogénique (figure 1) est dirigée par la présence des manifestations magmatiques d'âge Crétacé supérieur - Paléogène mises en place à la faveur des distensions liées à l'orogénèse laramique.

Il semble encore difficile de définir exactement des caractéristiques unitaires pour les roches banatitiques. On doit pourtant mentionner que les masses plutoniques principales sont de composition granodioritique (selon Giusca *et al.*, 1966, la masse principale des corps intrusives a une teinte granodioritique, et d'ici l'équivalent banatite = granodiorite proposé par certains auteurs). En fait, l'ensemble de ces roches ignées montre une évolution où la silice varie de 48,39 à 76,61 % (Giusca *et al.*, 1966). L'analyse des majeurs et des traces montre que les roches des principales occurrences banatitiques appartiennent à la même lignée calco-alkaline dont les termes sont liés entre eux par un processus de cristallisation fractionnée (Giusca *et al.*, 1966; Russo-Sandulescu *et al.*, 1984; Stefan *et al.*, 1988).

Les occurrences des roches banatitiques de Roumanie, regardées selon leur emplacement par rapport aux unités tectoniques majeurs des Carpates roumaines, peuvent être circonscrites à deux zones différentes (Russo-Sandulescu *et al.*, 1984): (1) les Carpates Méridionales (Monts Banat - Poiana Rusca) ou les banatites sont reliées génétiquement à la fusion (à la suite du processus de subduction) de la croûte océanique située devant et derrière le domaine Gétique; et (2) les Carpates Occidentales (Monts Apuseni) ou elles sont le résultat de la subduction de la croûte océanique en provenance des Transylvanides (Sandulescu, 1980). La mise en place des banatites des deux sous-provinces représente le résultat d'une activité magmatique manifestée par deux cycles. En Apuseni, le premier cycle (Maastrichtien-Danien) a généré des écoulements de laves, parfois accompagnés de pyroclastites, et (souvent) des corps subvolcaniques.



Plusieurs variétés d'andésites, dacites et rhyolites ont été mises en place successivement. Le deuxième cycle (Danien-Yprésien) est caractérisé par la mise en place d'importants corps de roches intrusives, hypoabyssales et plutoniques (quartz-diorites suivis par des granodiorites et granites doublés par leurs variétés porphyriques): Stefan *et al.* (1988). Dans le Banat, le premier cycle (Coniacien-Maastrichtien) a eu comme résultat la mise en place d'intrusions plutoniques de grande taille. Les masses intrusives présentent des termes d'évolution depuis les gabbros jusqu'aux monzogranites. Le deuxième cycle (Maastrichtien-Éocène) a généré, aux niveaux hypoabyssal et plutonique, des intrusions de composition allant de gabbro-diorites à granodiorites et tonalites en faciès équigranulaire ou porphyrique. L'activité magmatique dans les deux sous-provinces s'achève par la mise en place de dykes de roches filoniens basiques et alcalines tardives, qui sont le résultat de la différenciation du magma granodioritique.

La nature et la distribution des minéralisations métasomatiques et hydrothermales associées au magmatisme banatitique sont donc différenciées en accord avec les conditions géologiques, structurales et géochimiques des deux sous-provinces. Selon Stefan *et al.* (1988), le spectre géochimique des minéralisations banatitiques de Monts Apuseni (Bi, Mo, Pb, Zn, Cu, B, Fe, W, Co, Ni, As etc.) diffère sensiblement de celui des minéralisations du Banat (Cu, Fe, Bi, Zn, Pb, W, Mo, Co  $\pm$  B). Il n'est pas possible pour l'instant de caler l'apparition des minéralisations en bore durant l'évolution magmatique polycyclique des banatites. Il faut remarquer que dans les deux sous-provinces ce type de minéralisation est associé constamment au magmatisme du deuxième cycle, qui est responsable d'une skarnification extensive et d'une minéralisation métasomatique pertinente. La source magmatique de ces minéralisations étant reconnue, on remarque que dans les deux cas il s'agit des termes les plus évolués des massives banatitiques polyphasiques, qui donnent l'empreinte métallogénique de toute la province. De plus, les skarns à borates sont vraisemblablement liés aux phases précoces du processus de skarnification.

Un bref passage en revue du cadre géologique des occurrences étudiées nous semble donc très nécessaire, d'un côté pour offrir une image de la variété des situations de terrain, et de l'autre côté pour trouver des points de convergence.

## **2.2. Les occurrences de Monts Apuseni**

### **2.2.1. Masca-Baisoara**

Connue à cause d'un gisement de fer exploité ici depuis les années 1960, cette localité est située sur la bordure orientale des Monts Gilau, dans le bassin de la Vallée Iara (figure 1). Les borates endogènes ont été découverts dans les skarns à magnétite qui forment la masse de ce

gisement, dans la partie nord de l'auréole de contact thermique du pluton banatitique Cacova-Miei avec des métamorphites appartenant à la série (ou au groupe) de Baia de Aries. Une carte schématique qui reproduit l'emplacement des principaux travaux miniers par rapport au contexte géologique général est présentée dans la figure 2. Les roches encaissantes, qui ont constitué le protolithe d'une large gamme de skarns et cornéennes, sont principalement des métapélites, des dolomies et des calcaires cristallins agencés en deux complexes lithostratigraphiques qui ont connu une évolution tectono-métamorphique commune. L'âge de cette série est encore discuté: il est considéré soit comme anté-Protérozoïque (Giusca *et al.*, 1967, Ianovici *et al.*, 1969), soit comme Protérozoïque (Iancu et Balintoni, 1986). Une analyse des paragenèses séparées dans les métapélites du complexe inférieur prouve que l'évolution métamorphique de cette série est assez complexe. D'après Iancu et Balintoni (1986), on distingue généralement trois phases principales de métamorphisme:

- un métamorphisme de haute température dans le faciès amphibolite (la zone à staurotide) dont on peut encore observer quelques reliques (almandin I, staurotide, disthène);
- un métamorphisme de plus haute température mais de pression inférieure, dans des conditions voisines de l'isograde "staurolite-out", qui mène à la néoformation de sillimanite, almandin II, biotite II, muscovite II;
- un métamorphisme dans le faciès des schistes verts, dont la paragenèse caractéristique est albite + épidote + phengite + chlorite .

La limite inférieure de la température maximum du métamorphisme régional devrait donc être de l'ordre de 500 à 650°C pour des pressions de 5,5 à 8 kb (Iancu et Balintoni, 1986). Cette température a été largement suffisante pour la ségrégation des phases carbonatiques dans les dolomies initiales, qui dominaient, selon Lazar et Întorsureanu (1982) le complexe supérieur. Les séquences de calcaires cristallines résultées étaient donc constituées de dolomite à ségrégations de calcite avant le métamorphisme de contact, ce qui explique les alternances de cornéennes calciques et magnésiennes mentionnées par Întorsureanu et Popescu (1973) ou Lazar et Întorsureanu (1982).

L'aire de cornéennes comprend des marbres à brucite pseudomorphosant du périclase (des "predazzites" selon Lazar et Întorsureanu, 1982), des cornéennes à forstérite serpentinisée ("ophicalcites"), des cornéennes à phlogopite, des marbres à wollastonite et une large gamme de cornéennes à biotite, à biotite et hornblende, à épidote et actinote, à biotite, andalousite et cordiérite, etc. C'est essentiellement sur les marbres et les cornéennes magnésiennes que ce sont développés les skarns ferrifères à borates.

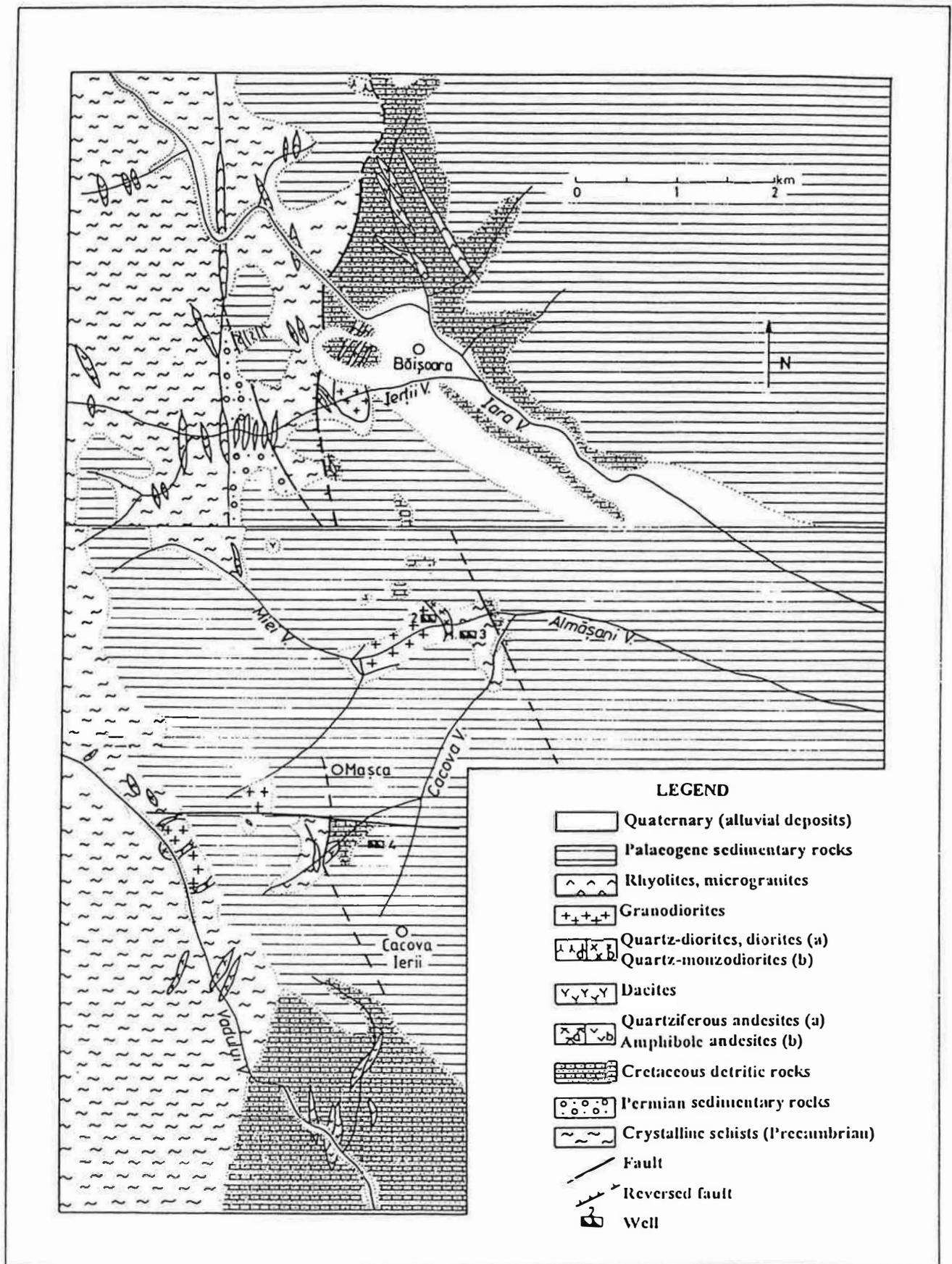


Figure 2. Simplified geological sketch of Cacova Ierii - Masca Baisoara zone. Redrawn from Lazar et al. (1975) and Stefan et al. (1985) : unpublished data.

Le corps intrusif de Cacova-Miei appartient au deuxième cycle d'intrusion banatitique séparé par Stefan *et al.* (1985, 1988) dans l'aire des Monts Apuseni. En se basant sur le parallélisme avec d'autres régions, l'âge de la mise en place de ce corps est considéré Danien-Yprésien. Le corps de Cacova-Miei, qui a une petite taille et une tendance sub-volcanique prononcée, est accompagné par trois autres intrusions qui affleurent sur les vallées Vadului, Iertii et Almasani. Les quatre intrusions sont caractérisées par leurs structures hétérogènes, dues au développement périphérique des faciès microporphyriques. Du point de vue pétrographique, les corps sont constitués par des termes variant de composition granodioritique à quartz-monzodioritique et quartz-dioritique. Des filons évolués de microgranites et rhyolites recourent les corps et leur encaissant.

Les skarns développés au contact de ces corps sont calciques ou magnésiens, leur nature chimique étant influencée, selon toutes les apparences, par le protolithe métasomatisé. Les skarns calciques ont une minéralogie primaire à grenat (andradite 86-95 grossulaire 0-6 pyralspites 3-6), pyroxène (hédénbergite 14-62 diopside 30-84 johannsenite 2-8), vésuvianite, ilvaïte et scapolite et une minéralogie d'altération à trémolite-clinocllore-épidote-hissingérite. Les skarns magnésiens, moins répandus, sont des skarns à forstérite, clinohumite, spinelle, phlogopite et cummingtonite (Ionescu *et al.*, 1971, Lazar et Întorsureanu, 1982). La serpentinisation des néosilicates, conduisant à la formation des structures maillées gamma-serpentiniques, est fréquente.

La minéralisation associée, de type ferrifère et en moindre mesure polymétallique (Cu, Pb, Zn), est généralement superposée aux skarns. Les nombreuses fractures qui ont contrôlé le magmatisme banatitique et la métallogénèse associée sont formées pendant le diastrophisme laramien et ont une position longitudinale, perpendiculaire ou oblique par rapport à la schistosité NNO-SSE des formations cristallophylliennes. Les zones minéralisées sont localisées de préférence au voisinage de ce système de fractures et surtout dans les parties apicales des intrusions banatitiques. Des sulfures de fer (pyrite, pyrrhotite, marcassite, mispickel) et de Cu - Pb - Zn (chalcopyrite, galène, blende) s'ajoutent à une minéralisation métasomatique de magnétite, hématite et ludwigite.

Parallèlement à l'activité métallogénique, un réseau de veines à quartz et tourmaline (schorlite) est mis en place dans les micaschistes et les gneiss à biotite de l'encaissant du corps principal, dans la Vallée Vadului.

### 2.2.2. Cacova Ierii

Située à environ 5 km au sud de Masca-Baisoara (figure 1), cette localité est caractérisée par un cadre géologique presque identique (figure 2). Les borates endogènes d'ici sont localisés dans des skarns magnésiens développés au contact sud du corps granodioritique Cacova-Miei avec des séquences carbonatiques appartenant aux séries de Baia de Aries et Vulturese-Belioara.

Bien qu'une partie des skarns de Cacova Ierii ait comme protolithe les séquences carbonatiques de la série de Baia de Aries, il semble que leur plus grande partie est développée sur des marbres impurs, généralement dolomitiques, de la série de Vulturese-Belioara. Cette série, d'âge Carbonifère inférieur (Mârza, 1969; Hârtopan et al., 1982), a un caractère grésopélique et renferme de nombreux niveaux carbonatiques. Une étude géochimique de ces niveaux, entreprise par Ianovici et Dimitriu (1966) a montré que la majorité des roches composantes se rapporte à quatre types principaux: les dolomies pures, les dolomies faiblement calciques, les dolomies à excès de magnésite et les dolomies argileuses. Toute la séquence a subi un métamorphisme hercynien dans le faciès schistes verts. Les métapelites montrent l'association biotite + muscovite (phengite) + chlorite + albite + épidote.

Durant la mise en place des corps granodioritiques, les roches encaissantes ont été métamorphosées dans le faciès des cornéennes à hornblende. Le métamorphisme de contact dû aux intrusions se distingue donc à peine dans les séquences appartenant à la série de Baia de Aries, mais il est assez clairement exprimé dans les séquences de la série de Vulturese-Belioara. Les cornéennes à andalousite + biotite et à biotite alternent avec les marbres dolomitiques et calciques, les cornéennes à forstérite et avec des cornéennes à hornblende et à trémolite.

L'aire des skarns magnésiens est caractérisé par un large développement des skarns à phlogopite (80% phlogopite à 4 - 6 mole % d'annite-sydérophyllite dans la solution solide, à laquelle s'associent du diopside, du spinelle, de la cummingtonite et des serpentines). Des skarns à forstérite (à 0,13 - 4,58 mole % de fayalite dans la solution solide), clinohumite et magnétite ont été également découverts (Marincea et Cristea, 1995). Les skarns calciques, moins répandus que à Masca-Baisoara, sont essentiellement des skarns à andradite (andradite 92-98 grossulaire 0-5 pyralspites 1-3), diopside (diopside 66-99 hédénbergite 0-33 johannsénite 0-1) et vésuvianite. La minéralogie d'altération est très complexe. Parmi les produits de pseudomorphose des minéraux primaires ont été reconnus l'antigorite (en structures maillées), la brucite, le clinochlore, l'épidote, la calcite, le quartz et la pyroaurite (Marincea et Cristea, 1995).

Comme à Masca-Baisoara, la minéralisation de Cacova Ierii a une double empreinte: métasomatique (magnétite, hématite et ludwigite) et hydrothermale (pyrite, pyrrhotite, marcassite, mispickel, molybdénite, chalcopryrite, galène, blende).

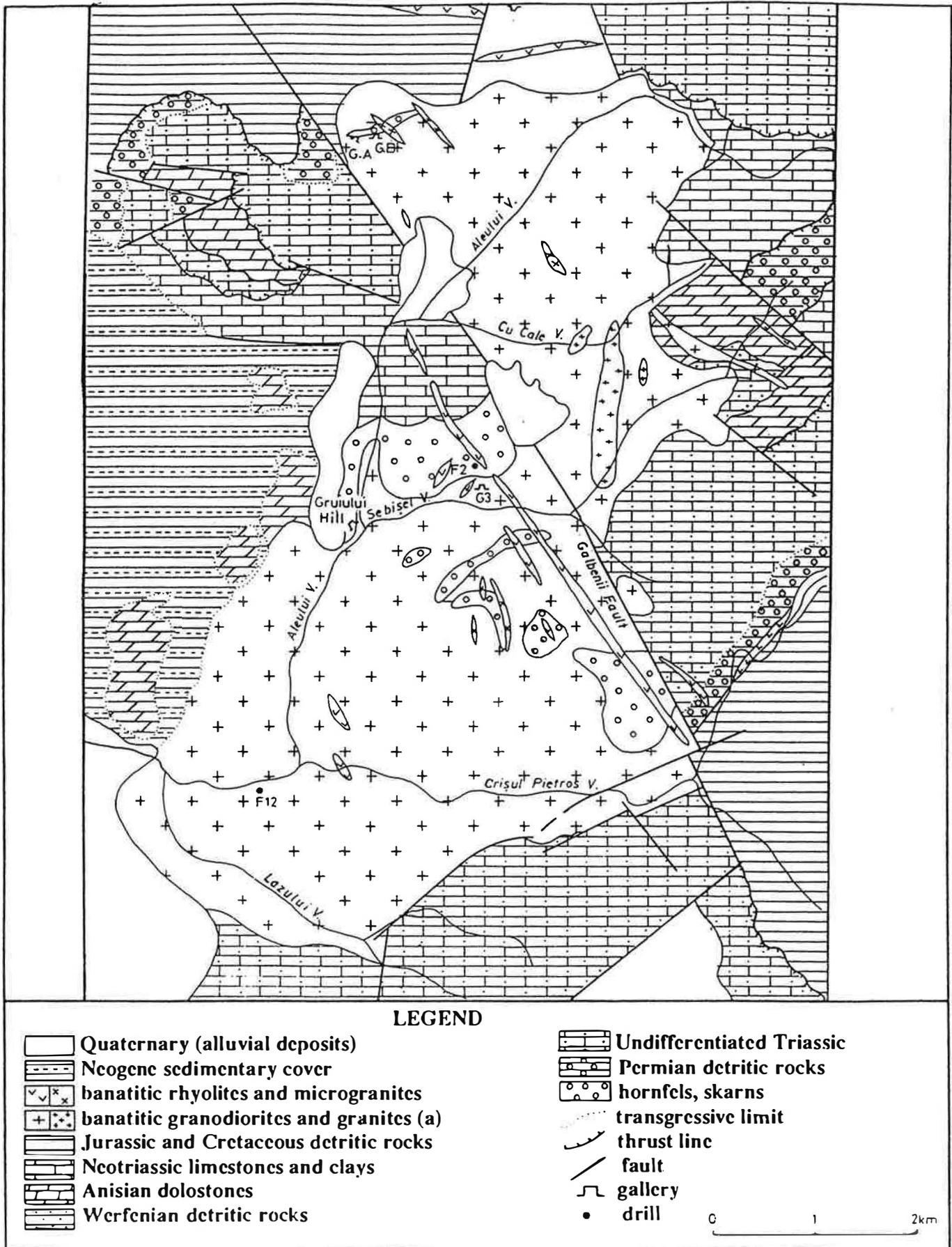
### 2.2.3. Pietroasa

Les borates endogènes de Pietroasa sont localisés dans des skarns et des cornéennes magnésiennes développés au contact d'un des trois corps banatitiques les plus importants qui affleurent dans les Monts Bihor. Ce corps (figure 3) est un lacolite d'extension assez large (il affleure sur environ 25 km<sup>2</sup>) et il s'est mis en place dans une région à structure géologique assez complexe, avec des formations cristallophylliennes et sédimentaires affectées par la tectonique alpine (dans les empilements méso-cretacés). L'intrusion, post-tectonique, a à son contact métamorphisé des formations appartenant à deux unités tectoniques (nappes): l'unité de Ferice (avec les digitations de Sebisel et Tataroiaia) et l'unité d'Arieseni, la dernière chevauchant la première (figure 3). La relation du corps de Pietroasa avec le batholite du Bihor, supposée par Stoicovici et Selegean (1970) ou Pavelescu *et al.* (1983) reste discutable.

Les roches plutoniques de Pietroasa forment une masse grossièrement elliptique d'environ 9 km de long et 4 km de large. Le corps est coupé et décroché par une faille de direction générale NO-SE (la faille Galbena-Arieseni). La masse principale est formée par des granodiorites à hornblende et biotite (Rafalet, 1963; Stoicovici et Selegean, 1970; Stefan *et al.*, 1988) qui renferment des enclaves monzodioritiques et dioritiques (Stoicovici et Selegean, 1970; Stefan *et al.*, 1988) et qui passent localement aux faciès granitiques. Toujours sur la base du parallélisme lithofacial et géochimique, les roches plutoniques de Pietroasa ont été attribuées par Stefan *et al.* (1988) au deuxième cycle d'activité magmatique banatitique, leur âge étant supposé Danien-Yprésien.

Les grès et les microconglomérats de l'unité d'Arieseni affleurent principalement dans la partie méridionale de l'intrusion. Cette séquence, d'âge Werfénien, se distingue par un faciès quartzeux très monotone, vu que le ciment des grès et la matrice des conglomérats sont siliceuses. Le métamorphisme de contact dû à l'intrusion se distingue à peine dans ce contexte. Il a fait apparaître des roches décrites comme "orthoquartzites" par Rafalet (1963).

Nous nous intéresserons particulièrement aux cornéennes magnésiennes développées sur les dolomies d'âge Anisien de l'unité de Ferice. Ces dolomies sont impures, légèrement calciques, à teinte gris-noirâtre à cause de la matière organique contenue.



**Figure 3. Geological sketch of Pietroasa Banatitic massif with indications on the contact phenomena. Redrawn from Bleahu *et al.* (1985)**

Le métamorphisme de contact de cette séquence a fait apparaître, outre la calcite et la dolomite, la forstérite (avec 1,02 - 4,16 moles % de fayalite en solution solide), la clinohumite, la chondrodite, le diopside, le spinelle, la phlogopite (avec 0,00 - 0,75 moles % d'annite - sydérophyllite en solution solide), la trémolite, le talc, la brucite, la lizardite, le chrysotile (Rafalet, 1963; Marincea, 1992; 1993b). Une séquence de calcaire, située à la base des dolomies anisiennes, a été transformée en cornéennes à diopside, vésuvianite, grossulaire ou à wollastonite, grossulaire, épidote et apophyllite (Marincea, 1993b). Ces cornéennes ont une extension très limitée à cause de la faible épaisseur de la séquence initiale.

Les cornéennes calciques et magnésiennes ont subi localement une intense métasomatose fluoro-borée, qui a mené à la formation, dans les cornéennes magnésiennes, d'une association de borates à ludwigite, suanite et szaïbelyite. Des disséminations locales d'hématite, pyrite, galène, blende, résultat de l'activité hydrothermale, peuvent également être rencontrées dans la masse des marbres et cornéennes magnésiennes.

#### 2.2.4. Baita Bihor

Les borates endogènes de Baita Bihor, signalés depuis le XIX-ième siècle (Peters, 1861) ont été trouvés dans les skarns magnésiens de l'une des occurrences métasomatiques les plus connues de Roumanie. La région de Baita Bihor, située au coeur des Monts Bihor, dans le bassin supérieur de la Vallée Crisul Negru (figure 1), renferme des formations appartenant à un empilement d'une série de nappes mise en place durant l'orogénèse alpine. Tous ces terrains ont été recoupés et métamorphisés par les intrusions banatitiques. L'empreinte de la région est donnée par la présence en profondeur du plus important corps intrusif banatitique de Monts Apuseni, le batholite du Bihor. Celui-ci n'affleure pas (à l'exception de quelques apophyses d'assez petites dimensions, rencontrés à Valea Seaca, vers le nord, et à Gaina, Curcubata et Halmagel vers le sud), mais se révèle par une auréole très étendue de métamorphisme de contact. Des détails cartographiques peuvent être facilement retrouvés dans l'étude de Stoici (1974). Une coupe géologique schématique de la région d'intérêt est donnée dans la figure 4.

Les formations métamorphisées appartiennent à un système de nappes dont on peut reconnaître l'unité de Bihor (à la base), le système des nappes de Codru (les nappes de Valani, de Urmat et de Vetre) au milieu et la nappe d'Arieseni au sommet (Bordea *et al.*, 1988). Les successions stratigraphiques établies pour chacune de ces unités sont assez complexes (Stoici, 1974; Bleahu *et al.*, 1985; Bordea *et al.*, 1988).

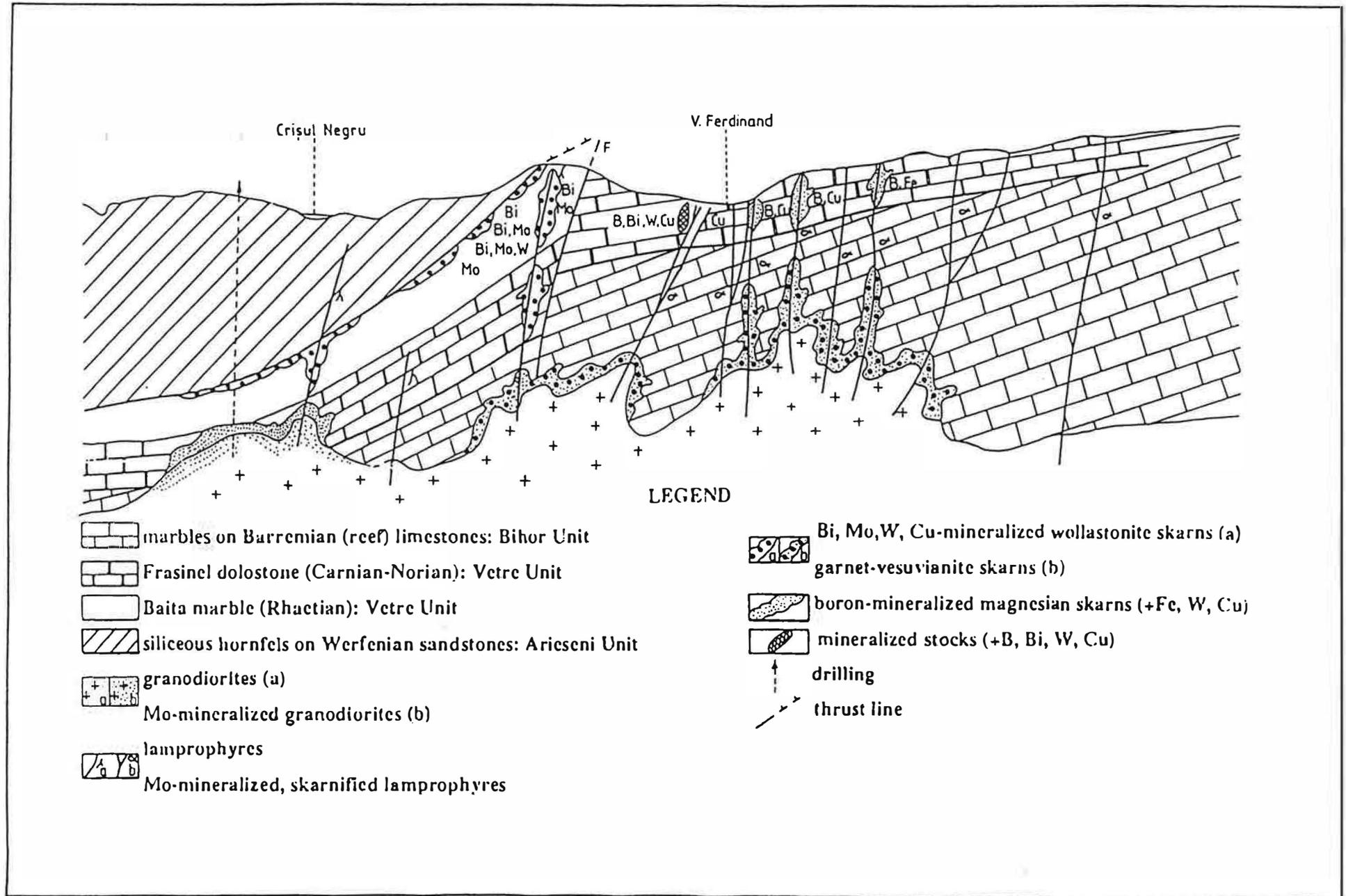


Figure 4. Geological cross section at Baita Bihor. Redrawn from Radulescu *et al.* (1984).

A l'exception de l'unité d'Arieseni, elles contiennent des formations d'âge mésozoïque, couvrant l'intervalle Anisien-Aptien. La série stratigraphique pré-tectonique peut être imaginée comme suit:

- 1 - Permien: conglomérats polymictiques, grauwackes et grès lithiques, shales noires (unité d'Arieseni);
- 2 - Werfénien: microconglomérats et grès quartzeux (unité d'Arieseni);
- 3 - Anisien supérieur - Carnien: grès à ciment carbonaté, calcirudites et dolomies, dans la formation de Obârsia Izbuc (unité de Valani);
- 4 - Carnien - Norien: dolomies blanches à rares intercalations de silts et d'argilites, "les dolomies de Frasinél" (unité de Vetre);
- 5 - Rhétien inférieur: calcaires massifs, recristallisés connus sous le nom de "marbre de Baita" (unité de Vetre);
- 6 - Rhétien - Hettangien: grès à ciment carbonaté, silts et argilites gréseux dans les couches de Cosuri (unité de Valani);
- 7 - Jurassique inférieur et moyen: une séquence de wildflysch marquée par une forte décharge détritique (conglomérats et grès), suivie par un court épisode néritique (calcaires, grès et silts) dans la formation d'Urmat (unité d'Urmat);
- 8 - Oxfordien - Tithonique inférieur: calcaires massifs, récifaux, dans le faciès de Stramberg, "les calcaires de Farcu" (unités de Valani et Bihor);
- 9 - Tithonique supérieur: calcaires lithographiques blancs, "les calcaires d'Albioara" (unité de Bihor);
- 10 - Barrémien - Aptien: calcaires lithographiques et calcarenites qui passent localement à des calcaires récifaux (unité de Bihor).

Les corps banatitiques ont exercé un métamorphisme thermique très important dans toutes ces séquences. Dans l'auréole de contact, on peut rencontrer des masses de cornéennes siliceuses ("orthoquartzites") à biotite et cordiérite (dérivant de dépôts de l'unité d'Arieseni), de cornéennes silico-alumineuses à biotite, cordiérite et andalousite (dérivant *pro parte* de dépôts de l'unité d'Arieseni et *pro parte* de séquences de la formation d'Urmat), de cornéennes calciques à hornblende, à épidote et trémolite ou à plagioclase, diopside et grossulaire (dérivant en majorité de couches de Cosuri), de marbres calciques et dolomitiques etc. (Gherasi, 1969; Cioflica *et al.*, 1974; Stoici, 1974).

La plupart des skarns surimposés sont localisés entre deux lithologies contrastées; ce sont des skarns d'infiltration *sensu* Korzhinskii (1965). Leur minéralogie est très riche et les variations

spatiales des concentrations des différents constituants ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ) sont significatives. Les masses de skarns sont localisées principalement au voisinage des deux failles majeures, qui cachent la ligne de chevauchement de l'unité d'Arieseni au-dessus du système des unités de Codru: le "contact" Blidar, à direction NO-SE et un pendage  $45-50^\circ$  vers SO et le "contact" Antoniu, à direction ENE - OSO et avec un pendage vers le nord (Bordea *et al.*, 1988). En ce qui concerne les skarns calciques, à Baita Bihor ont été décrits des skarns à diopside, grenat et vésuvianite, à grenat et vésuvianite, à grossulaire et diopside (Cioflica et Vlad, 1968), à wollastonite et grenat, à diopside et vésuvianite, à grandite et scapolite, etc. (Goga, 1973; Stoici, 1974). La composition des grandites (andradite 20-98 grossulaire 0-73 pyralospites 1-21) et des pyroxènes calciques (diopside 17-99 hédénbergite 0-73 johannsénite 0-10) reflètent les variations importantes du potentiel chimique du fer, de l'aluminium et du magnésium. Les paragenèses d'altération des skarns calciques sont assez monotones; elles comprennent de la trémolite-ferroactinote, de l'épidote-clinozoïsite, du clinochlore, de l'apophyllite, des zéolites (desmine, laumontite), du quartz et de la calcite.

Les skarns magnésiens ont des positions spatiales plus nettes. Les corps de skarns magnésiens sont encaissés dans les marbres dolomitiques ou les cornéennes magnésiennes développées sur un substrat dolomitique. Ces corps (Baia Rosie, Bolfu-Tony, Hoanca Motului, Antoniu, Sturzu, Martha) sont des colonnes métasomatiques caractérisés par la présence dans leur zones externes de minéraux comme la forstérite, le diopside, le spinelle ou les humites (la clinohumite, la chondrodite, la humite). La phlogopite, la trémolite, le talc, les serpentines, la palygorskite, la brucite, la calcite et la dolomite s'ajoutent aux associations minérales des différents corps.

Le batholite d'extension régionale qui a induit le thermométamorphisme est formé par une masse principale granodioritique (à hornblende et biotite) qui passe localement aux faciès granitiques. La granodiorite renferme des enclaves de quartz-diorites et dacites en provenance de phases d'intrusion antérieures et est recoupée par des filons de microgranites porphyriques et de rhyolites (Stoici, 1974; 1983; Stefan *et al.*, 1988). La mise en place du corps principal est datée à approximativement 65 - 75 Ma (selon l'âge Rb-Sr rapporté par Pavelescu *et al.*, 1985) ou 61 - 81 Ma (selon les âges K-Ar rapportés par Bordea *et al.*, 1988). Un âge K-Ar de 50 Ma (Yprésien) a été rapporté par Bordea *et al.* (1988) pour une granodiorite d'un des corps satellites. La dispersion des âges, qui couvrent l'intervalle Campanien-Danien, et les désaccords entre certains d'eux et les relations stratigraphiques entre les corps banatitiques et les roches sédimentaires, nous rendent méfiants dans ces déterminations.

On peut estimer par conséquent que l'âge Danien-Yprésien (-65 Ma à - 46 Ma) attribué par Stefan *et al.* (1988) au deuxième cycle d'intrusion banatitique de Monts Apuseni peut être accepté pour le batholite du Bihor et pour les corps satellites.

La puissante activité hydrothermale a produit une variété importante de phénomènes de minéralisation. Les concentrations métallifères se présentent sous forme de disséminations, lentilles, veines ou filons dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs mètres. Leur distribution est contrôlée étroitement par la minéralogie (le chimisme) et la structure des roches hôtes, qui sont en majorité des skarns. Le contrôle structural se marque par le fait que la plupart des skarns minéralisés est localisée entre des niveaux lithologiques différentes et surtout aux "contacts" Blidar et Antoniu. Selon Goga (1973), Stoici (1974) et Cioflica *et al.* (1977), on peut reconnaître:

- 1 - des minéralisations en cuivre-molybdène (molybdénite, chalcopryrite) dans des skarns à grossulaire, plagioclase et diopside;
- 2 - des minéralisations bismuthifères (bismuthine, galénobismuthine, cosalite, emplectite, aikinite, joséite, tétradyomite, etc.) dans des skarns à wollastonite;
- 3 - des minéralisations en cuivre et tungstène (scheelite, chalcopryrite, cubanite, bornite, pyrrhotite) dans des skarns à grenat et wollastonite;
- 4 - des minéralisations en fer et cuivre (magnétite, chalcopryrite, hématite, pyrrhotite) dans des skarns à grenat;
- 5 - des minéralisations polymétalliques en cuivre, plomb et zinc (chalcopryrite, galène, blende, pyrite) dans des skarns à grenat et vésuvianite;
- 6 - des minéralisations en cuivre, bismuth  $\pm$  tungstène (chalcopryrite, cosalite, wittichenite, aikinite, bornite, tétraèdrite  $\pm$  scheelite) dans des skarns à diopside  $\pm$  forstérite, humites;
- 7 - des minéralisations en bore (suanite, kotoïte, fluoborite, ludwigite, szaïbelyite) à la limite entre les skarns magnésiens à forstérite et humites et les marbres dolomitiques.

La diversité des paragenèses de skarn et des paragenèses "métalliques" a mené à un très riche inventaire minéralogique. Parmi les 135 espèces minérales repertoriées par Stoici (1983) et Udubasa *et al.* (1992) à Baita Bihor (auxquelles on peut en ajouter encore 4), les 5 borates ne représentent qu'une toute petite partie.

### 2.3. L'occurrence du Banat: Ocna de Fier

Bien connue pour ses gisements de fer, exploités depuis le Moyen Age, la localité Ocna de Fier est située dans les Monts de Banat (Bocsei), à environ 15 km au NO de Resita (figure 1). Cette localité, également connue sous les anciens noms de Eisenstein, Vaskö ou Moravicza, est

l'une des plus fameuses occurrences de skarn de Roumanie. La présence de skarns minéralisés en bore à Ocna de Fier a été connue en 1874, quand Tschermak a décrit la ludwigite en provenance de Magnet, une carrière exploitée pour ses lentilles de magnétite. Une carte de localisation des principales carrières dans leur contexte géologique est présentée dans la figure 5.

Les skarn hôtes sont développés dans l'auréole de contact d'un laccolite banatitique de grande dimension, le laccolite de Bocsa. Celui-ci est un pluton composite à intrusion polyphasique mis en place selon le schéma suivant (Russo-Sandulescu *et al.*, 1984; Ilinca *et al.*, 1993):

- dans un premier temps, intrusion d'une quartz-monzodiorite à « schlieren » de gabbro-diorites, qui a hérité des nodules de gabbros et d'anorthosites d'une subphase antérieure (la phase Bocsa 1, d'âge radiogène K-Ar de 87-68 Ma, correspondant au Coniacien-Maastrichtien);
- ultérieurement, une seconde intrusion (Bocsa 2) reprend la première et la bréchifie et forme une partie distincte du corps. Cette intrusion présente des termes d'évolution allant des granites jusqu'aux granodiorites et monzonites;
- enfin, une troisième intrusion (la phase Bocsa 3), la plus importante en volume, s'est mise en place en formant une lignée distincte dans la partie est du corps. Elle présente des termes variant de composition quartz-monzodioritique à granodioritique et les âges K-Ar vont de 62 à 55 Ma. Des petits corps satellites de gabbro-diorites sont associés à cette phase.

Des dykes de rhyolites, granophyres et de microgranites porphyriques recoupent le pluton et l'encaissant, y compris les skarns.

La séquence thermométamorphisée comporte deux entités distinctes, appartenant du point de vue structural à l'unité (nappe) de Bocsa: sur un socle formé de paragneiss d'âge Précambrien supérieur appartenant à la formation de Bocsita-Drimoxa, est déposée une couverture mésozoïque. Ces formations constituent un synclinal complexe que l'on peut suivre entre les localités Ezeris et Cârnecea, situées au nord et au sud respectivement de Ocna de Fier.

Les roches du socle font partie d'une série polymétamorphe (la formation de Bocsita-Drimoxa): le premier métamorphisme (anté-Calédonien) s'est effectué dans le faciès amphibolite (zone à almandin), puis a atteint la zone à andalousite du même faciès et a été suivi par un nouveau stade métamorphique dans le faciès schistes verts (Russo-Sandulescu *et al.*, 1982; Iancu en Ilinca *et al.*, 1993). Les paragenèses initiales (à almandin, biotite et oligoclase-andésine) sont rééquilibrées en passant vers les paragenèses actuelles à chlorite, muscovite, quartz, épidote-clinozoïsite et albite.

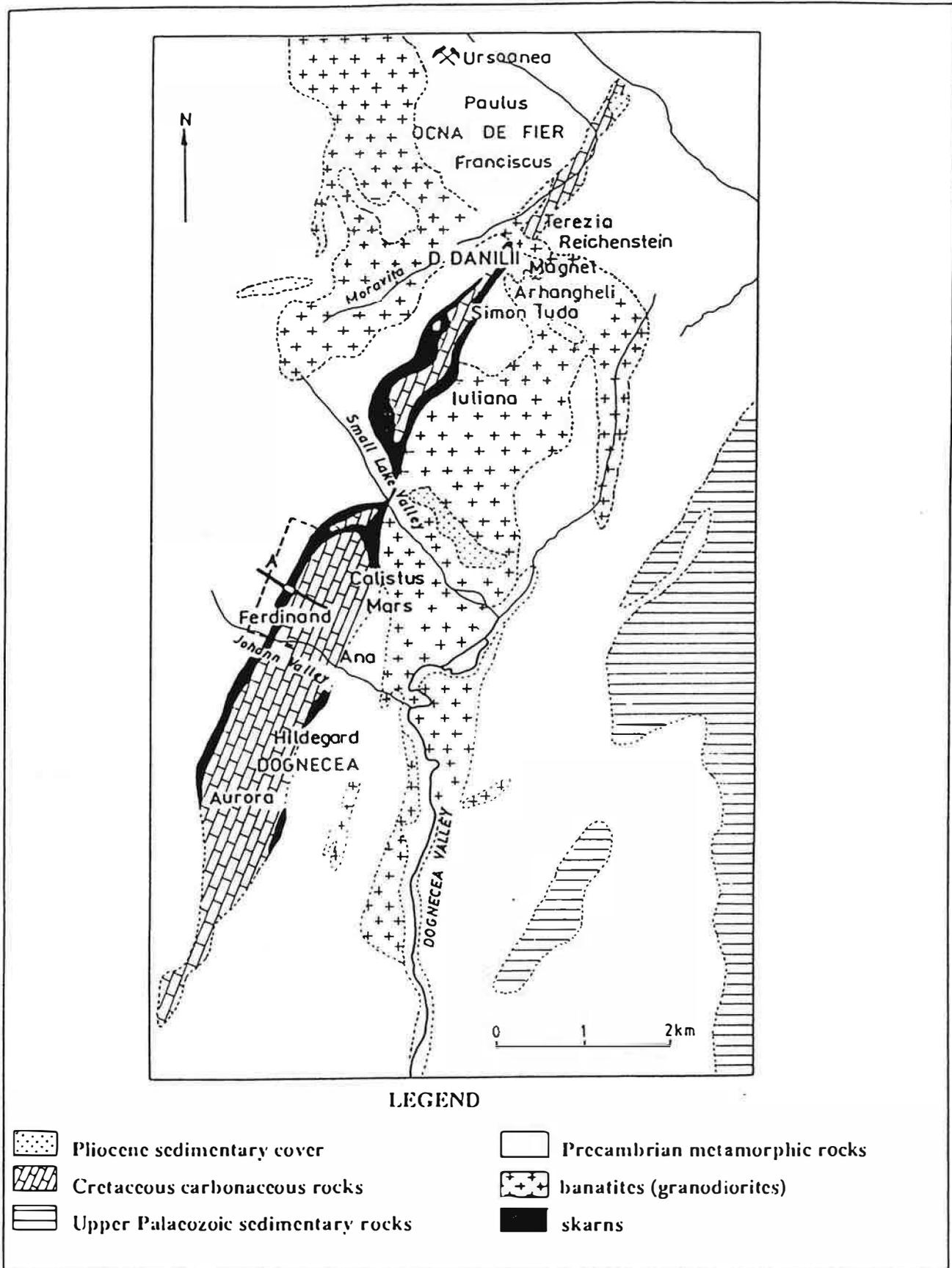


Figure 5. Geological sketch of Ocna de Fier - Dognecea area (redrawn from Ilinca *et al.*, 1993)

Du point de vue lithostratigraphique, la formation de Bocsita-Drimoxa est formée pour l'essentiel d'une masse de plagiogneiss micacés et quartzites dans laquelle on peut également retrouver des amphibolites à grenat, des orthoamphibolites (des métagabbros) et des micaschistes à grenat (Ilinca *et al.*, 1993).

Les roches sédimentaires de la couverture représentent un ensemble d'âge Jurassique supérieur - Crétacé inférieur, formé de trois termes:

- 1 - une séquence de conglomérats et grès quartzeux;
- 2 - un mélange de grès à ciment carbonaté, calcarénites et calcirudites;
- 3 - un nouveau faisceau carbonaté, constitué de calcaires récifaux (faciès de Stramberg).

Le métamorphisme de contact des séquences cristallophylliennes a fait apparaître des cornéennes silico-alumineuses à muscovite, biotite et cordiérite, à muscovite, biotite et andalousite et à muscovite, biotite, cordiérite et feldspath potassique ou des cornéennes alumineuses à corindon, biotite et andalousite ou à biotite et sillimanite (Codarcea, 1931; Radu-Mercus, 1962; Kissling, 1967). La gamme de cornéennes dérivées de dépôts sédimentaires est moins diversifiée. A côté d'«orthoquartzites» on peut trouver des cornéennes calciques à hornblende ou à grossulaire et wollastonite, des marbres ou des marbres dolomitiques. Compte tenu de l'absence des dolomies dans les séquences sédimentaires initiales, il nous semble évident que la mise en place des banatites a provoqué une dolomitisation métasomatique, comme Kissling (1967) l'a imaginée. Ce processus a précédé la skarnification induite par la phase Bocsa 3, donc il est très précoce et contemporain de la phase Bocsa 1 ou Bocsa 2.

Les skarns dérivés de marbres dolomitiques ont une paragenèse primaire à forstérite (à 0 - 8 mole % de fayalite dans la solution solide), diopside et phlogopite (à 6 - 24 mole % d'annite-sydérophyllite dans la solution solide) et des paragenèses d'altération à trémolite (trémolite 90-100 ferroactinote 0-10), talc, serpentines, clinochlore, brucite et palygorskite. La minéralisation métasomatique superposée aux skarns magnésiens comprend, à côté d'oxydes de fer (magnétite, hématite), des borates (ludwigite) situés à la limite marbre dolomitique / skarn. Durant le stade d'altération hydrothermale des skarns, des néoformations de magnétite + szaïbelyite ont complété l'association dans les zones minéralisées en bore.

Les skarns calciques, toujours minéralisés en fer, ont une extension plus large dans l'auréole de contact d'Ocna de Fier. Ce sont des skarns à andradite (andradite 75-97 grossulaire 0-21 pyralspites 3-7), vésuvianite et diopside (diopside 63-91 hédenbergite 6-13 johannsenite 0-24) qui ont généré des "pseudoskarns" (*sensu* Korzhinskii, 1965) à trémolite-ferroactinote, scapolites, épidote, clinochlore, apophyllite, calcite.

Le dernier épisode d'évolution des skarns, le stade d'altération hydrothermale, a été accompagné par une intense activité métallogénique qui a conduit au dépôt, dans les zones de skarn et pseudoskarn, d'un large cortège de sulfures et sulfosels polymétalliques (Cu, Pb, Zn, Bi). La gamme de ces composés comprend des espèces communes (chalcopyrite, pyrite, galène, sphalérite, pyrrhotite, marcassite, tétraédrite) à côté de bismuthine, cosalite, guanajuatite, wittichenite, tétradymite, emplectite, etc.. L'altération supergène a enrichi les associations, en donnant un grand nombre de sulfures dérivés et de tout un cortège d'oxydes, hydroxydes, sulfates et carbonates secondaires.

On peut donc conclure que, comme à Baita Bihor, les borates endogènes d'Ocna de Fier ne représentent qu'une toute petite partie des espèces minérales décrites (3 par rapport à 135 selon les données présentées par Ilinca *et al.*, 1993).

## CHAPITRE 3. METHODES ANALYTIQUES UTILISEES

*Savoir où l'on veut aller, c'est très bien; mais  
il faut encore montrer qu'on y va.*

Emile Zola. Au bonheur des dames.

### 3.1. L'analyse à la microsonde électronique

L'analyse à la microsonde électronique des borates pose dès le début un problème essentiel, lié au fait que le bore est l'un des éléments légers dont la détermination est limitée par trois facteurs (Raudsepp, 1995) :

- 1 - l'absorption de la radiation X possédant une longueur d'onde supérieure à 12 Å et une faible énergie ( $< 1$  keV) par l'échantillon et aussi au cours du parcours vers le détecteur;
- 2 - la faible susceptibilité d'ionisation de ce type d'élément;
- 3 - les interférences spectrales dues aux raies d'ordre supérieur des éléments plus lourds contenus dans le matériel analysé.

Il résulte un faible taux de comptage, et, en général, un faible rapport des intensités de pic et de bruit de fond, ce qui limite le processus de détection, et, par conséquent, la précision des analyses (McGee *et al.*, 1991; Raudsepp, 1995; Hawthorne *et al.*, 1995).

Par suite, l'analyse du bore dans les minéraux examinés a été effectuée en utilisant un cristal monochromateur multicouche Ni / C ( $2d = 95$  Å), qui provoque une augmentation marquée des taux de comptage et une absorption sélective des interférences d'ordre supérieur dues aux éléments plus lourds. La méthode, décrite par Fialin et Rémy (1994), a été utilisée avec des bons résultats pour l'analyse des verres borosilicatés.

L'appareil utilisé pour l'étude a été un modèle SX 50 de CAMECA, hébergé par le centre d'analyse CAMPARIS de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Ce type d'appareil est équipé de quatre spectromètres à cristaux monochromateurs; il a donc permis l'analyse simultanée de plusieurs éléments. De plus, chaque spectromètre est doté d'une tourelle à plusieurs positions sur laquelle sont implantés plusieurs témoins. Les cristaux monochromateurs utilisés ont été:

- 1 - un cristal TAP (phtalate acide de thallium =  $C_8H_5O_4Tl$ ) pour l'analyse de F, Mg, Al et Si. Ce type de monochromateur "large" ( $2d = 25,75$  Å), est le plus indiqué et traditionnellement utilisé pour la détection du fluor (Raudsepp, 1995);
- 2 - un cristal LiF (fluorure de lithium) pour l'analyse de la Mn et du Fe;

- 3 - un cristal PET (appartenant à la série des acides phtaliques) pour l'analyse de K, Ca et Ti;
- 4 - un cristal PC2 (cristal multicouche Ni / C, que nous avons déjà mentionné) pour l'analyse du bore.

Les témoins (standards) employés ont été du diopside (pour Si, Mg et Ca), de l'hématite synthétique (pour Fe), de l'orthose (pour K et Al), de la pyrophanite (pour Ti), de la fluorine synthétique pour F ( $K_{\alpha}$ ) et du nitrure de bore (BN) pour B ( $K_{\alpha}$ ). Le choix du dernier témoin a été influencé par le fait que la position et la forme du pic B  $K_{\alpha}$  dans ce composé sont identiques à celles mesurées dans la majorité des composés oxygénés du bore (Fialin et Rémy, 1994).

Les conditions analytiques pour la plupart des éléments ont été fixées à 10 nA pour le courant de fuite, 15 kV pour la tension d'accélération, 10  $\mu\text{m}$  pour le diamètre du faisceau et 10 s pour le temps de comptage par pic. Pour la mesure du fluor et du bore la tension d'accélération a été descendue à 10 kV. Le temps de comptage standard utilisé a été de 10 s pour chaque élément, sauf pour le bore, dont la volatilité élevée a imposé un temps de comptage plus court, de seulement 5 s.

Les analyses pour les éléments légers ont été corrigées par un programme de type PAP. Les corrections habituelles ont été effectuées au moyen d'un programme de type ZAF, dans lequel le pourcentage d'oxygène est calculé par différence à 100 % et réévalué à chaque itération.

Une vérification du degré de précision des résultats a été effectuée en analysant une partie des échantillons au centre de microanalyse CAMST de l'Université Catholique de Louvain. Les conditions analytiques utilisées ont été les mêmes, la seule différence concernant les témoins. Ceux-ci ont été: une forstérite synthétique (Mg, Si), une hématite (Fe), un rutile (Ti), une wollastonite (Ca), un corindon (Al), une rhodonite (Mn), une leucite (K), du LiF synthétique (F  $K_{\alpha}$ ) et une danburite (B  $K_{\alpha}$ ). Les résultats obtenus sont presque tous comparables aux autres, la seule différence concernant le bore, sous-dosé dans les analyses CAMST. Les baisses systématiques des teneurs en bore dans ces analyses sont probablement liées à une sous-estimation du coefficient d'absorption de B  $K_{\alpha}$  dans Si. Il semble donc recommandable que, pendant l'analyse des borates, le témoin utilisé soit le nitrure de bore plutôt qu'un borosilicate.

Enfin, un autre problème a du être soulevé au cours de l'analyse des certaines szaïbelyites. Même si leur teneur théorique en eau n'est pas très élevée (moins de 11 %), la taille des cristaux (jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  en diamètre) et l'eau adsorbée à leur surface déterminent un comportement similaire à celui des minéraux très hydratés. Par conséquent, la somme des oxydes (en comprenant l'eau théorique) dépasse les 100 % et une variation de leur composition chimique au cours de l'analyse peut être attendue (Autefage et Fontan, 1985). Pour empêcher ces effets, au cours des analyses sur la szaïbelyite (qui heureusement ne contient pas des éléments volatiles tel que Na et K), on a opéré

avec un faisceau défocalisé, en conservant la tension d'accélération de 10-15 kV et le faible courant sonde, selon les indications d'Autefage et Fontan (1985). De plus, dans la limite des possibilités, les analyses de szaïbelyite ont été corrigées pour l'eau sur la base de déterminations thermogravimétriques.

### 3.2. L'analyse par diffraction de rayons X

La plupart des spectres de diffraction de rayons X présentés dans cet ouvrage a été obtenue en utilisant les diffractomètres automatiques Siemens D-5000 Kristalloflex hébergés par le Centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et par le Laboratoire de Géologie et Minéralogie de l'Université Catholique de Louvain. Ce type d'appareil, à géométrie  $\theta - 2\theta$ , utilise un générateur haute tension M18XHF (de 20 - 55 kV), à une puissance de 3000 W, et il a été muni d'un tube à anticathode en cuivre de type FK 60-04X12 Cu. Les fentes standard utilisées ont été de  $1^\circ$  et 0,6 mm (fentes d'entrée, d'antidiffusion et d'analyse égales). La radiation a été filtrée en utilisant un filtre  $K\beta$  en Ni. La longueur d'onde résultante est  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA} (K\alpha_1) - 1,54439 \text{ \AA} (K\alpha_2)$ ; la radiation  $K\alpha_2$  a été éliminée par calcul, en utilisant le logiciel résidant, qui est mis en ligne avec un ordinateur Arche (processeur 486, 50 MHz). Il faut cependant souligner que, dans un certain nombre d'échantillons et surtout dans le cas des ludwigites et des magnétites, l'utilisation de la radiation Cu  $K\alpha$  filtrée par Ni ne permet pas une bonne résolution. Dans ce cas, les mesures ont été effectuées en utilisant la radiation Cu  $K\alpha$  monochromatisée à graphite. Le monochromateur secondaire ajouté est de type cristal courbe en graphite, en utilisant le principe de Johann. Il a permis une meilleure suppression de l'émission de fluorescence X émis par l'échantillon et de la radiation  $K\beta$ .

Dans la plupart des cas, l'intervalle de mesures s'étend de  $10^\circ$  à  $120^\circ$  ( $2\theta$ ). La taille de pas a été fixée à  $0,04^\circ(2\theta)$  et le temps de comptage à deux secondes par pas. Les échantillons analysés sont des poudres pressées, ce qui réduit le risque des orientations préférentielles des minéraux fibreux comme la szaïbelyite et la ludwigite, donc les modifications des rapports d'intensités théoriques des réflexions. On doit également mentionner que, dans le cas des mélanges de phases, l'identification a été réalisée par un programme de recherche et de confrontation combiné avec une banque de données PDF-2 sur CD-rom de JCPDS-ICDD, qui contient plus de 70000 spectres de diffraction des rayons X de référence. Ce programme, nommé DIFFRAC-AT SEARCH (Causin *et al.*, 1988), a été mis en interface avec les diffractogrammes enregistrées à l'aide d'un programme graphique. Il réalise la confrontation entre les spectres enregistrés et les spectres "standard" en utilisant une stratégie qui

assigne un "score" statuant la probabilité de présence d'une certaine phase en fonction des superpositions entre les réflexions mesurées et les réflexions standard.

Une plus petite partie des spectres ont été obtenus à l'Institut Géologique de Roumanie, grâce à un diffractomètre DRON-3 avec le rayonnement Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) monochromatisé à graphite. Le goniomètre a tourné à  $1^\circ 20' / \text{minute}$  et l'enregistreur à  $2^\circ 20' / \text{minute}$ . De la silice synthétique, avec  $a = 5,4309 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS 27-1402), a été utilisée comme étalon interne.

L'analyse diffractométrique à platine chauffante a été effectuée sur un diffractomètre Siemens D-500 muni d'un compteur linéaire. Les paramètres instrumentaux utilisés dans ce cas ont été les suivants: radiation au Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) filtrée à Ni, fentes de  $1^\circ$  et  $0,2 \text{ mm}$ , intervalle de mesure de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), taille de pas de  $0,02^\circ(2\theta)$  pour un temps de comptage de 25 secondes par pas. Les échantillons étudiés (des szaïbelyites et des ludwigites), mis sous forme de poudres, ont été déposés sur une plaque en platine chauffée progressivement à  $150^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . La vitesse de chauffage, ainsi que la vitesse de refroidissement, a été de  $1^\circ\text{C} / \text{s}$ . L'intervalle de temps écoulé entre l'obtention des températures désirées et le début du mesurage a été fixé à 3 minutes. Les analyses diffractométriques des poudres refroidies ont été effectuées dans les mêmes conditions.

### 3.3. L'analyse par spectrométrie Mössbauer

Des expériences de spectrométrie Mössbauer ont été effectuées à la température ambiante ( $298 \text{ K}$  soit  $22^\circ\text{C}$ ) sur des poudres de ludwigite et szaïbelyite. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre AME-40 Elscint appartenant au laboratoire INAN de l'Université Catholique de Louvain (Belgique). La source utilisée,  $^{57}\text{Co}$  diffusé dans une matrice de rhodium, d'une activité d'environ  $5 \text{ mCi}$ , est animée d'un mouvement à accélération constante. Les résultats ont été analysés à l'aide d'un sélecteur multicanaux SA 40B Intertechnique (à  $1024$  canaux). Les valeurs des déplacements isomériques sont exprimées par rapport au centre de gravité du spectre du fer métal. Les échantillons ont été préparés en mélangeant le matériau minéral en poudre fine avec une colle non-oxydante ou avec de l'araldite. Les paramètres Mössbauer ont été obtenus à partir d'un ajustement par moindres carrés des spectres, en adoptant un profil de raie Lorentzien. Notons enfin que les vitesses ont été calibrées tous les trois spectres en prenant le fer  $\alpha$  comme référence.

### 3.4. L'analyse par microscopie électronique à balayage

Les observations sous le microscope électronique à balayage ont été effectuées en utilisant un appareil JEOL J.S.M.-840 appartenant à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

De plus, l'utilisation simultanée d'un dispositif de microanalyse de type Tracor-Northern TN 1710 a permis la détermination de la composition chimique qualitative des différents minéraux analysés.

A cause des particularités induites par l'allure des échantillons analysés, dans lesquels les phases boratées sont généralement entourées par des carbonates, la mise en valeur de leur morphologie a nécessité des attaques chimiques préalables. Par conséquent, avant la métallisation, les échantillons ont été attaqués dans un réactif chimique approprié à leur composition, dans le but de dissoudre sélectivement les carbonates et une partie des oxydes et des silicates. L'agressivité des milieux réactifs vis-à-vis des différents composants a été vérifiée par l'étude comparative des surfaces altérées et par analyse diffractométrique des poudres attaquées. Les réactifs standard qu'on a choisis après des essais successifs sont:

- l'acide nitrique 0,33 N pour les échantillons contenant de la ludwigite. Ce réactif a été également utilisé par Vlisidis et Schaller (1974) et par Swinnea et Steinfink (1983) pour purifier les termes de la série ludwigite - vonsénite sans affecter leur structure;
- l'acide chlorhydrique 0,5 N pour les échantillons contenant de la szaïbelyite;
- l'acide acétique 0,5 N pour les échantillons contenant de la kotoïte et de la brucite.

Après le premier traitement, les échantillons ont été soumis à une deuxième attaque à l'acide acétique 0,1 N dans une cuve à ultrasons, pour disperser les dépôts colloïdaux de silice et sels insolubles, puis lavés en eau et séchés par chauffage à 100°C, pendant 4 heures et parfois jusqu'à 6 heures. Après le séchage, les échantillons ont été recouverts d'une mince couche d'or par métallisation sous vide dans un évaporateur cathodique. Pour empêcher la charge électrostatique qui est à l'origine d'une instabilité de l'image électronique photographiée, la dernière opération a été répétée une fois. L'épaisseur du film conducteur est donc assez grande et il y a le risque d'une oblitération de la microtopographie des faces des cristaux. Ce risque a été quand même assumé compte tenu que l'analyse des surfaces n'a pas constitué l'objectif essentiel de notre étude. Dans les situations où on a décidé de réaliser des examens morphologiques de certaines surfaces de cristaux (par exemple des faces des cristaux de ludwigite), on a eu recours à leur ombrage au carbone.

La tension d'accélération utilisée a été, dans la quasitotalité des situations, fixée à 15 kV. Le pouvoir pénétrateur du faisceau électronique est donc assez diminué pour permettre une évacuation correcte du flux d'électrons bombardant les différentes surfaces et un bon contraste des topographies analysées.

### 3.5. L'analyse thermique

Les comportements thermiques des différents minéraux analysés ont été examinés principalement à l'aide d'un appareil dérivatographe MOM Q-1500 D système Paulik, Paulik, Erdey (Paulik *et al.*, 1958), appartenant à l'Institut Géologique de Roumanie. Ce type d'appareil permet l'enregistrement simultané des courbes d'analyse thermique différentielle (DTA), thermogravimétrie différentielle (DTG) et thermogravimétrie (TGA), à une température maximum de 1500°C ou à une température "sûre" de 1000°C. Compte tenu que jusqu'à 1000°C l'appareil fournit des données thermogravimétriques en régime quasi-isobare et quasi-isotherme (Paulik et Paulik, 1981), en assurant la régularisation spéciale de la température de l'échantillon et une vitesse constante de décomposition, on a préféré l'arrêt des mesures à cette température.

La masse standard de matière qu'on a analysée a été fixée à 1 g, ce qui permet la meilleure acquisition des données. La plupart des courbes ont été obtenues dans l'air, à une vitesse de chauffe de 10°C par minute. Une très petite partie des courbes a été enregistrée sous courant d'azote. Les échantillons ont été finement broyés jusqu'à ce que la taille des particules résultantes ait atteint la même granulométrie que le matériel de référence utilisé (poudre d'oxyde d'aluminium). La vitesse de déroulement du papier enregistreur a été fixée à 1 cm /minute.

Compte tenu des difficultés analytiques induites par les quantités limitées des certains échantillons et par la tendance d'oxydation des autres, des enregistrements supplémentaires ont été effectués en utilisant un analyseur thermique DSC 111 et une microbalance SETARAM TAG 24 appartenant au Centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Ceux-ci permettent l'enregistrement simultané des courbes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC), thermogravimétrie différentielle (DTG) et thermogravimétrie (TGA). Les analyses ont été effectuées sous balayage d'argon, avec une montée de température depuis la température ambiante jusqu'à 800°C, sur des prises allant de 5 à 16 mg et avec une vitesse de chauffe de 10 ou 20°C par minute. A la sortie du four, une ligne de transfert chauffée est reliée à une cellule à gaz appartenant à un spectromètre infrarouge de type FTS 40 (BIORAD), ce qui a permis l'analyse des gaz évacués. L'acquisition des spectres IR. a été effectuée par l'entremise d'une station UNIX 3200 couplée à un ordinateur PC 486.

### 3.6. L'analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge

La plupart des spectres infrarouges utilisés dans cette étude ont été enregistrés dans le domaine de fréquence de 250 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre SPECORD M-80 appartenant à l'Institut Géologique de Roumanie. La technique utilisée est celle (standard) des disques pressés. Les

pastilles, de 20 mm en diamètre, ont été obtenues en dispersant 2,5 mg de matière finement broyée dans 800 mg de KBr sec, puis en les compactant à une pression de 250 daN/cm<sup>2</sup>.

Même si on a essayé de compenser l'hydrophilie du bromure du potassium par l'étuvage des pastilles, les problèmes induits par l'eau adsorbée, qui perturbe la configuration des spectres dans la région 3000 à 4000 cm<sup>-1</sup> et autour 1600 cm<sup>-1</sup>, restent posés. Pour cette raison, un étuvage prolongé à 110°C des échantillons pastillés, selon les recommandations de Farmer (1974), a précédé chaque analyse. De plus, certains échantillons de szaïbelyite ont été analysés également en réflexion diffuse, en utilisant un spectromètre DIGILAB FTS 40 avec un détecteur DTGS muni d'un accessoire à réflexion diffuse modèle Harrick de DIGILAB. L'appareil, appartenant au Centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, permet la focalisation du rayonnement sur les échantillons, mis sous forme de poudres. Tous les traitements mathématiques pour les déconvolutions des spectres ont été effectués, dans ce dernier cas, avec le logiciel de l'appareil, mais la désomation des bandes (curve fitting), ainsi que la présentation des résultats, ont été réalisés à l'aide du logiciel GRAMS de GALACTIC INSTRUMENTS.

### 3.7. L'analyse chimique par voie humide

Le dosage par voie humide des principaux éléments des minéraux analysés a eu généralement comme objectif de créer des termes de comparaison pour les analyses à la microsonde électronique, ou de remplir leurs lacunes (l'incapacité de donner l'état de valence du fer ou de doser l'eau). Les méthodes d'analyse ont été choisies selon leur précision et reproductibilité.

La purification des phases minérales étudiées a été faite sous la loupe binoculaire, avec séparation magnétique des ludwigites et spinelles. Après pulvérisation, les fractions ainsi préparées ont été contrôlées par diffraction de rayons X. Les poudres de minéral, finement broyées, ont été décomposées par fusion alcaline avec Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dans des creusets en platine. Dans le cas des ludwigites, pour éviter les pertes en fer dues à la diffusion de cet élément dans le platine, phénomène important à haute température et faible fugacité d'oxygène (Larson et Chipman, 1954; Biggar, 1970) on a utilisé des creusets en nickel, préalablement saturés en fer dans des conditions opératoires identiques à celles de la fusion.

Après un passage en solution aqueuse, les éléments ont été dosés quantitativement de la façon suivante: Al, Fe<sub>total</sub>, Ca, Mg et Mn par spectrophotométrie d'absorption atomique, Na et K par photométrie de flamme, Ti et P par colorimétrie, Si par gravimétrie ou par colorimétrie, Fe<sup>2+</sup> par titrimétrie, B par spectrométrie de plasma et F par pyrohydrolyse. L'eau a été déterminée par la méthode de Penfield et généralement comparée avec la perte au feu. On doit mentionner que:

- l'analyse par absorption atomique a été faite selon une procédure décrite et discutée par Iosof et Neacsu (1980). La fusion au métaborate de lithium des poudres à analyser a été remplacée, en raison de la présence dans la plupart de celles-ci du bore, par une fusion au carbonate de sodium ou de lithium. Les perles obtenues ont été solubilisées dans de l'eau déminéralisée, additionnée d'acide nitrique, sous agitation magnétique. La plupart des éléments (Ca, Mg, K, Na, Fe et Mg) a été passé dans une flamme d'acétylène et air. L'aluminium a été par contre passé dans une flamme à  $N_2O-C_2H_2$ . L'appareil utilisé pour l'analyse a été un spectrophotomètre Karl Zeiss Jena AAS3 appartenant à l'Entreprise "Prospectiuni SA" Bucarest. Pour la photométrie de flamme des éléments alcalins, on a utilisé le photomètre FLAPHO 4 hébergé par la même entreprise.

- l'analyse du F a été effectuée suivant une méthode mise au point par Neacsu (1985: données non publiées). Cette méthode est basée sur la pyrohydrolyse de la poudre analysée, qui est distillée dans un appareil presque identique avec celui décrit par Shell et Craig (1956). Les vapeurs qui ont résulté ont été recueillies dans un bain contenant une solution de NaOH. Le fluor est ensuite dosé par titrimétrie avec  $Th(NO_3)_4$ , en utilisant le sodium-sulphonate d'alizarine comme indicateur.

- l'analyse colorimétrique du Si a été préférée dans les situations où existaient des indications qu'il se trouvait en faible quantité. La silice, dissoute par désagrégation pour absorption atomique d'autres éléments, a été analysée en utilisant la méthode du complexe silico-molybdique réduit par l'acide ascorbique. Dans les situations où on a analysé des silicates, c'est-à-dire quand les quantités de silice prévues étaient significatives, on a dosé la silice par gravimétrie, après fusion avec  $Na_2CO_3$  et reprise avec HCl, en utilisant une méthode décrite par Maxwell (1968).

- le dosage par colorimétrie du titane a été opéré en présence du tiron, après la réduction préalable du  $Fe^{3+}$  par l'acide thioglycolique, suivant une procédure recommandée également par Maxwell (1968). Quant au phosphore, la méthode utilisée a été celle de la colorimétrie par l'acide orthophosphorique, précipité en molybdophosphate (Iosof et Neacsu, 1980).

- le fer divalent a été déterminé sur une prise séparée, après une mise en solution par attaque avec un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique dans une bombe en Téflon, suivie par un dosage titrimétrique avec  $KMnO_4$  (Ito, 1962).

- dans la plupart des situations, le bore a été déterminé par spectrométrie de plasma, après une mise en solution aqueuse et dilution à 1/10. Les résultats obtenus sont remarquablement proches de ceux obtenus pour quelques échantillons après l'extraction du bore par manitol, selon la méthode recommandée par Vlisidis et Schaller (1974). Pour cette raison, la méthode d'analyse par spectrométrie à plasma, plus rapide, a été préférée. L'appareil utilisé a été un spectromètre de type

ICP 16 BAIRD hébergé par le Laboratoire d'Analyse Minéralogique et Chimique de l'Entreprise "Prospectiuni SA" Bucarest.

### **3.8. L'analyse par spectrométrie à plasma**

La majeure partie des analyses par spectrométrie à plasma ont été effectuées au Laboratoire de Géochimie du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui à l'époque disposait d'un spectromètre d'analyse par ICPAES (spectrométrie d'émission atomique à plasma couplé inductivement) de type Jobin-Yvon 38 VHR, muni d'un polychromateur JY 32P. Cet appareil a été remplacé plus tard par un modèle Jobin-Yvon 138 Ultrace. Le spectromètre utilisé disposait d'un générateur de radiofréquence de type Durr - JY 3832, de 56 MHz à une puissance de 2,3 kW et utilisait comme source une torche à plasma de type INSA couplée à un nébuliseur Meinhard de type C (concentrique). L'acquisition des données a été faite en utilisant un système de contrôlé et déconvolution guidé par un ordinateur de type Apple II GS, connecté, à l'aide d'un port RS232, à un ordinateur de type IBM-PC.

La méthode utilisée pour la mise en solution des échantillons sera décrite dans un chapitre ultérieur (4.2.10.2.1). Dans les rares situations où a été constatée une dissolution incomplète, le résidu a été récupéré, pesé, et soustrait par calcul. La seule phase identifiée dans le résidu par diffractométrie de rayons X a été la serpentine.

Une petite partie des échantillons, et particulièrement des ludwigites, a été analysée par spectrométrie de masse à plasma couplé inductivement (ICPMS), à l'aide d'un spectromètre FISIONS Instruments VG Plasma Quad PQ 2 appartenant au Laboratoire Associé de Géologie, Pétrologie et Géochimie de l'Université de Liège. Les éléments dosés ont été l'antimoine et l'étain. Les échantillons ont été mis en solution par attaque acide (attaque avec HCl concentré suivi par une mise à sec sur bain de sable, puis à trois reprises par HNO<sub>3</sub> avec mise à sec, et reprise du résidu avec HNO<sub>3</sub> dilué). Le blanc a été choisi en conséquence, constitué d'HNO<sub>3</sub> et d'eau distillée. Des solutions étalons d'Aldrich Chemical Company, comme standards, et In 50 ppb, comme étalon interne, ont été utilisées pour la mise au point de l'appareil. Dans les situations où on a constaté une mise en solution incomplète (la présence de résidus insolubles de nature silicatée), le résidu a été pesé et soustrait par calcul. Les valeurs obtenues correspondent donc à des teneurs dans les borates analysés.

### **3.9. L'analyse par spectrométrie de fluorescence X**

Ce type d'analyse a été utilisé à une échelle réduite, son emploi ayant comme but de confirmer les valeurs obtenues pour certains éléments par les autres méthodes d'analyse chimique et aussi

d'assurer la complémentarité avec l'analyse par spectrométrie à plasma. L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence par rayons X PW 1404 de marque Philips, appartenant au Centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Cet appareil est équipé d'un passeur d'échantillons à six positions et guidé par un système piloté par un ordinateur PS2 modèle 35 STC. L'analyse a visé le dosage des certains éléments majeurs dans des mixtures de nitrates obtenus par l'attaque acide des ludwigites selon un protocole qui sera décrit plus loin. Les éléments à analyser sont excités avec un tube au Rh sous 40 kV et 70 mA et mesurés sur les raies les plus intenses correspondant aux  $K\alpha$ , sauf le Ti, pour lequel on a mesuré la ligne  $K\beta$ . Les cristaux suivants ont été utilisés: PET (Si, Al), LiF 200 (Ca, Fe, K, Mn, Ti), PX 1 (Mg, Na). Les temps de comptage ont été variables: 40 secondes pour Si, 25 secondes pour Al, 15 secondes pour Fe, Ti, Ca, K et Mn et 50 secondes pour Mg et Na. Le géostandard international BEN a été utilisé pour l'étalonnage.

La méthode utilisée pour la préparation des échantillons est largement inspirée de celle de Norrish et Hutton (1969) dans laquelle l'échantillon est préalablement dissout dans un verre boraté alourdi par du lanthane puis coulé sous forme d'une pastille. L'échantillon est d'abord calciné pendant 4 heures à 960°C et la perte au feu est déterminée. On ajoute à 0,3 g d'échantillon calciné 0,3 g de  $\text{LiNO}_3$  et 5,4 g de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Ce mélange est fondu dans un creuset en platine, à une température de 1100°C, en utilisant une perleuse PERL X2. Pour obtenir la pastille utilisée pour les mesures, le produit de fusion est coulé dans une lingotière en platine de 30 mm en diamètre.

Les corrections de matrice ont été faites en utilisant la méthode des paramètres fondamentaux, en partant des coefficients déterminés pour des standards synthétiques.

### 3.10. L'analyse par activation neutronique

Présentant l'avantage de petites quantités de produit nécessaires pour l'analyse (entre 10 et 50 mg en moyenne), l'activation neutronique instrumentale s'est révélée comme une méthode très utile pour l'étude complémentaire des éléments mineurs et en trace contenus dans la ludwigite. Une volatilisation du bore, élément connu pour sa capacité d'absorbant de neutrons, a précédé chaque analyse. Elle a été réalisée selon un protocole qui sera décrit dans le chapitre 4.2.10.2.

Les irradiations des poudres à analyser ont été effectuées, après leur dépôt dans des capsules de résine de type "epoxy", au moyen du réacteur Orphée du C.E.N. de Saclay. Le flux d'irradiation a été d'environ  $2,5 \cdot 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s pour une durée d'irradiation d'une heure. On doit mentionner que les capsules utilisées sont moulées au diamètre de 10 mm avec une cuvette réceptacle où est placée la poudre, puis, après la déposition de celle-ci, fermées par un "couvercle" de même résine. L'épaisseur de la paroi pour la partie basse est reproductible à 1 mm près, ce qui permet d'avoir les

mêmes conditions géométriques de mesure de radioactivité pour n'importe lequel échantillon. Enfin, la radioactivité induite par activation neutronique sur la résine qui forme l'emballage (vérifiée en utilisant des capsules témoin "blanc" dans chaque série d'échantillons irradiés) est nulle.

Les mesures ont été effectuées après 8 jours de décroissance de la radioactivité, en utilisant généralement des séries de comptages longs (48 à 65 heures), requis par les périodes de la plupart des radio-isotopes analysés (soit 27,7 jours pour  $^{51}\text{Cr}$ , 27 jours pour  $^{233}\text{Pa}$  dérivé du thorium, *etc.*). Elles ont été réalisées à l'aide d'une chaîne de mesure munie d'un détecteur au germanium intrinsèque ou, selon le cas, d'un détecteur au germanium dopé au lithium, appartenant au centre SMS de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. L'analyse proprement dite a été effectuée sur des navettes contenant des échantillons et des étalons synthétiques irradiés en même temps. Les étalons utilisés sont soit des standards métallurgiques, soit des poudres obtenues par le dépôt sur papier filtre de 20  $\mu\text{l}$  d'une solution de titre connu d'un certain élément. Ils ont été conditionnés de la même manière que les échantillons à analyser. Les spectres gamma obtenus sont gérés à l'aide d'un micro-ordinateur avec carte analyseur (4000 canaux) qui utilise un logiciel commercial pour effectuer les calculs servant à la détection des énergies et des intensités des pics. A leur tour, les calculs de teneur ont été réalisés de manière classique, en utilisant le même logiciel d'appareil.

### 3.11. L'étude en cathodoluminescence

L'étude en cathodoluminescence des surfaces des échantillons analysées a eu comme but principal de mettre en évidence les relations entre les divers constituants luminescents des roches contenant des borates, et particulièrement les relations entre les phases carbonatées. La méthode la plus appropriée pour ce type d'étude étant la combinaison entre la microscopie électronique ou optique en lumière polarisée et la cathodoluminescence (Mingram, 1990; Rémond *et al.* 1992), on a choisi comme technique d'analyse le couplage microscopie optique - cathodoluminescence (Rémond *et al.*, 1992; Blanc *et al.*, 1994) sans la développer jusqu'à la spectrographie de la cathodoluminescence. Les lames minces-polies, métallisées ou non, ont été étudiées, selon le cas, en microscopie électronique à balayage ou en microscopie optique, puis avec un appareil de cathodoluminescence à cathode froide Technosyn Mark II appartenant au Laboratoire du Service Commun de Microscopie Electronique des Sciences de la Terre de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Cet appareil utilise un faisceau d'électrons accélérés à une tension de 15 - 18 kV, sous un courant de fuite de 350 - 450 mA, ayant une incidence latéro-supérieure. La lumière émise est enregistrée sur des pellicules négatives ou diapositives, de 1000 ou 1600 ISO, avec des temps

d'exposition allant de 10 à 600 secondes. Les tirages positifs ont été comparés à la vision directe des diapositives ou des photos stockées sur disques CD photo (Kodak).

## CHAPITRE 4. DESCRIPTION MINÉRALOGIQUE DES BORATES

### 4.1. La kotoïte

*Quelle est la ressemblance entre vous et les humains si depuis des dizaines d'années j'attends que vos lèvres s'ouvrent pour parler? Vous vous taisez depuis des milliers d'années et des siècles, nourries avec la communion des lumières profondes, qui ne maculent et n'enivrent jamais, la source et l'éther.*

Tudor Arghezi. Les pierres.

#### 4.1.1. Aperçu historique

La kotoïte, l'orthoborate orthorhombique de magnésium, a été pour la première fois décrite comme nouvelle espèce minérale après sa découverte à Suan (Corée) par Watanabe (1939). Le nom de ce minéral a été donné en l'honneur de Bundjirô Kotô (1856-1935), pétrographe et minéralogiste japonais réputé. L'occurrence de Suan a été par conséquent rapportée comme localité type par Palache *et al.* (1951). Une description parallèle de la kotoïte en provenance de Baita Bihor a été donnée par Watanabe (1939) dans le même article. Cette description parallèle offre à Baita Bihor le statut de localité co-type.

L'importance de l'étude analytique du matériel en provenance de Roumanie, y compris du matériel de statut co-type, est donc grande. Ajoutons que la kotoïte est une espèce minérale assez rare: à l'exception des deux localités déjà mentionnées, qui sont les seules citées par Palache *et al.* (1951), 15 autres ont été recensées par Aleksandrov (1982; 1990). Ces nouvelles occurrences sont localisées dans divers gisements de borates magnésiens de Russie (Titovskoe, Snejno, Tas Hayahtah, Selenniahsk, Djurdjur, Iteniurdjinsk, Kerelkensk, Korotkovskoe), Ouzbekistan (Yahton, Gyjdarva), Japon (Kamineichi), Corée de Nord (Tal Cion), Etats Unis (Brooks Mountains, Crestmore) et Afganistan (G bargé). La rareté des occurrences n'est pas un problème de stabilité du minéral, mais due aux conditions géochimiques particulières que nécessite la cristallisation d'un borate dont le rapport  $MgO/B_2O_3$  est de 3/1. On doit mentionner en effet que le seul autre

polymorphe de  $Mg_3(BO_3)_2$  trouvé jusqu'à présent, dont la symétrie n'est pas connue et qui n'a pas un représentant dans le monde minéral, est métastable (Yamaguchi *et al.*, 1981).

#### 4.1.2. Description de la structure

La structure proposée par Sanadaga (1948) et Berger (1949) pour la kotoïte est une structure de type olivine, où les tétraèdres ( $SiO_4$ ) sont remplacés par des triangles ( $BO_3$ ). Elle consiste donc à un réseau d'octaèdres ( $MgO_6$ ) reliées entre eux par des triangles ( $BO_3$ ). Les ions  $Mg^{2+}$  sont entourés de 6 oxygènes qui forment deux types d'octaèdres, dans lesquels les distances  $Mg(1)-O$  sont de 2,03 Å et les distances  $Mg(2)-O$  sont de 2,09 Å. Les écarts-types pour  $Mg-O$  sont donc de l'ordre de 0,06 Å, ce qui donne des octaèdres assez déformés liés entre eux par des triangles équilatéraux ( $BO_3$ ) où les distances  $B-O$  sont de 1,38 Å (Sanadaga, 1948). Dans cette structure chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de  $Mg$  et par un atome de  $B$  (Sanadaga, 1948; Berger, 1949).

#### 4.1.3. Occurrence

A Baita Bihor nous avons identifié la kotoïte dans une centaine d'échantillons provenant des corps de skarns magnésiens de Baia Rosie, Antoniu, Bolfu-Tony et Hoanca Motului, localisés au Nord-Est du contact Blidar. Les zones marginales de ces corps, en réalité des colonnes métasomatiques développées sur des dolomies (marbres dolomitiques), sont pratiquement dépourvues de silicates, mais renferment des concentrations importantes de borates. L'ensemble formé par les zones externes de ces colonnes se singularise par l'abondance de la kotoïte, justifiant le nom de "marbre à kotoïte" accordé par Watanabe (1939). Les zones à kotoïte présentent une texture oeuillée caractéristique et sont faciles à reconnaître macroscopiquement. Ainsi que Cioflica *et al.* (1971) l'ont montré, ces zones peuvent être perçues comme des nids ou des lentilles situées au bord des corps des skarns magnésiens. Le contrôle structural de leur disposition est évident seulement à Hoanca Motului, où une partie de ces corps lenticulaires est localisée dans des fractures à direction NNO-SSE, ou au contact des quelques roches filoniennes décrites comme "andésites" (Cioflica *et al.*, 1971). Une certaine zonalité en ce qui concerne la distribution spatiale des zones à kotoïte a été mise en évidence par les mêmes auteurs (Cioflica *et al.*, 1977), qui ont décrit à Baita Bihor (Baia Rosie) la succession spatiale suivante: cornéenne calcique - skarn à grossulaire ± vésuvianite - skarn à diopside ± phlogopite - skarn à clinohumite, chondrodite ± phlogopite - calciphire - marbre à kotoïte - marbre à brucite - marbre dolomitique.

La zonalité n'est pas du tout nette dans la petite occurrence de Pietroasa (Dealul Gruiului) où la kotoïte, relique et extrêmement rare, se trouve dans un skarn dominée par la présence de la

suante, intensivement *szaĩbelyitisée*. Sa répartition dans la masse de skarn est aléatoire. Les relations reliant les skarns à borates et les cornéennes ou les marbres encaissants indiquent que les premiers sont des skarns d'infiltration *sensu* Korzhinskii (1965), représentant le produit d'une métasomatose contrôlée par la présence d'un ancien système de fractures.

La kotoïte de Cacova Ierii n'y était pas connue jusqu'à présent, donc sa répartition dans la masse de skarn magnésien n'a pas constitué un objet d'étude. Les quelques observations qu'on a pu faire sur la base des relations réciproques entre la kotoïte et la ludwigite dans les échantillons prélevés sur la halde du Puits IV Cacova montrent que les zones à kotoïte peuvent être aperçues comme des nids ou des lentilles dans des masses de ludwigite + magnétite. Leur disposition suggère des microzonalités de type magnétite - ludwigite - kotoïte, parfois récurrentes, traduisant la fluctuation locale du rapport Mg/Fe.

#### 4.1.4. Morphologie

Ainsi que Watanabe (1939) l'a mentionné, la kotoïte de Baita Bihor se présente en petits grains bien individualisés, disséminés dans une matrice de carbonates qui forme la masse des marbres à kotoïte. Observées au microscope, entre polariseurs croisés, certains grains avoisinants présentent des extinctions synchrones, ce qui prouve, selon Stoici (1974) qu'ils sont des fragments d'un même cristal. En fait cette hypothèse est exacte en partie, compte tenu que l'extinction commune d'une bonne partie des grains semble plutôt être due à un phénomène de croissance dendritique, remarquée dans le cas spécifique de la kotoïte par Watanabe (1943), Pertsev (1971) ou Aleksandrov (1982). Ce type de croissance suppose une germination spontanée des cristaux ayant poussé à partir de germes préexistants (en principe des germes de MgO ou de Mg(OH)<sub>2</sub>), et il est classiquement relié à un développement rapide des cristaux (Spry, 1969).

L'examen au microscope électronique à balayage, montre que la plupart des grains de kotoïte a des formes ovoïdes, atteignant jusqu'à 0,5 mm d'allongement et 0,3 mm de large. Aux forts grossissements, la cassure apparaît subconchoïdale à irrégulière; aucun clivage n'est clairement visible. Des traces des plans de translation mécanique ont été observées sur certaines surfaces de grain.

La situation est similaire à Cacova Ierii. La taille des grains de kotoïte de cette occurrence (jusqu'à 0,3 mm de diamètre) est inférieure à celle constatée à Baita Bihor, mais elles décrivent une texture ocellée très nette, avec des tailles plus grandes des orbiculs (jusqu'à 5 mm de diamètre). Les grains de kotoïte de Cacova Ierii sont arrondis, parfois fracturés et abondamment recoupés par des filonnets de *szaĩbelyite*, *brucite* et *pyroaurite* secondaires. Les trois minéraux, à côté de rares

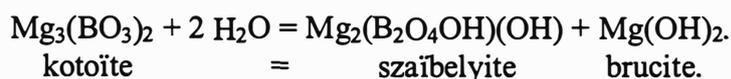
carbonates (magnésite), forment également la matrice. L'aspect est semblable à celui des textures maillées de serpentine sur forstérite, les reliques de kotoïte occupant les noeuds d'un réseau szaïbelyitique.

Enfin, à Pietroasa (Dealul Gruiului) la kotoïte se présente en grains isolés et extrêmement altérés dans une masse de carbonates contenant surtout de la szaïbelyite en pseudomorphose sur la suanite. Les grains de kotoïte, arrondis et rarement subautomorphes, sont d'une très petite taille, atteignant à peine 0,2 mm de diamètre.

Dans tous les trois cas, l'examen au microscope électronique à balayage permet de discerner que les bords des kotoïtes sont altérés en brucite, montrant une réaction d'hydratation secondaire. Dans la frange de brucite, les microcavités sont abondantes et témoignent de la dissolution d'un autre minéral, probablement la sassolite (Marincea et Guy, 1996). L'étude à la microsonde électronique montre que, durant la phase de carbonatation qui affecte partiellement les zones à borates, la brucite se transforme plus ou moins complètement en magnésite. Les kotoïtes voient leur taille diminuer car leurs bordures altérées en brucite sont partiellement dissoutes. Compte tenu que ce processus d'altération se développe également sur les plans de clivage (110) remarqués par Watanabe (1939), la fragmentation des cristaux initiaux observée par Stoici (1974) à Baita Bihor devient explicable.

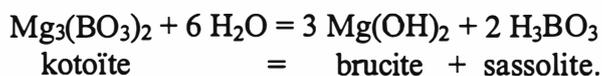
#### 4.1.5. Produits d'altération

A Baita Bihor et à Pietroasa, les traces de la métasomatose hydratante affectant la kotoïte sont assez rares et se remarquent par les franges réactionnelles szaïbelyitiques remarquées autour de quelques grains de ce minéral, surtout dans des échantillons provenant de Bolfu-Tony. Pour l'ensemble de ces occurrences, ce phénomène est beaucoup moins répandu que Stoici (1974) ne l'a imaginé, et, ainsi que Stoicovici et Stoici (1969) l'ont souligné, il paraît plutôt rare. La szaïbelyitisation de la kotoïte est cependant largement répandue dans les dépôts de borates magnésiens (Pertsev, 1971; Aleksandrov, 1982) et peut être facilement observée à Cacova Ierii. On peut donner facilement une explication de l'ampleur réduite de ce type d'altération à Baita Bihor et à Pietroasa. Dans ces gisements la kotoïte coexiste avec la suanite, beaucoup plus hydrophile que la kotoïte, qui a consommé la plupart de l'eau existante dans le système. Si réellement la szaïbelyitisation métasomatique intégrale des zones externes des corps de skarn à borates avait eu lieu, elle a suivi la réaction:



Les conditions d'une szaïbelytisation intégrale semblent avoir été réunies seulement dans quelques zones d'excédent aqueux. Au contraire, à Cacova Ierii, où la suanite est absente, le processus de szaïbelytisation a été beaucoup plus actif et la kotoïte s'y présente toujours comme relique dans une masse largement dominée par la présence de la szaïbelyite.

L'altération la plus fréquente qui affecte les cristaux de kotoïte est cependant leur brucitisation. La réaction qui conduit à la formation de la brucite aux dépens de la kotoïte est une réaction supergène tardive (une réaction de type "weathering"). Cette réaction peut être écrite comme:



Compte tenu que la sassolite est très facilement soluble et que, de plus, elle se volatilise même à la température ambiante (Zachariassen, 1954), on n'attend pas à trouver des traces de sassolite dans les couronnes de réaction de la kotoïte, où la brucite est la seule phase présente. Il faut mentionner qu'une étude sommaire au microscope électronique à balayage prouve qu'il existe à la surface des croûtes de brucite des cavités de forme hexagonale représentant, selon toutes les apparences, des traces d'anciens cristaux de sassolite.

Un regard comparatif sur le chimisme montre que la kotoïte et la brucite qui l'altère paraissent être à l'équilibre pour la distribution de Mn et de Fe. Même la distribution de F, dont l'abondance dans les brucites formant des pseudomorphoses sur kotoïte constitue une particularité (*vide infra*, 5.2.5), s'accorde avec les résultats expérimentaux: une kotoïte dépourvue de F coexiste avec une brucite fluorée à cause de l'impossibilité de la kotoïte d'accepter le fluor dans son réseau, même à la limite entre des micro-domaines contigus (Grigoriev, Brovkin, 1969).

#### 4.1.6. Propriétés physiques

L'étude au microscope polarisant de la kotoïte de Baita Bihor et Cacova Ierii montre des caractères optiques classiques. Le minéral est biaxe positive avec un angle 2V petit. La biréfringence est assez forte dans les plans (010) et (100), avec des teintes de polarisation vives (fin du premier ordre, début du deuxième) et toujours très faible dans le plan (001), ce qui implique des valeurs très voisines pour  $n_p$  et  $n_m$ . La réfringence voisine de la forstérite pose certains problèmes d'identification. En fait, si on compare les valeurs de  $n_g$  répertoriées dans le tableau 2 avec la collection de valeurs des indices  $n_g$  obtenues par Pertsev (1971) pour des forstérites associées aux borates ( $n_g = 1,669 - 1,714$ ), on observe que, pour une même biréfringence, la distinction entre les

deux espèces minérales est difficile. L'allongement est positif. L'orientation optique est celle trouvée par Watanabe (1939):  $n_g$  parallèle à  $c$ ,  $n_m$  parallèle à  $b$  et  $n_p$  parallèle à  $a$ .

Observés sous la loupe binoculaire, les cristaux sont transparents et généralement incolores, montrant quelquefois (surtout à Cacova Ierii) une faible teinte jaunâtre de nature allochromatique, due aux inclusions fluides accompagnées par de faibles traces de sesquioxydes de fer. Les cristaux ont un éclat vitreux et une transparence parfois parfaite, ou troublée par des très fines inclusions brunes déjà citées. Dans ce dernier cas les cristaux peuvent prendre un aspect nuageux et sont alors irrégulièrement translucides.

**Table 2. Optical parameters of kotoite from various occurrences**

| Crt. no. | Sample location (for natural samples) | Refraction index |        |        | $2 V_\gamma$ | Reference                     |
|----------|---------------------------------------|------------------|--------|--------|--------------|-------------------------------|
|          |                                       | $n_g$            | $n_m$  | $n_p$  |              |                               |
| 1        | synthetic                             | 1.6748           | 1.6537 | 1.6527 | 24.5°        | Mallard (1887)                |
| 2        | Hol Kol (Korea)                       | 1.673            | 1.653  | 1.652  | 21°          | Watanabe (1939)               |
| 3        | Baita Bihor (Romania)                 | 1.674            | 1.653  | 1.652  | 21°          | Watanabe (1939)               |
| 4        | synthetic                             | 1.6725           | 1.6521 | 1.6514 | 22°          | Watanabe (1939)               |
| 5        | Polar Yakutia (Russia)                | 1.673            | -      | 1.649  | 22°          | Pertsev (1961)                |
| 6        | Neichi (Japan)                        | 1.674            | 1.653  | 1.652  | 20°          | Watanabe <i>et al.</i> (1963) |
| 7        | Korotkovsk (Russia)                   | 1.672            | -      | 1.653  | 20°          | Kanischev, Pertsev (1969)     |
| 8        | Eastern Siberia (Russia)              | 1.679            | 1.660  | 1.659  | 20°          | Pertsev (1971)                |
| 9        | Far East (Russia)                     | 1.673            | 1.653  | 1.652  | 20°          | Pertsev (1971)                |
| 10       | Baita Bihor (Romania)                 | 1.673            | 1.653  | 1.651  | 21°          | present work                  |

Les grains de kotoïte ne sont pas fluorescents aux UV de courte ( $\lambda = 256$  nm) ou de grande ( $\lambda = 366$  nm) longueur d'onde.

La dureté a été estimée à 6-6,5 sur l'échelle de Mohs, à partir des traces de grattage laissées sur une lame en verre par les cristaux du minéral, mis en relief par l'abrasion dans une cuve à ultrasons d'un marbre à kotoïte.

Les déterminations de constantes physiques entreprises sur des échantillons en provenance de Baita Bihor ont conduit à des valeurs très proches de celles déjà données par Watanabe (1939). En fait, une étude comparative des caractères optiques des kotoïtes en provenance de plusieurs occurrences du monde (tableau 2) montre que, dans la plupart des situations, leurs constantes optiques sont remarquablement proches, exprimant ainsi des similitudes de chimisme. Les indices de réfraction, déterminés en immersion, en utilisant la méthode de Schröder, dans la lumière jaune (raie D du sodium,  $\lambda = 589$  nm), sont:  $n_g = 1,673(2)$ ,  $n_m = 1,653(2)$  et  $n_p = 1,651(2)$ . Notons que le monobromonaphtalène (indice de réfraction  $n = 1,655$ ) exprime très bien une valeur moyenne, du

moment que les grains en immersion ont aléatoirement des reliefs positifs ou négatifs. La densité, mesurée à 20° C par équilibre à l'immersion dans un mélange de toluène et d'iodure de méthylène, est de 3,10(1) g/cm<sup>3</sup>. Cette valeur est en très bon accord avec les densités calculées à l'aide des paramètres de maille données dans le tableau 5 et des analyses chimiques (tableau 4), qui varient, pour un nombre d'unités formulaires Z = 2 (Sanadaga, 1948), de 3,087 g/cm<sup>3</sup> à 3,110 g/cm<sup>3</sup> (tableau 3).

**Table 3. Calculated physical parameters of selected samples of kotoite in Romanian occurrences**

| Sample             | Molecular mass | Cell volume | D <sub>calc</sub> | K <sub>c</sub> ' <sup>(1)</sup> | n' <sub>calc</sub> <sup>(1)</sup> | K <sub>c</sub> <sup>(2)</sup> | n <sub>calc</sub> <sup>(2)</sup> | K <sub>p</sub> <sup>(3)</sup> | 1-(K <sub>p</sub> /K <sub>c</sub> ) |
|--------------------|----------------|-------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1055               | 190.297        | 204.645     | 3.087             | 0.205534                        | 1.634                             | 0.212962                      | 1.657                            | 0.213476                      | - 0.0024                            |
| 1396               | 190.561        | 204.333     | 3.096             | 0.205493                        | 1.636                             | 0.212886                      | 1.659                            | 0.212855                      | 0.0001                              |
| 1397               | 190.591        | 205.028     | 3.086             | 0.205486                        | 1.634                             | 0.212825                      | 1.657                            | 0.213545                      | - 0.0034                            |
| 1660               | 191.304        | 206.058     | 3.082             | 0.205402                        | 1.633                             | 0.212650                      | 1.655                            | 0.213822                      | - 0.0055                            |
| 1672               | 190.861        | 204.876     | 3.093             | 0.205454                        | 1.635                             | 0.212776                      | 1.658                            | 0.213062                      | - 0.0013                            |
| 1795               | 191.071        | 204.040     | 3.109             | 0.205440                        | 1.639                             | 0.212768                      | 1.661                            | 0.211965                      | 0.0038                              |
| 1797               | 191.165        | 205.091     | 3.095             | 0.205408                        | 1.636                             | 0.212660                      | 1.658                            | 0.212924                      | - 0.0012                            |
| 1839               | 190.926        | 203.825     | 3.110             | 0.205446                        | 1.639                             | 0.212797                      | 1.662                            | 0.211897                      | 0.0042                              |
| 1937               | 190.815        | 204.909     | 3.092             | 0.205446                        | 1.635                             | 0.212808                      | 1.658                            | 0.213131                      | - 0.0015                            |
| Mean <sub>B</sub>  | 190.910        | 204.654     | 3.097             | 0.205451                        | 1.637                             | 0.212780                      | 1.659                            | 0.212780                      | 0.0000                              |
| 2194               | 192.260        | 204.488     | 3.121             | 0.205207                        | 1.640                             | 0.212434                      | 1.663                            | 0.214675                      | - 0.0105                            |
| 2196               | 192.283        | 204.637     | 3.120             | 0.205197                        | 1.640                             | 0.212447                      | 1.663                            | 0.214744                      | - 0.0108                            |
| 2198               | 192.547        | 204.655     | 3.124             | 0.205150                        | 1.641                             | 0.212398                      | 1.664                            | 0.214469                      | - 0.0097                            |
| 2222               | 192.972        | 204.924     | 3.126             | 0.205105                        | 1.641                             | 0.212276                      | 1.664                            | 0.214331                      | - 0.0097                            |
| 2223               | 192.349        | 205.460     | 3.108             | 0.205202                        | 1.638                             | 0.212430                      | 1.660                            | 0.215573                      | - 0.0148                            |
| Mean <sub>Cl</sub> | 192.442        | 204.833     | 3.119             | 0.205172                        | 1.640                             | 0.212408                      | 1.663                            | 0.214812                      | - 0.0113                            |

(1) - as calculated by using an uncorrected specific refractive energy of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (k = 0.215: Mandarino, 1976).

(2) - calculated for k<sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> = 0.235.

(3) - calculated by using the mean refraction index ( $\bar{n}$  = 1.659 for the kotoite from Baita Bihor and  $\bar{n}$  = 1.670 for the kotoite from Cacova Ierii) and the calculated densities.

En appliquant la loi de Gladstone et Dale avec les coefficients de Mandarino (1976), en tenant compte des formules théoriques déduites des analyses chimiques (tableau 4) et des densités calculées, on obtient comme indices de réfraction "moyens" des kotoïtes de Baita Bihor  $\bar{n}_{calc.}$  = 1,634 - 1,639 (tableau 3). Ces indices sont nettement moins élevés (de - 0,020 jusqu'à - 0,025) que la moyenne ( $\bar{n}_{mes.}$  = 1,659) des indices mesurés. La cause de cet écart est certainement à mettre en

relation avec une mauvaise estimation de l'une des constantes de Gladstone et Dale prises en considération par Mandarino (1976). La constante en cause est certainement l'une des énergies de réfraction spécifiques des oxydes composants, selon toutes les apparences celle de  $B_2O_3$ . En fait, comme Eggleton (1991) l'a prouvé pour les silicates et comme Mandarino (1976) l'a même suggéré pour les oxydes d'aluminium et magnésium, la constante  $k$  d'un oxyde dans les structures des sels oxygénés dépend de la coordinence du cation. On peut s'attendre donc à des écarts des énergies de réfraction spécifiques des différents composants par rapport aux valeurs calculées par Mandarino (1976). Comme dans la structure de la kotoïte tous les cations métalliques autres que le bore sont hexacoordonnés, ainsi que dans la plupart des composés analysés par Jaffe (1956), les écarts de  $k$  doivent être mineurs pour  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $CaO$  et  $Al_2O_3$ . La cause doit être cherchée dans la valeur de l'énergie de réfraction spécifique de  $B_2O_3$ . La valeur déduite par Larsen (1921) pour la sassolite ( $k = 0,220$ ) ou la valeur corrigée donnée par Mandarino (1976), c'est-à-dire  $k = 0,215$ , conviennent très bien aux polyborates hydroxylés comme le borax, la colemanite, la tincalconite, la kernite ou la probertite (Jaffe, 1956), dans lesquels le bore est en essence tétracoordonné, en occupant principalement des centres de tétraèdres  $B(O,OH)_4$  (Povarennykh, 1972), mais elles semblent inadéquates pour les borates à bore tricoordonné. Par analogie avec le comportement des cations métalliques de type Al et Ca dans les silicates (Eggleton, 1991), on peut s'attendre à une valeur plus élevée de  $k$  pour  $^{III}B_2O_3$  que pour  $^{IV}B_2O_3$ . Le calcul lui-même peut être entrepris en partant du rapport  $K_P/K_C$ , calculé pour la kotoïte de composition moyenne de Baita Bihor. Dans ce rapport, proposé par Mandarino (1979),  $K_C$  représente l'énergie de réfraction chimique du composé, calculée comme moyenne arithmétique pondérée des énergies de réfraction spécifiques des oxydes constituant la formule brute du minéral.  $K_P$  représente l'énergie de réfraction physique, calculée selon la relation  $K_P = (n - 1)/D$ , où  $n$  est l'indice moyen de réfraction et  $D$  la densité (Mandarino, 1979). Comme le rapport  $K_P/K_C$  reflète la compatibilité entre l'indice de réfraction moyen, la densité et la composition, on peut déduire la valeur de  $K_C$  dans l'hypothèse d'une compatibilité parfaite entre les deux énergies de réfraction ( $K_P = K_C$ ). Si on utilise la densité calculée (tableau 3) et la valeur  $\bar{n}_{mes.}$  déjà mentionnée (*vide supra*), on obtient une valeur de  $K_P$  de 0,213. En considérant l'équation de Gladstone et Dale (1864) dans sa forme proposée par Larsen (1921), Jaffe (1956), ou Mandarino (1976):

$$K_P = (k_1 p_1 + k_2 p_2 + \dots + k_n p_n)/100,$$

où  $p_1, p_2, etc.$  sont les pourcentages en poids des oxydes composants et  $k_1, k_2, etc.$  sont leurs énergies de réfraction spécifiques, il résulte qu'on peut calculer l'énergie de réfraction spécifique de

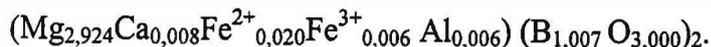
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en utilisant la valeur de K<sub>p</sub> qu'on a et les valeurs de k<sub>i</sub> données par Mandarino (1976) pour les autres oxydes: k = 0,200 pour MgO, k = 0,197 pour MnO, k = 0,188 pour FeO, k = 0,210 pour CaO, k = 0,207 pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et k = 0,196 pour K<sub>2</sub>O. La valeur obtenue est k = 0,235, qui exprime mieux l'énergie de réfraction spécifique de <sup>III</sup>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Evidemment, si on admet un k corrigé de 0,235, les indices de réfraction moyens calculés ont des valeurs extrêmement proches de celle obtenue par immersion dans des liqueurs d'indice connu (tableau 3).

Les constantes physiques bien différentes enregistrées pour la kotoïte de Cacova Ierii sont explicables si on prend en considération sa composition chimique. Cette composition (*vide infra*) correspond à l'une de plus fortes teneurs en Fe actuellement signalées, à notre connaissance, dans les kotoïtes. L'indice moyen de réfraction déterminé en immersion, en utilisant l'illumination oblique, est, pour la longueur d'onde du sodium ( $\lambda = 589$  nm),  $\bar{n} = 1,67(2)$ . Des mesures de densité de grains soigneusement choisis pour leur limpidité, effectuées par immersion dans des mélanges de toluène et d'iodure de méthylène ont donné  $D_m = 3,10(2)$  g/cm<sup>3</sup>. Cependant les fragments de cristaux, même très petits, sont toujours très fissurés et présentent des transformations supergènes plus ou moins poussées. De plus, comme à l'accoutumée, on a rencontré de grandes difficultés pour séparer la kotoïte de la szaïbelyite qui l'altère. Cela explique que la densité peu précise soit sensiblement inférieure à la densité moyenne calculée  $D_x = 3,119$  g/cm<sup>3</sup> (tableau 3).

#### 4.1.7. Composition chimique

Compte tenu des difficultés liées à la séparation du minéral, on ne dispose pas d'analyses par voie humide sur les kotoïtes de Roumanie. Une tentative d'analyse a été pourtant rapportée par Stoici (1974), qui a analysé un marbre à kotoïte dont les carbonates ont été dissous par attaque par l'acide chlorhydrique concentré. L'échantillon analysé par Stoici (1974) comportait environ 80 % de kotoïte en poids, le reste étant constitué, le plus probablement, par de la szaïbelyite avec des traces de serpentine. Son analyse est: SiO<sub>2</sub> = 0,41 %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 37,86 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,18 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,08 %, FeO = 0,16 %, MgO = 58,63 %, CaO = 0,44 % et H<sub>2</sub>O = 2,33 %. Afin de déterminer le chimisme réel de la kotoïte de ce mélange mécanique, on a essayé d'éliminer les impuretés minérales supposées, dans leur forme stoechiométrique. Après une première extraction de silice, magnésie et eau (correspondant à une serpentine stoechiométrique), l'eau en excès a été soustrait comme de la szaïbelyite. Sous cette forme, le mélange comprend 0,94 % serpentine, 18,52 % szaïbelyite et 80,63 % kotoïte, pour une somme de 100,09 % en poids d'oxydes. Le pourcentage pondéral d'oxydes correspondant à la kotoïte, ramené à 100 %, devient: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 36,70 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,33 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =

0,25 %; MgO = 61,74 %; FeO = 0,76 %; CaO = 0,22 %. La formule structurale calculée à partir de cette composition sur la base de 6 atomes d'oxygène est:



L'inconvénient majeur de ce protocole de calcul consiste en la soustraction d'impuretés stoechiométriques. Il est certain qu'une partie au moins de la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provient de la serpentine et que la szaïbelyite contient aussi Al mais également Ca,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en faible teneur.

L'analyse à la microsonde électronique s'avoue donc plus appropriée pour l'analyse chimique de la kotoïte. Les difficultés de ce type d'analyse ont été exposées antérieurement (voir chapitre 3.1), mais leur reproductibilité pour la kotoïte s'est montrée excellente. A première vue, on peut observer que les analyses ponctuelles effectuées sur les cristaux des différents échantillons ne présentent pas de variations chimiques sensibles de grain à grain et du bord au centre à l'intérieur du même grain. Les (très) faibles différences en ce qui concerne les teneurs en Fe, Mn et Ca justifient l'utilisation comme base de discussion d'une moyenne des analyses ponctuelles des plusieurs grains de chaque échantillon. L'homogénéité chimique du minéral étant prouvée, on a présenté dans le tableau 4 soit des moyennes des analyses ponctuelles effectuées sur des grains voisins d'extinction synchrone (analyses "de champ", considérées comme des analyses sur un même cristal) soit des moyennes des analyses effectuées sur des grains de toute une lame. La comparaison entre les deux types d'analyses, pour la kotoïte de Baita Bihor prise comme exemple, prouve une fois de plus que les variations de chimisme entre les divers cristaux sont mineures, justifiant l'affichage du chimisme global pour les autres échantillons.

Les analyses de kotoïte effectuées sur plusieurs échantillons en provenance de Baita Bihor, Pietroasa et Cacova Ierii sont donc rassemblées dans le tableau 4. Quelques remarques découlent de leur étude:

(1) - La composition chimique des kotoïtes de Baita Bihor et de Pietroasa (Dealul Gruiului) est proche de celle de la kotoïte idéale (63,46 % MgO et 36,54 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), à cause de ses très faibles teneurs en Mn et Fe, qui se révèlent des substituants majeurs dans le réseau du minéral (Povarennykh, 1972; Aleksandrov, 1982). La présence d'une aussi faible quantité de Mn et Fe dans le minéral est en bon accord avec ce que l'on connaît du chimisme régional: la sporadicité de la ludwigite et le manque absolu de minéraux de manganèse caractérisent ces occurrences. Les teneurs en jimboïte qu'on peut déduire vont de 0,03 à 0,60 moles % à Baita Bihor et de 0,10 à 0,13 moles % à Pietroasa pour des teneurs en  $\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_2$  de 0,20 à 0,61 et de 0,53 à 0,57 moles % respectivement.

Table 4. Representative compositions of selected kotoite samples from Romanian occurrences

**A. Field analyses**

| Sample                         | 1055A  | 1055B  | 1660A  | 1660B  | 1672A  | 1672B  | 1672C  | 1839A  | 1839B  |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB     |
| N <sup>(2)</sup>               | 5      | 7      | 7      | 6      | 7      | 4      | 6      | 6      | 10     |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 36.825 | 36.331 | 35.544 | 35.762 | 35.665 | 35.413 | 36.573 | 35.968 | 35.839 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.033  | 0.004  | 0.006  | 0.004  | 0.010  | 0.014  | 0.009  | -      | -      |
| MgO                            | 61.356 | 61.032 | 61.928 | 62.002 | 61.154 | 62.054 | 61.143 | 60.985 | 60.457 |
| MnO                            | 0.202  | 0.288  | 0.308  | 0.286  | 0.270  | 0.269  | 0.279  | 0.438  | 0.373  |
| FeO                            | 0.310  | 0.391  | 0.319  | 0.334  | 0.317  | 0.325  | 0.321  | 0.564  | 0.534  |
| CaO                            | 0.072  | 0.112  | 0.101  | 0.13   | 0.078  | 0.054  | 0.099  | 0.124  | 0.086  |
| K <sub>2</sub> O               | -      | 0.004  | -      | 0.014  | 0.008  | -      | 0.006  | -      | -      |
| Total                          | 98.798 | 98.162 | 98.206 | 98.532 | 97.502 | 98.129 | 98.430 | 98.079 | 97.289 |

## Cations on the basis of 6(O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 2.035 | 2.026 | 1.990 | 1.994 | 2.006 | 1.985 | 2.031 | 2.013 | 2.020 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | -     | -     |
| Mg <sup>2+</sup> | 2.929 | 2.939 | 2.994 | 2.986 | 2.971 | 3.004 | 2.933 | 2.948 | 2.943 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.005 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.008 | 0.012 | 0.010 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.008 | 0.011 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.015 | 0.015 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.003 |
| K <sup>+</sup>   | -     | 0.000 | -     | 0.001 | 0.000 | -     | 0.000 | -     | -     |

## Composition in end-members (mole %)

|   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| kotoite   | 99.49 | 99.22 | 99.30 | 99.27 | 99.37 | 99.40 | 99.32 | 98.96 | 99.06 |
| jimboite  | 0.17  | 0.27  | 0.26  | 0.27  | 0.23  | 0.23  | 0.27  | 0.40  | 0.34  |
| Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0.27  | 0.37  | 0.30  | 0.30  | 0.30  | 0.30  | 0.31  | 0.51  | 0.50  |
| takedaite                                       | 0.07  | 0.14  | 0.14  | 0.16  | 0.10  | 0.07  | 0.10  | 0.13  | 0.10  |

## B. Global analyses

| Sample                         | 1055*  | 1396*  | 1397*  | 1660*  | 1662*  | 1672*  | 1794   | 1795*  | 1797*  |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB     |
| N <sup>(2)</sup>               | 12     | 6      | 4      | 13     | 5      | 17     | 3      | 8      | 6      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 36.578 | 35.963 | 36.358 | 35.653 | 35.958 | 35.884 | 36.194 | 35.919 | 35.981 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.019  | -      | 0.014  | 0.005  | 0.118  | 0.011  | -      | 0.028  | 0.010  |
| MgO                            | 61.194 | 60.625 | 62.255 | 61.965 | 62.131 | 61.450 | 62.066 | 61.141 | 62.688 |
| MnO                            | 0.245  | 0.324  | 0.087  | 0.297  | 0.308  | 0.273  | 0.107  | 0.509  | 0.127  |
| FeO                            | 0.351  | 0.357  | 0.240  | 0.327  | 0.376  | 0.321  | 0.286  | 0.388  | 0.32   |
| CaO                            | 0.092  | 0.029  | 0.120  | 0.116  | 0.052  | 0.077  | 0.199  | 0.054  | 0.112  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.002  | -      | 0.006  | 0.007  | -      | 0.005  | -      | -      | -      |
| Total                          | 98.480 | 97.298 | 99.080 | 98.369 | 98.943 | 98.020 | 98.852 | 98.039 | 99.238 |

## Cations on the basis of 6(O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 2.031 | 2.023 | 2.010 | 1.992 | 1.996 | 2.007 | 2.007 | 2.011 | 1.991 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.001 | -     | 0.001 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | -     | 0.001 | 0.000 |
| Mg <sup>2+</sup> | 2.934 | 2.946 | 2.972 | 2.990 | 2.979 | 2.969 | 2.972 | 2.956 | 2.996 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.007 | 0.009 | 0.002 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.003 | 0.014 | 0.003 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.009 | 0.010 | 0.006 | 0.009 | 0.010 | 0.009 | 0.008 | 0.011 | 0.009 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.003 | 0.001 | 0.004 | 0.004 | 0.002 | 0.003 | 0.007 | 0.002 | 0.004 |
| K <sup>+</sup>   | 0.000 | -     | 0.000 | 0.000 | -     | 0.000 | -     | -     | -     |

## Composition in end-members (mole %)

|   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| kotoite   | 99.36 | 99.33 | 99.60 | 99.30 | 99.33 | 99.36 | 99.40 | 99.09 | 99.47 |
| jimboite  | 0.24  | 0.30  | 0.07  | 0.27  | 0.27  | 0.24  | 0.10  | 0.47  | 0.10  |
| Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0.30  | 0.34  | 0.20  | 0.30  | 0.33  | 0.30  | 0.27  | 0.37  | 0.30  |
| takedaite                                       | 0.10  | 0.03  | 0.13  | 0.13  | 0.07  | 0.10  | 0.23  | 0.07  | 0.13  |

Table 4. (continued)

| Sample                         | 1839*  | 1937*  | 2182   | 2185   | 2226   | 2229   | Mean   | 2212   | 2225   |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB     | P      | P      |
| N <sup>(2)</sup>               | 16     | 20     | 9      | 3      | 3      | 10     | 107    | 3      | 4      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 35.904 | 36.129 | 36.062 | 36.112 | 36.187 | 36.246 | 36.033 | 36.370 | 36.492 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -      | 0.002  | 0.013  | -      | -      | 0.004  | 0.021  | -      | -      |
| MgO                            | 60.721 | 61.157 | 61.127 | 62.233 | 62.09  | 61.096 | 61.533 | 62.565 | 62.357 |
| MnO                            | 0.406  | 0.189  | 0.641  | 0.252  | 0.283  | 0.035  | 0.276  | 0.163  | 0.098  |
| FeO                            | 0.549  | 0.624  | 0.495  | 0.387  | 0.395  | 0.658  | 0.385  | 0.628  | 0.593  |
| CaO                            | 0.105  | 0.052  | 0.076  | 0.044  | 0.015  | 0.05   | 0.081  | 0.068  | 0.045  |
| K <sub>2</sub> O               | -      | 0.005  | -      | -      | -      | 0.003  | 0.002  | -      | -      |
| Total                          | 97.684 | 98.157 | 98.414 | 99.028 | 98.970 | 98.092 | 98.331 | 99.794 | 99.585 |

## Cations on the basis of 6(O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 2.017 | 2.018 | 2.013 | 2.002 | 2.006 | 2.023 | 2.010 | 2.002 | 2.010 |
| Al <sup>3+</sup> | -     | 0.000 | 0.000 | -     | -     | 0.000 | 0.001 | -     | -     |
| Mg <sup>2+</sup> | 2.945 | 2.950 | 2.947 | 2.979 | 2.972 | 2.945 | 2.964 | 2.974 | 2.966 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.011 | 0.005 | 0.018 | 0.007 | 0.008 | 0.001 | 0.008 | 0.004 | 0.003 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.015 | 0.017 | 0.013 | 0.010 | 0.011 | 0.018 | 0.010 | 0.017 | 0.016 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.004 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002 |
| K <sup>+</sup>   | -     | 0.000 | -     | -     | -     | 0.000 | 0.000 | -     | -     |

## Composition in end-members (mole %)

|   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| kotoite   | 98.99 | 99.19 | 98.85 | 99.37 | 99.33 | 99.29 | 99.30 | 99.23 | 99.30 |
| jimboite  | 0.37  | 0.17  | 0.60  | 0.23  | 0.27  | 0.03  | 0.27  | 0.13  | 0.10  |
| Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0.51  | 0.57  | 0.44  | 0.33  | 0.37  | 0.61  | 0.33  | 0.57  | 0.53  |
| takedaite                                       | 0.13  | 0.07  | 0.10  | 0.07  | 0.03  | 0.07  | 0.10  | 0.07  | 0.07  |

| Sample                        | 1466   | 1821   | 2194   | 2196   | 2198   | 2222   | 2223   | 2230   | Mean   |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Location <sup>(1)</sup>       | CI     |
| N <sup>(2)</sup>              | 7      | 10     | 5      | 10     | 7      | 6      | 5      | 6      | 56     |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.320 | 34.974 | 35.445 | 35.634 | 35.660 | 35.499 | 36.116 | 36.046 | 35.587 |
| MgO                           | 59.372 | 59.917 | 60.697 | 60.491 | 60.205 | 61.026 | 61.789 | 60.602 | 60.512 |
| MnO                           | 0.195  | 0.227  | 0.228  | 0.198  | 0.179  | 0.173  | 0.240  | 0.138  | 0.197  |
| FeO                           | 2.133  | 2.153  | 1.701  | 1.947  | 2.326  | 2.255  | 1.774  | 2.130  | 2.052  |
| CaO                           | 0.012  | 0.017  | 0.022  | 0.025  | 0.028  | 0.047  | 0.011  | 0.013  | 0.022  |
| Total                         | 97.032 | 97.288 | 98.093 | 98.295 | 98.398 | 99.000 | 99.930 | 98.929 | 98.370 |

## Cations on the basis of 6(O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 2.011 | 1.991 | 1.996 | 2.003 | 2.005 | 1.988 | 1.997 | 2.012 | 2.000 |
| Mg <sup>2+</sup> | 2.919 | 2.947 | 2.952 | 2.936 | 2.923 | 2.951 | 2.950 | 2.921 | 2.937 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.005 | 0.006 | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.007 | 0.004 | 0.005 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.059 | 0.059 | 0.046 | 0.053 | 0.063 | 0.061 | 0.048 | 0.058 | 0.056 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.001 |

## Composition in end-members (mole %)

|   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| kotoite   | 97.82 | 97.81 | 98.24 | 98.03 | 97.69 | 97.75 | 98.17 | 97.92 | 97.93 |
| jimboite  | 0.17  | 0.20  | 0.20  | 0.17  | 0.17  | 0.17  | 0.23  | 0.14  | 0.17  |
| Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1.98  | 1.96  | 1.53  | 1.77  | 2.11  | 2.02  | 1.60  | 1.94  | 1.87  |
| takedaite                                       | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.06  | 0.00  | 0.00  | 0.03  |

(1) - BB = Baita Bihor; P = Pietroasa; CI = Cacova Ierii.

(2) - number of point analyses.

\* - analyses used for the estimation of the bulk composition.

(2) - La situation est différente pour la kotoïte de Cacova Ierii. Une analyse qualitative préliminaire au microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre dispersif en énergie montre qu'il s'agit d'une kotoïte dont l'abondance en fer la distingue tout à fait de celles de Baita Bihor et Pietroasa. Les analyses quantitatives du tableau 4 montrent que le remplacement de Mg par Fe correspond à un taux de substitution moyen d'environ 1,87 %, alors que ce taux dépasse à peine 2,33 % pour les valeurs de la littérature (Pertsev, 1971). En ce qui concerne la valence du fer dans les kotoïtes analysées, l'examen des formules structurales montre qu'il est effectivement nécessaire de considérer tout le fer à l'état divalent, dans la molécule  $\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_2$ . En fait, la teneur en Fe de la kotoïte de Cacova Ierii est particulièrement élevée et se rapproche des valeurs maximales mesurées sur les kotoïtes des autres gisements: 2,06 % selon Watanabe *et al.* (1963), 2,50 % selon Pertsev (1971) ou 2,10 % selon Povarennykh (1972). Cependant la figure 6 montre qu'il existe, pour les kotoïtes analysées des faibles fluctuations analytiques traduisant une variation effective du degré de substitution de Mg par  $\text{Fe}^{2+}$  (de 1,53 à 2,11 atomes %) et par  $\text{Mn}^{2+}$  (de 0,14 à 0,23 atomes %).

Le diagramme ternaire de la figure 6, qui est un diagramme  $\text{Mg} - 100 \cdot \text{Fe}^{2+} - 100 \cdot \text{Mn}^{2+}$  réduit dans ce cas particulier à une représentation kotoïte - 100-jimboïte -  $100 \cdot \text{Fe}^{2+}_3(\text{BO}_3)_2$ , permet une comparaison pratique des différences en ce qui concerne la composition des kotoïtes de différentes occurrences. On observe que la kotoïte de Cacova Ierii, plus ferreuse, s'individualise par rapport à celles provenant de Baita Bihor et Pietroasa, dont les points représentatifs sont assez bien groupés dans un champ à part. Les kotoïtes de Pietroasa, dont les projections sont disposées dans le champ  $\text{Fe} > \text{Mn}$  du diagramme, sont généralement plus riches en fer que les kotoïtes de Baita Bihor, dont la plupart des points représentatifs sont groupés le long du joint  $\text{Fe} = \text{Mn}$ .

(3) - Pour les trois occurrences analysées il faut remarquer la présence de calcium en très faible quantité, ce qui suggère à notre avis l'existence d'une lacune de miscibilité le long du joint kotoïte-takédaïte. On doit également mentionner que la structure cristalline de la takédaïte, espèce qui vient d'être découverte (Kusachi *et al.*, 1995), n'a pas été encore déterminée. La comparaison des rayons ioniques effectifs des cations divalents en coordination VI, estimés par Shannon et Prewitt (1969), c'est-à-dire: 0,72 Å pour Mg, 0,77 Å pour  $\text{Fe}^{2+}$ , 0,82 Å pour  $\text{Mn}^{2+}$  et 1,00 Å pour Ca, indique en effet que la substitution  $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mg}$  est plus difficile que les substitutions  $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Mg}$  et  $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Mg}$ . On trouve une confirmation de ceci dans les teneurs extrêmement faibles en CaO des tous les borates magnésiens analysés, alors qu'ils ont des teneurs plus ou moins significatives en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . Si l'on accepte l'isomorphisme entre la kotoïte et la takédaïte ou l'un de ses polytypes, celui-ci est extrêmement limité et se traduit par des teneurs en  $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$  qui ne dépassent pas 0,23 moles %.

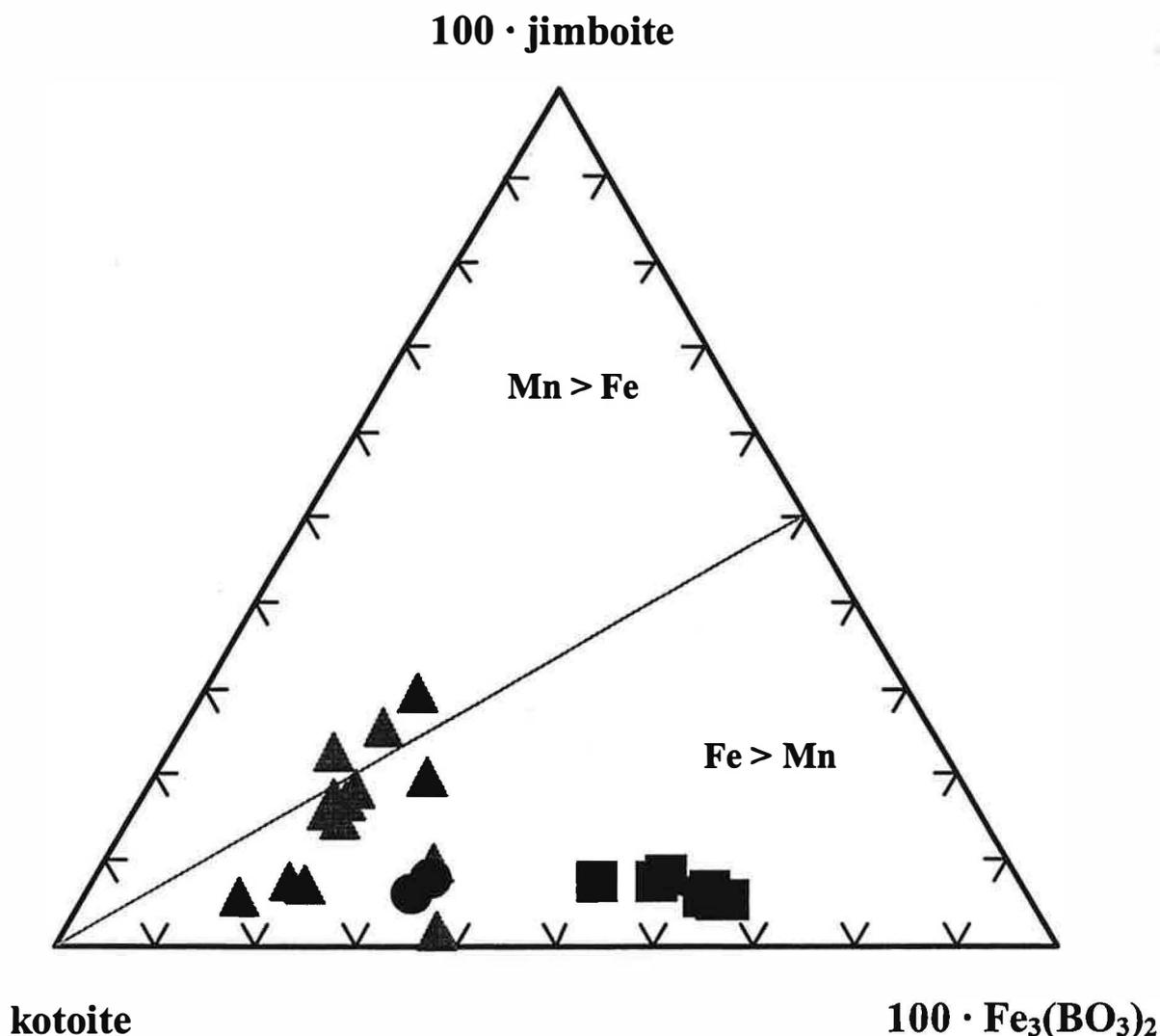


Figure 6. Ternary diagram showing the chemical differences between kotoite from Baita Bihor (triangles), Cacova Ierii (squares) and Pietroasa (circles).

#### 4.1.8. Données diffractométriques

Plusieurs diagrammes de poudre ont été effectués sur des échantillons de kotoïte en provenance de Baita Bihor. Les poudres analysées ont été obtenues par des attaques à HCl 0,5 N des marbres à kotoïte, suivis par une séparation à l'aide de liqueurs denses. On doit mentionner que la szaïbelyite a toujours été identifiée en impureté dans les poudres obtenues, malgré les essais répétés de purification. Le dépouillement des diagrammes obtenus, réalisés avec un étalon interne de quartz synthétique ayant comme paramètre de maille  $a = 5,4309 \text{ \AA}$  (fiche JCPDS. 27-1402), est reproduit dans les tableaux A.1. à A.3. de l'annexe 1. Une première vue sur ces tableaux montre que les

diagrammes obtenus sont presque identiques, ce qui constitue un argument en faveur de la constance de la composition du minéral en provenance de diverses colonnes métasomatiques. De plus, les diagrammes enregistrés sont extrêmement voisins de celui de  $Mg_3(BO_3)_2$  orthorhombique synthétique (Mc Murdie *et al.*, 1987, fiche JCPDS 38-1475) avec seulement un très léger décalage des raies vers les valeurs de  $d$  plus faibles.

L'affinage des dimensions de la maille par la méthode de moindres carrés, en utilisant le programme APPLEEM (Appleman et Evans, 1973), dans sa variante pour micro-ordinateur (Benoit, 1986), a donné les valeurs du tableau 5.

**Table 5. Comparative crystallographic data for kotoite from various occurrences**

| Crt. no. | Sample location (for natural samples) | Cell parameter (Å) |        |        | Cell volume* | Reference                                    |
|----------|---------------------------------------|--------------------|--------|--------|--------------|--|
|          |                                       | a                  | b      | c      |              |  |
| 1        | synthetic                             | 5.410              | 8.420  | 4.510  | 205.440      | Palache <i>et al.</i> (1951)                 |
| 2        | synthetic                             | 5.398              | 8.420  | 4.505  | 204.757      | Watanabe <i>et al.</i> (1963) <sup>(1)</sup> |
| 3        | Suan (Korea)                          | 5.398              | 8.426  | 4.510  | 205.131      | Watanabe <i>et al.</i> (1963) <sup>(1)</sup> |
| 4        | Suan (Korea)                          | 5.385              | 8.400  | 4.487  | 202.965      | Sanadaga (1948)                              |
| 5        | synthetic                             | 5.398              | 8.416  | 4.497  | 204.297      | Berger (1949)                                |
| 6        | Kamineichi ( Japan )                  | 5.401              | 8.428  | 4.510  | 205.294      | Watanabe <i>et al.</i> (1963)                |
| 7        | synthetic                             | 5.4014             | 8.4233 | 4.5071 | 205.062      | McMurdie <i>et al.</i> (1987) <sup>(3)</sup> |
| 8        | Baita Bihor ( Romania )               | 5.3994             | 8.4129 | 4.5052 | 204.645      | present work (sample 1055)                   |
| 9        | Baita Bihor ( Romania )               | 5.3934             | 8.4104 | 4.5046 | 204.333      | present work (sample 1396)                   |
| 10       | Baita Bihor ( Romania )               | 5.4018             | 8.4243 | 4.5054 | 205.028      | present work (sample 1397)                   |
| 11       | Baita Bihor ( Romania )               | 5.3949             | 8.3965 | 4.4977 | 203.736      | present work (sample 1659)                   |
| 12       | Baita Bihor ( Romania )               | 5.4054             | 8.4413 | 4.5160 | 206.058      | present work (sample 1660)                   |
| 13       | Baita Bihor ( Romania )               | 5.4008             | 8.4212 | 4.5046 | 204.876      | present work (sample 1672)                   |
| 14       | Baita Bihor ( Romania )               | 5.3947             | 8.4004 | 4.5024 | 204.040      | present work (sample 1795)                   |
| 15       | Baita Bihor ( Romania )               | 5.4005             | 8.4258 | 4.5071 | 205.091      | present work (sample 1797)                   |
| 16       | Baita Bihor ( Romania )               | 5.3857             | 8.4135 | 4.4982 | 203.825      | present work (sample 1839)                   |
| 17       | Baita Bihor ( Romania )               | 5.4006             | 8.4175 | 4.5075 | 204.909      | present work (sample 1937)                   |
| 18       | Cacova Ierii ( Romania )              | 5.3947             | 8.4094 | 4.5075 | 204.488      | present work (sample 2194)                   |
| 19       | Cacova Ierii ( Romania )              | 5.4048             | 8.4183 | 4.4976 | 204.637      | present work (sample 2196)                   |
| 20       | Cacova Ierii ( Romania )              | 5.3986             | 8.4072 | 4.5091 | 204.655      | present work (sample 2198)                   |
| 21       | Cacova Ierii ( Romania )              | 5.3992             | 8.4244 | 4.5053 | 204.924      | present work (sample 2222)                   |
| 22       | Cacova Ierii ( Romania )              | 5.4076             | 8.4296 | 4.5073 | 205.460      | present work (sample 2223)                   |

\* - in Å<sup>3</sup>.

(1) - refined on the basis of diffractometric data obtained by Watanabe (1939).

(2) - as given by JCPDS card 38-1475.

Les paramètres de maille obtenus pour les kotoïtes roumaines sont par ailleurs comparées à ceux obtenus sur des cristaux de kotoïte en provenance de différentes occurrences du monde. Les paramètres cristallins moyens de la kotoïte de Baita Bihor, calculés sur la base des données du tableau 5, en éliminant les valeurs extrêmes, valent:  $a = 5,398(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,416(8) \text{ \AA}$  et  $c = 4,505(7) \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont remarquablement proches de celles obtenues par Watanabe et al. (1963) pour la kotoïte synthétique ( $a = 5,398 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,420 \text{ \AA}$  et  $c = 4,505 \text{ \AA}$ ).

Des kotoïtes en provenance de Cacova Ierii ont été également analysées par diffractométrie de rayons X. Certaines précautions ont été prises afin d'assurer la purification préalable des échantillons. Des grains sélectionnés sous la loupe binoculaire ont d'abord été broyés, puis lavés à l'acide chlorhydrique 1N jusqu'à la disparition des traces de carbonate, séchés et séparés à l'aide d'un séparateur Frantz, afin d'éliminer d'un côté la ludwigite restée intacte, et d'autre côté la magnétite. Le produit ainsi traité, lavé à l'eau permutée, est ensuite séché à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$  jusqu'on atteint la constance de poids. Une séparation à l'aide des liqueurs denses parvient à assurer une certaine pureté du matériel. Malheureusement, les grains restent beaucoup trop fins pour permettre une bonne séparation. Dans les divers diagrammes obtenus il n'a pas été possible d'éliminer totalement les pics dus à la présence de la szaïbelyite. Dans le tableau A.4. de l'annexe 1 sont rassemblées les caractéristiques des raies attribuables à la kotoïte issue des trois meilleures séparations.

En ce qui concerne les paramètres cristallins de la kotoïte de Cacova Ierii, on constate que leurs valeurs sont assez proches de celles obtenues sur l'orthoborate de magnésium synthétique ou pour les échantillons de Baita Bihor (tableau 5). Ceci est étonnant puisque la kotoïte de Cacova Ierii est en fait plus riche en  $\text{Fe}^{2+}$ , qui a, dans son état de hexacoordination, un rayon ionique de  $0,77 \text{ \AA}$ , contre seulement  $0,72 \text{ \AA}$  pour  $^{\text{VI}}\text{Mg}^{2+}$  (Shannon et Prewitt, 1969), d'où une augmentation théorique du volume de la maille. Compte tenu des particularités de la structure et par analogie avec la jimboïte, il est manifeste que c'est la valeur de  $b$  qui est la plus sensible au remplacement des cations en coordination octaédrique. Vue l'insensibilité apparente des paramètres calculés au degré de remplacement de Mg par Fe, on a tenté une comparaison directe entre les paramètres de maille des orthoborates de fer divalent et de magnésium.

Le manque d'un diagramme de poudre du composé ferreux nous a conduits à un essai de synthèse de celui-ci par réaction à l'état solide. Il a été entrepris selon un mode opératoire proche de celui utilisé par McMurdie *et al.* (1987) pour l'obtention de l'orthoborate de magnésium. Les produits de départ ont été des mélanges pulvérisés et soigneusement homogénéisés de  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeCO}_3$  purs, fournis par Merck. Les deux composés, pris dans la proportion stoechiométrique, correspondante à un rapport molaire de 6:1, ont été d'abord chauffés à une

température de 500°C dans un creuset de platine, pendant plusieurs heures. Après un refroidissement lent et broyage, la masse a été ensuite recuite en la maintenant vingt heures vers 1100°C, puis refroidie de nouveau. Il semble qu'une température plus élevée soit nécessaire pour obtenir une phase unique, mais il n'est pas possible de prolonger le chauffage à cette température, car il favorise le départ du bore. Malgré nos précautions, le diagramme de diffraction des rayons X du solide obtenu n'a aucune ressemblance à ceux décrits dans la littérature pour la kotoïte et pour la jimboïte, prouvant ainsi l'échec de notre essai. A cause de son très faible résolution, nous avons jugé inutile de reproduire dans cet ouvrage le dépouillement du diagramme de poudre du produit obtenu. Il est à noter que des réflexions voisines de 3,49 Å, 2,67 Å, 2,08 Å et 1,66 Å suggèrent la présence dans le produit final de FeBO<sub>3</sub>, obtenu par synthèse ignée par Bernal *et al.* (1963). Des précautions supplémentaires pour empêcher l'oxydation du fer s'imposent certainement pour ce type de synthèse.

Notons donc, en conclusion, que l'étude par diffraction de rayons X de la kotoïte n'est pas recommandable comme méthode d'estimation du chimisme de ce minéral, au moins pour des teneurs limitées de Fe ou Mn comme substituants de Mg.

## 4.2. La ludwigite

*Que rien ne te demeure étranger, ni des pierreries et fructices de l'Orient, ni des métaux cachés au ventre des abîmes.*

Rabelais. Lettre de Gargantua à Pantagruel.

### 4.2.1. Aperçu historique

La ludwigite est un borate assez répandu. Depuis la découverte du minéral dans les skarns de Ocna de Fier (Tschermak, 1874), le nombre d'occurrences (environ 80) montre que la ludwigite est la plus répandue des espèces de borates anhydres (Aleksandrov, 1982; 1990). Les principales données minéralogiques ont été rassemblées par Palache *et al.* (1951), Leonard *et al.* (1962), Pertsev (1971) et Aleksandrov (1968; 1982).

Le minéral, dont des équivalents artificiels ont été obtenus facilement par synthèse dans des systèmes anhydres (Andrieux et Weiss, 1944; Chevalier *et al.*, 1948; Bertaut, 1950; Bertaut *et al.*, 1950; Schwab et Bertaut, 1970; Swinnea et Steinfink, 1983; Barrese *et al.*, 1984) ou hydratés (Grigoriev et Nekrasov, 1963; Kravchuk *et al.*, 1966), a un isomorphisme très complexe, qui affecte les sites des cations divalents aussi bien que les sites des cations trivalents. On peut imaginer des solutions solides à base de ludwigite ( $Mg_2Fe^{3+}BO_3O_2$ ) dans lesquelles les ions  $Mg^{2+}$  peuvent être substitués par des ions  $Fe^{2+}$  (dans la vonsénite),  $Ni^{2+}$  (dans la bonaccordite) ou bien  $Co^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  (Bertaut *et al.*, 1950) et les ions  $Fe^{3+}$  par des ions  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  (dans l'azoproïte),  $Mn^{3+}$  (dans la fredrikssonite),  $Sb^{5+}$  (dans la chestermanite) et également par  $V^{3+}$  (Blum et Bozon, 1954) ou  $Co^{3+}$  (Norrestam *et al.*, 1989).

Le premier problème qu'on doit poser est en conséquence celui de la nomenclature minéralogique au sein du groupe. Compte tenu que l'isomorphisme le plus discuté est celui de la série ludwigite - vonsénite, un grand nombre d'auteurs, et surtout les auteurs russes (Aleksandrov *et al.*, 1965; Aleksandrov, 1982; 1990; Lisitsin *et al.*, 1985 a, etc.), ont considéré que dans cette série on peut proposer trois termes, à savoir:

- 1 - la magnésioludwigite, avec une ferruginité ( $Fe^{2+} / Fe^{2+} + Mg^{2+}$ ) allant de 0 jusqu'à 25 %;
- 2 - la ludwigite, avec une ferruginité allant de 25 jusqu'à 75 %;
- 3 - la vonsénite, avec une ferruginité allant de 75 jusqu'à 100 %.

Cette classification présente toutefois des inconvénients majeurs, c'est à dire:

- elle ne tient pas compte que le nom magnésioludwigite, proposé par Buttler et Schaller (1917) a été discrédité (Embrey et Fuller, 1980);
- elle ne respecte pas les recommandations de l'I.M.A. concernant les noms des termes des solutions solides, réduits aux noms des termes extrêmes (Nickel, 1993);
- elle ignore les possibles substitutions dans les sites des cations trivalents, donc les solutions solides ternaires de type ludwigite - alumoludwigite - azoproïte.

Il ne semble donc pas souhaitable de conserver ce type de classification. En ce qui nous concerne, nous allons dénommer comme ludwigite tous les membres du groupe dont les teneurs en vonsénite n'excèdent pas 50 % et qui se projettent dans le champ "ludwigite" du diagramme ternaire ludwigite - alumoludwigite - azoproïte.

En ce qui concerne les noms des termes extrêmes eux-mêmes, le nom ludwigite (Tschermak, 1874), a été préféré à magnésioludwigite (Buttler et Schaller, 1917) ou collbranite (Higgins, 1918; Shannon, 1921) et le nom vonsénite (Eakle, 1920) par rapport à païgeite (Knopf et Schaller, 1908), ferroludwigite (Buttler et Schaller, 1917), ou breislakite (Federico, 1957; 1958). Les raisons pour ces préférences, qui suivent les recommandations de l'I.M.A. (Fleischer et Mandarino, 1995), et les considérations de Vlisidis et Schaller (1974), d'Embrey et Fuller (1980) et de Clark (1993) sont basées sur la chronologie des découvertes et sur la précision des données concernant les spécimens type.

Pour finir, il faut mentionner qu'un autre terme doit être également pris en considération pour expliquer l'isomorphisme au sein du groupe: l'alumoludwigite. Bien qu'un tel terme, de formule générale  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2 \text{Al}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ , n'ait jamais été reconnu comme espèce minérale (Embrey et Fuller, 1980; Fleischer et Mandarino, 1995), des descriptions d'alumoludwigite existent (à voir par exemple Kanishchev et Pertsev, 1969) et le nom lui-même a été proposé par Pertsev et Aleksandrov (1964). Comme les termes analysés par ces auteurs sont en réalité des ludwigites alumineuses, avec un maximum de 44,7 % d'alumoludwigite dans la solution solide (Aleksandrov, 1982), il résulte que l'avis d'Embrey et Fuller (1980) selon lequel "l'alumoludwigite représente un nom inutile pour la ludwigite alumineuse" est justifié. Malgré tout ça, un pôle alumoludwigite doit être imaginé pour quantifier les substitutions de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  observées dans certaines ludwigites, y compris dans les ludwigites analysées par nous.

#### 4.2.2. Description de la structure

Les affinements structuraux entrepris sur les minéraux du groupe de la ludwigite et surtout sur la ludwigite (Takeuchi *et al.*, 1950; da Silva *et al.*, 1955; Bonazzi et Menchetti, 1989) et sur la

vonsénite (Bertaut, 1950; Takeuchi, 1956; Federico, 1957; Swinnea et Steinfink, 1983) ont montré qu'elles sont isostructurales, appartenant au groupe spatial Pbam. Chaque cation de Mg et Fe est entouré par 6 oxygènes, en occupant donc des sites hexacoordonnés notés 4M1, M4, 2M2 et M3 par Takeuchi *et al.* (1950). Ces sites non-équivalents correspondent aux degrés différents de régularité des octaèdres résultants. Les octaèdres sont reliés entre eux, partageant une arête ( $2O^{2-}$ ) autour d'un faux centre de symétrie.

La structure résultante est constituée de chaînes d'octaèdres disposés en zigzag selon une direction perpendiculaire à l'axe c et respectivement de colonnes d'octaèdres parallèles à c. Les espaces libres sont remplis par des triangles équilatéraux isolés  $BO_3$ , où chaque cation de B est entouré par trois oxygènes appartenant aux octaèdres différents.

Le "packing" atomique qui en résulte amène comme conséquence des distances M3-M4 aussi courtes que 2,70-2,79 Å (∥ c) et 3,00-3,08 Å (⊥ c): Takeuchi *et al.* (1950), Swinnea et Steinfink (1983). Comme M3, le centre des octaèdres plus réguliers, est préférentiellement occupé par  $Fe^{2+}$ , et M4, le centre des octaèdres plus déformés, est occupé par  $Fe^{3+}$ , ce partage avec des distances M-M courtes amène des sauts d'électrons entre les orbitales "d" des  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  voisins, comme on l'observe dans les ilvaïtes. Ces sauts d'électrons ont donc comme première conséquence l'apparition d'un état théorique intermédiaire de valence de Fe, c'est-à-dire  $Fe^{2,5+}$ , dans un complexe dinucléaire  $Fe_2-Fe_4$  décelable dans les spectres Mössbauer (Swinnea et Steinfink, 1983).

En ce qui concerne la distribution de Mg et de Fe dans les différents sites cationiques, elle a été déterminée sur une base statistique par Mokeyeva (1968) et Mokeyeva et Aleksandrov (1969). Ces premiers essais ont été basés en principe sur l'application de la fonction de Patterson aux réflexions diffractométriques du type (hk0), ce qui a permis l'élaboration des cartes de densité électronique selon (001). Ils ont été suivis par des études en spectroscopie Mössbauer (Yermakov *et al.*, 1969; Malysheva *et al.*, 1971; Swinnea et Steinfink, 1983), qui ont confirmé le fait que le fer occupe trois positions cristallographiques distinctes. En résumé, ces études ont montré que  $Fe^{2+}$  occupe préférentiellement les positions M3 et se partage statistiquement les positions M1 et M2 avec Mg, tandis que  $Fe^{3+}$  se retrouve dans les positions M4.

La vue sur la structure des termes de la série ludwigite - vonsénite montre clairement que dans les structures de type ludwigite on a plusieurs sites de coordination 6 accessibles en principe aux cations autres que Fe et Mg. On recense en effet un site très déformé M4, deux sites assez réguliers M1 et M2 et un site très régulier M3. Pour les ludwigites alumineuses, Bonazzi et Menchetti (1989) ont trouvé que l'Al entrait préférentiellement dans les sites M4. Ceux-ci sont en principe les plus susceptibles à l'admission de  $Ti^{4+}$  (dans l'azoproïte), de  $Sb^{5+}$  (dans la

chestermanite) et de  $Mn^{3+}$  (dans la fredrikssonite), alors que les sites M1 - M3 hébergent selon toutes les probabilités le nickel dans la bonaccordite. A côté de ces éléments, dans les ludwigites ont été également détectées des teneurs assez élevées de  $Sn^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , etc. (Aleksandrov, 1982), qui occupent théoriquement des sites M1 - M4. Pour expliquer l'isomorphisme, limité aux structures du même type, on doit donc imaginer d'autres termes extrêmes du groupe de la ludwigite.

Compte tenu de l'existence des autres oxyborates de formule générale  $M^{2+}_2M^{3+}(BO_3)_2O_2$ , mentionnés dans le chapitre 1, il nous semble nécessaire de faire un court passage en revue de leurs structures, pour souligner l'incompatibilité structurale existante entre les différents groupes.

Comme Clark (1965) l'a prouvé au cours des premières études diffractométriques, en utilisant la méthode de Weissenberg, l'**hulsite** a une symétrie monoclinique, appartenant au groupe spatial P2/m. Les affinements structuraux ultérieurs (Konnert *et al.*, 1969; 1976; Yamnova *et al.*, 1975; 1978) ont montré que sa structure est constituée de chaînes infinies d'octaèdres  $MeO_6$  partageant leurs arêtes et disposés en zigzag le long de l'axe c. Dans le plan (100) les octaèdres structuraux, reliés par des groupes triangulaires  $BO_3$ , forment des couches d'un octaèdre de haut. De même que dans la ludwigite, les octaèdres sont non-équivalents, leur centres étant occupés par des cations différents. Grâce à l'affinement des coordonnées atomiques par la méthode de Patterson, Konnert *et al.* (1976) ont établi que les atomes lourds, hexacoordonnés, occupent cinq positions distinctes, notées M1-M5. Les cations  $Sn^{4+}$  et  $Fe^{3+}$  occupent préférentiellement les sites M1, les cations  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sont répartis dans les sites M2 - M3 alors que  $Mg^{2+}$  et une partie de  $Fe^{2+}$  occupent les positions M4 - M5.

Dans les minéraux du groupe de la **pinakiolite**, les cations lourds ( $Mg$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) sont invariablement entourés par 6 anions d'oxygène (Takeuchi *et al.*, 1950; 1978; Moore et Araki, 1974). Les octaèdres qui en résultent, qui partagent une arête, forment des chaînes infinies orientées selon l'axe c et disposés en zigzag dans un plan perpendiculaire à c. Les différentes colonnes sont reliées entre elles par des triangles  $BO_3$  disposés dans le plan (001). Les octaèdres  $Mn^{3+}O_6$  sont en réalité des bipyramides tétraogonales allongées, car leur entourage est loin d'être octaédrique à cause des distorsions Jahn-Teller provoqués par l'arrangement de spin concordante des électrons situés sur les orbitales "d" de Mn (Moore et Araki, 1974; Takeuchi *et al.*, 1978). Pour minimiser les effets de la distorsion géométrique, les couches d'octaèdres imaginables selon (001) doivent contenir et contiennent des alternances d'octaèdres  $Mn^{3+}O_6$  et  $Mg(Mn^{2+})O_6$  qui partagent une arête O-O. Dans l'orthopinakiolite (et probablement dans la takéuchiite et dans la blatterite) les chaînes d'octaèdres orientés selon l'axe c sont groupées en faisceaux de 7 octaèdres de large, tandis que dans la pinakiolite ces chaînes sont isolées (Takeuchi *et al.*, 1978).

La conclusion qu'on peut tirer de l'analyse des structures des oxyborates de type  $M^{2+}_2M^{3+}(BO_3)O_2$  est donc leur incapacité de former des solutions solides à températures ordinaires. La discussion sur l'isomorphisme dans les ludwigites analysées doit se dérouler par conséquent au voisinage des termes extrêmes de son groupe.

### 4.2.3. Occurrence

La ludwigite de la province banatitique de Roumanie est une présence constante dans les zones où la métasomatose du bore a affecté les aires dolomitiques. Les échantillons de ludwigite étudiés ont été sélectionnés dans les cinq gîtes qu'on a mentionnés dans la section 1.3.1. Comme type de gisement, la ludwigite des occurrences analysées se présente sous deux formes distinctes.

A Ocna de Fier, Masca-Baisoara et Cacova Ierii, le minéral montre des développements spectaculaires, des masses presque monominérales pouvant atteindre des mètres d'épaisseur. Dans ces endroits, les amas ludwigitiques, perceptibles comme des lentilles décimétriques ou métriques dans les marbres dolomitiques ou dans les skarns à forstérite serpentinisée, semblent difficile à comprendre dans un schéma de zonation métasomatique. Cependant, en raison de leur genèse évidemment métasomatique, les masses de ludwigite se développent généralement en avant d'un front de silicates (forstérite), les alternances ludwigite (+ magnétite) / forstérite étant fréquentes dans les zones de transition. Dans toutes les occurrences citées, les skarns à forstérite ( $\pm$  spinelle), qui peuvent être souvent identifiés comme l'une des zones les plus développées de la colonne métasomatique, présentent le plus grand intérêt du point de vue des concentrations de ludwigite.

A Ocna de Fier, la ludwigite forme des niveaux de puissance centimétrique à décimétrique, voire des lits presque monominéraux, interstratifiés avec des niveaux de marbre dolomitique. Un examen plus attentif montre que les lits de ludwigite contiennent aussi de la forstérite serpentinisée et de la magnétite. On doit noter comme particularité qu'on connaît à Ocna de Fier quelques-uns des très petits et peu nombreux affleurements de skarn à borates de Roumanie. De tels affleurements sont d'ailleurs relativement rares dans le monde. A Ocna de Fier, on doit remarquer que la ludwigite apparaît très souvent de façon ponctuelle au sein d'une roche encaissante constituée de marbre dolomitique, dont le skarn hôte est difficile à reconnaître. A l'époque de Tschermak (1874), la ludwigite a été découverte dans les marbres qui limitaient une petite carrière exploitée pour la magnétite, à Magnet. Il est bien probable que le minerai de magnétite exploité contenait également des borates, notamment de la ludwigite, qui a été identifié plus tard, et qu'on peut voir aujourd'hui dans les échantillons en provenance de la carrière Magnet. Les investigations ultérieures ont contribué à la découverte du minéral dans une aire plus large, située autour de la colline Danilii, à

Terezia, Magnet, Arhangheli et Iuliana (Kissling, 1967). La présence de la ludwigite dans la carrière Iuliana, à la limite administrative entre Ocna de Fier et Dognecea, a conduit à une mention erronée de ludwigite dans cette dernière localité (von Papp, 1919).

En ce qui concerne les occurrences de Cacova Ierii et Masca-Baisoara, le positionnement de la ludwigite dans la masse de skarn, ainsi qu'une éventuelle zonalité de sa disposition, sont plus difficile à préciser. A Masca-Baisoara, en raison de l'abandon des travaux d'exploration depuis quelques années, il ne nous a pas été possible de retrouver en place les minéralisations décrites par Întorsureanu et Popescu (1973). Quant à Cacova Ierii, l'état actuel des anciens travaux de Puits IV Cacova Ierii ne permet plus aujourd'hui de pénétrer dans la mine et d'examiner en place la minéralisation à magnétite - ludwigite identifiée sur les haldes. La plupart des échantillons analysés proviennent des haldes et sont donc totalement isolés de leur contexte. On doit quand même accepter, en suivant les relations entre les minéraux à l'échelle d'un même bloc de minerai et la succession des blocs sur la halde, que les concentrations de ludwigite se présentent sous forme d'un liséré de réaction au contact des skarns à forstérite avec les marbres dolomitiques (à brucite), ainsi que sous forme de filons sécants sur les marbres ou, plus rarement, sur les skarns eux-mêmes. Il faut mentionner que nos observations sont en très bon accord avec un schéma et une description de l'horizon -160 m de Masca-Baisoara, publiés par Întorsureanu et Popescu (1973), qui montrent que la ludwigite est cantonnée par des skarns magnésiens à magnétite.

Plus discrète à Baita Bihor et Pietroasa, la ludwigite apparaît sous la forme des nodules fibreux isolés dans la masse des marbres à kotoïte ou à suanite, et rarement en poches et veinules irrégulières enclavées par la même masse. Dans les deux occurrences, sa disposition spatiale ne connaît pas une zonation perceptible, les agrégats de ludwigite étant répandus d'une façon aléatoire. Il faut mentionner que, au moins à Baita Bihor, l'apparition du minéral semble influencée par des critères géochimiques: un excès de fer, manifesté par la présence dans les paragenèses à borates de la magnétite ou de l'hématite mène à une certaine abondance de la ludwigite dans le corps de skarn magnésien de Bolfu-Tony (Stoicovici et Stoici, 1969; Stoici, 1974). Au contraire, le minéral est rare à Antoniu et presque absent dans les associations minérales de Baia Rosie, dépourvues d'oxydes de fer et largement dominées par la présence de la kotoïte et de la suanite.

#### **4.2.4. Morphologie**

Comme dans la plupart des gisements connus dans le monde, les ludwigites de Roumanie se présentent soit sous forme d'agrégats massifs, organisés en zones presque monominérales de

cristaux long prismatiques à aciculaires, soit sous forme de nodules à structure fibro-radiée, individualisés dans une masse à dominance carbonatique.

Dans la première situation, rencontrée à Ocna de Fier, Cacova Ierii et Masca-Baisoara, les cristaux constitutifs ont constamment tendance à s'organiser en gerbes ou en sphérolites de cristaux aciculaires serrés, en agrégats de fibres parallèles ou sub-parallèles ou, plus rarement, en feutrages d'aiguilles ou de fibres entrecroisées. Dans ce dernier cas, l'ensemble des fibres offre quelque temps un aspect velouté. Observés sous la loupe binoculaire, les échantillons de ce type semblent formés de gerbes de fibres flexueuses dont on ne peut pas distinguer avec certitude des individus cristallins. Plus rarement, et particulièrement à Ocna de Fier et Cacova Ierii, les faisceaux de cristaux à structure fibro-radiée présentent des développements relatifs remarquables: jusqu'à 4,5 cm de long à Cacova Ierii (Marincea et Cristea, 1995) et jusqu'à 2,5 cm de long à Ocna de Fier. Une étude à la loupe binoculaire de ce type d'agrégats montre que les individus cristallins ont, dans les deux occurrences, des tailles plus petites, allant jusqu'à 1 cm de long et 0,5 mm de large.

Des agrégats nodulaires de ludwigite radiale dans une masse à dominance carbonatique ont été souvent rencontrés à Pietroasa et Baita Bihor et sporadiquement à Masca-Baisoara. Les diamètres des nodules atteignent 3 cm à Pietroasa et 1,5 cm à Baita Bihor et à Masca-Baisoara, mais les cristaux mesurent au maximum 0,7 cm suivant l'axe *c*.

Comme nous l'avons déjà suggéré, la fréquence des intercroissances et l'omniprésence des croissances parallèles et sub-parallèles rendent difficile l'étude cristallographique sur des monocristaux. En fait, l'assertion de Capdecombe (1946) conformément auquel "le manque des cristaux bien formés n'a pas permis des déterminations cristallographiques complètes" reste valable, au moins pour les cristaux qu'on a repérés. On doit mentionner que l'examen au microscope électronique à balayage des agrégats de ludwigite permet de mieux discerner la morphologie cristalline du minéral. Les cristaux ont généralement la forme de prismes rhombiques faiblement aplatis sur (100), allongées suivant [001] et terminées ou plutôt tronquées par (001). La longueur maximale est d'environ 1 cm. L'étude détaillée a montré qu'une partie des cristaux a deux types de faces dans la zone de l'axe *c*. Malheureusement, les angles entre les faces latérales ne peuvent pas être mesurés avec un goniomètre optique ordinaire, soit à cause de leurs dimensions trop petites, soit à cause des superpositions dues aux intercroissances. En se basant sur l'étude au microscope électronique à balayage des sections basales ou sous-basales on peut estimer que les faces de la zone de l'axe *c* soient de type (110) et (120). Elles sont identiques avec les faces observées par Pertsev et Aleksandrov (1964) à des ludwigites alumineuses de Sibérie.





C'est un mode de transformation très particulier mais certainement fréquent lorsque la formation de l'OH-fluoborite ne nécessite pas la présence de fluor apporté par une solution contenant des fluorures alcalins. Malheureusement, dans les dépôts étudiés on n'a jamais rencontré la fluoborite parmi les produits de déstabilisation de la ludwigite, bien que ce minéral soit difficile à individualiser, même à la microsonde, dans ses associations avec la szaïbelyite. Certains aspects de texture suggérant des pseudomorphoses de fluoborite sur la ludwigite ont été évoqués par Marincea et Cristea (1995) à Cacova Ierii, mais le remplacement généralisé de la fluoborite par la szaïbelyite rend hypothétique ce type d'observation.

Vue la dernière remarque, il semble donc que les pseudomorphoses szaïbelyitiques de la ludwigite qu'on peut observer actuellement représentent en fait la combinaison de tous les trois types de pseudomorphose qu'on a évoquées antérieurement. La szaïbelyitisation devient donc le processus le plus courant quand on parle de l'altération de la ludwigite. Ce processus d'altération étant par essence centripète, il affecte généralement les périphéries des cristaux de ludwigite ou les zones de fracture. Les textures qui en résultent sont parfois très intéressantes. A Cacova Ierii on peut observer par exemple des agrégats amiboïdes de cristaux de szaïbelyite, en association symplectique avec la magnétite. Ce type d'agrégats est évidemment formé aux dépens de la ludwigite et se greffe probablement, comme Marincea et Cristea (1995) l'ont envisagé, sur des vraies symplectites suanite - magnétite.

Finalement, on doit mentionner que les agrégats massifs de ludwigite présentent généralement de très nombreuses fissures, parfois presque rectilignes (fissures de cisaillement), remplies par des carbonates tardifs, parmi lesquels on a des possibles produits d'altération. Une carbonatation directe de la ludwigite, avec formation de sidérite ou d'ankérite, est pourtant difficile à imaginer du moment qu'elle implique des fugacités très élevées de CO<sub>2</sub>, difficile à imaginer dans l'étape de l'évolution rétrograde des systèmes de skarn.

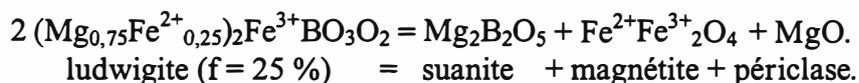
#### **4.2.6. Les symplectites szaïbelyite - magnétite de Cacova Ierii**

Les symplectites concernant les minéraux rencontrés dans divers minerais métalliques sont très communes; sous le qualificatif d'«intercroissances myrmékittiques», Ramdohr (1980) en donne plus d'une centaine d'exemples, dont 10 % (plus précisément 11 sur 116) impliquent la magnétite. Aucune de ces intercroissances ne concerne des borates, ni en particulier les espèces opaques, comme les minéraux du groupe de la ludwigite. L'étude métallographique des échantillons en provenance de Cacova Ierii a permis de repérer, à la périphérie des plusieurs cristaux de ludwigite, un nouveau cas de symplectite, associant la szaïbelyite et la brucite à la magnétite. Dans ce type de

symplectite, chaque plage cristalline correspond à l'imbrication de deux agrégats cristallins de chacun de ces composés, en association syntaxique.

Il est très fréquent d'observer le contact symplectite - ludwigite. Compte tenu que les cristaux de ludwigite présentent toujours des allongements nets, il est facile d'observer que les agrégats composites de symplectite accolées ont toujours leur propre texture allongée préférentiellement suivant l'axe *c* du cristal de ludwigite voisin. De plus, la position d'extinction (ou de minimum d'éclairement) du cristal de ludwigite correspond à l'extinction ou au minimum d'éclairement de la szaïbelyite et de la brucite engrenées dans la symplectite; les trois composés sont alors indiscernables. Ceci indique vraisemblablement une relation d'épitaxie entre le cristal de ludwigite et le cristal composite de type symplectitique ou, plus probablement, une épitaxie ludwigite - suanite, suivie par un remplacement pseudomorphique de la suanite par la szaïbelyite. L'analyse quantitative des images obtenues au microscope électronique à balayage montre toujours une proportion relativement constante entre la magnétite et la szaïbelyite qui forment la symplectite, avec une faible prédominance de la magnétite. L'analyse à la microsonde électronique montre également que la brucite est associée à ces deux minéraux.

Même si le seul examen de la texture s'avère insuffisant pour trancher entre les neuf types de processus physico-chimiques susceptibles, selon Ramdohr (1980), d'engendrer des "myrmékites" (en réalité des symplectites), on peut envisager de trouver une explication à ce qu'on a décrit. Ainsi que Marincea et Cristea (1995) l'ont suggéré, on peut interpréter les symplectites szaïbelyite - magnétite comme pseudosymplectites, en réalité des produits de remplacement des vraies symplectites suanite - magnétite. Ces dernières trouvent facilement une place dans la systématique proposée par Ramdohr (1980), et pourraient être interprétées comme résultat de la déstabilisation de la ludwigite, suivie par la formation d'un eutectoïde, similaire au véritable euetctique chromite - olivine. La réaction de transformation de la ludwigite en suanite et magnétite, qui affecte seulement les périphéries des cristaux, peut s'écrire:



Les volumes des composés engagés dans cette réaction, obtenus à partir des paramètres de maille prélevés dans la littérature, sont  $V_{\text{ludwigite}} = 347,863 \text{ \AA}^3$  (Xie *et al.*, 1985) comme volume de départ et  $V_{\text{suanite}} = 352,540 \text{ \AA}^3$  (Takeuchi, 1952),  $V_{\text{magnétite}} = 591,858 \text{ \AA}^3$  (Basta, 1957) et  $V_{\text{périclase}} = 74,247 \text{ \AA}^3$  (Palache *et al.*, 1951) comme volumes finaux. Il résulte donc une très forte croissance du volume, qui, en dépassant 290 %, limitera la réaction aux périphéries des cristaux de ludwigite, où

l'expansion est possible, et qui agira de plus comme inhibiteur de réaction. Cela peut expliquer la rareté des symplectites de ce type, dont la présence n'a pas été remarquée ailleurs.

Si la forte augmentation de volume peut bloquer le processus, l'évolution ultérieure du système mène à des textures caractéristiques d'agrégats szaïbelyite - brucite formés au détriment de l'association suanite - périclase. L'hydratation facile des deux phases non-opaques produites par la réaction décrite ci-dessus sera discutée plus tard (*vide infra*, chapitres 4.3.6 et 5.2.5). De toute façon, les transformations suanite -szaïbelyite et périclase - brucite mènent théoriquement à une nouvelle expansion volumique, qui doit cette fois-ci s'accommoder des contraintes de volume. Le résultat est l'absence des pseudomorphoses de brucite sur périclase de type "onion-skin", réduites, à cause du stress intervenant durant la croissance de la brucite, à des agrégats lamellaires "écrasés" entre les faisceaux de cristaux de szaïbelyite. De plus, cette nouvelle augmentation du volume ne mène pas à un changement des proportions relatives des composés opaques et non-opaques de la symplectite.

#### 4.2.7. Propriétés physiques

La convergence des caractères optiques macroscopiques communes à la ludwigite et à certaines espèces de silicates a mené à de nombreuses erreurs d'identification. Plusieurs fois, la ludwigite a été confondue avec des pyroxènes comme l'hédenbergite et la ferrosilite (Higgins, 1918) ou avec l'ilvaïte (Leonard *et al.*, 1962 mentionnent plusieurs situations de ce type). De ce fait, l'étude des caractères optiques macroscopiques des ludwigites des occurrences roumaines a eu surtout un caractère informatif. Le comportement du minéral est, de ce point de vue, classique: il présente, dans la quasi-totalité des situations, une couleur noire ou noire brunâtre, dont la nature principale est évidemment idiochromatique (due aux chromophores puissants comme  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ), et un éclat vitreux, contrastant avec éclat métallique de la magnétite qui l'accompagne souvent. L'étude au microscope polarisant du minéral s'avère plus utile.

Ainsi que Capdecorme (1946) et Leonard *et al.* (1962) l'ont prouvé, l'étude en lumière transmise des caractères optiques de la ludwigite est assez difficile, à cause de son comportement spécifique, voisin de celui des minéraux opaques. Les ludwigites de Roumanie sont rarement translucides, et jamais dans des lames de minceur standard. Même en plaques très minces, les échantillons observés sont très fortement colorés et pléochroïques, ce qui nuit à l'observation des propriétés en lumière transmise. Des bords "transparents" de cristaux ont été observés pourtant à certaines ludwigites en provenance de Pietroasa (Dealul Gruiului) et Ocna de Fier. Observées au microscope optique, en lumière transmise, les quelques zones translucides, situées généralement à la périphérie des cristaux szaïbelyitisés, présentent les caractères suivants:

- un pléocroïsme toujours très net, variant du brun pâle au marron brun - brun très foncé pour la ludwigite d'Ocna de Fier et de vert grisâtre - olive foncé à brun foncé pour la ludwigite de Pietroasa;
- une biréfringence masquée par le pléocroïsme.

Les directions de vibration peuvent être seulement supposées. Si on respecte l'orientation optique proposée par Capdecomme (1946), qui a étudié un échantillon en provenance d'Ocna de Fier, par Tilley (1951), ou par Leonard *et al.* (1962), les teintes de pléocroïsme plus sombres (marron, brun foncé) correspondent à  $n_g$  et les autres, plus claires (vert, olive) à  $n_m$  et  $n_p$ . Quant aux indices de réfraction, il est pratiquement impossible de les déterminer par immersion dans des liqueurs d'indice connu, car l'absorbance de la plupart des cristaux est trop puissante. Des essais de mesure directe ont cependant réussi pour quelques cristaux aux marges translucides. Les déterminations ont été effectuées en utilisant la lumière filtrée (jaune), destinée à diminuer la dispersion. Pour la longueur d'onde du sodium ( $\lambda = 598 \text{ nm}$ ), les valeurs obtenues à  $22^\circ\text{C}$ , en immersion dans des liqueurs d'indice connu et par comparaison avec des verres Sovirel sont les suivantes:

- $n_g = 2,03(2)$  et  $n_p$  ( $n_m$ ) =  $1,90(2)$  pour la ludwigite d'Ocna de Fier (échantillon 1168);
- $n_g = 2,01(2)$  et  $n_p$  ( $n_m$ ) =  $1,86(1)$  pour la ludwigite de Pietroasa (échantillon 1027);
- $n_g = 2,08(2)$  et  $n_p$  ( $n_m$ ) =  $1,89(3)$  pour la ludwigite de Cacova Ierii (échantillon 1431);
- $n_g = 2,03(3)$  et  $n_p$  ( $n_m$ ) =  $1,88(2)$  pour la ludwigite de Masca-Baisoara (échantillon 1452).
- $n_g = 2,02(3)$  et  $n_p$  ( $n_m$ ) =  $1,88(2)$  pour la ludwigite de Pietroasa (échantillon 1850).

Ainsi que Capdecomme (1946) l'a prouvé en étudiant des sections orientées, dans la ludwigite les pouvoirs réflecteurs  $R_a$  et  $R_b$  sont égaux pour un allongement toujours positif ( $R_c = R_g$ ); on peut donc considérer que  $n_p = n_m$  pour les deux déterminations. Il faut remarquer que les valeurs qu'on a obtenues sont en accord avec celles rapportées par Palache *et al.* (1951) pour une ludwigite d'Ocna de Fier ( $n_g = 2,02(2)$  et  $n_p = n_m = 1,85(1)$ ), mais supérieures à celles rapportées par Schaller et Vlisidis (1961) pour une ludwigite alumineuse de Crestmore ( $n_g = 1,886$  et  $n_p = n_m = 1,791$ ). Les valeurs  $n_g$  et  $n_p$  obtenues par immersion pour les cinq échantillons sont assez proches de certaines valeurs obtenues par le calcul à partir des pouvoirs réflecteurs (tableau 6).

Les caractères optiques en lumière réfléchie des ludwigites analysées sont "classiques". En lumière polarisée non analysée, dans l'air, leur couleur est gris foncé à bleu gris foncé par comparaison avec la magnétite, qui les accompagne fréquemment et est plus réfléchissante (aperçue comme gris pâle jusqu'à blanc grisâtre). Entre polariseurs croisés, les cristaux en coupe sub-longitudinale montrent une anisotropie très nette.

Table 6. Optical parameters of selected samples of ludwigite from Romania

## 1. Sample 1430 Cacova Ierii

| wavelength                       |                   | 488      | 553      | 590      | 650      | mean         |
|----------------------------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|--------------|
| acceleration voltage             |                   | 742      | 767      | 777      | 700      |              |
| reflectance                      | $R_{\min}$        | 8.79(7)  | 9.18(7)  | 8.62(4)  | 7.13(7)  | 8.43         |
|                                  | $R_{\max}$        | 12.96(8) | 13.86(5) | 13.76(6) | 11.34(7) | 12.98        |
|                                  | $R_{\text{mean}}$ | 10.88    | 11.52    | 11.19    | 9.23     | <b>10.71</b> |
| $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$ |                   | 4.17     | 4.68     | 5.14     | 4.21     | 4.55         |
| bireflectance ( $\Delta R$ %)    |                   | 38.35    | 40.63    | 45.93    | 45.59    | <b>42.50</b> |
| indices of refraction            | $n_{\max}$        | 2.02     | 1.99     | 2.03     | 2.20     | 2.06         |
|                                  | $n_{\min}$        | 1.77     | 1.73     | 1.74     | 1.84     | 1.77         |
|                                  | $n_{\text{mean}}$ | 1.90     | 1.86     | 1.89     | 2.02     | <b>1.92</b>  |

## 2. Sample 1434 Cacova Ierii

| wavelength                       |                   | 488       | 553      | 590       | 650       | mean         |
|----------------------------------|-------------------|-----------|----------|-----------|-----------|--------------|
| acceleration voltage             |                   | 802       | 816      | 830       | 737       |              |
| reflectance                      | $R_{\min}$        | 11.71(10) | 10.99(8) | 10.72(13) | 10.43(8)  | 10.96        |
|                                  | $R_{\max}$        | 14.15(13) | 13.76(7) | 13.39(13) | 13.01(14) | 13.58        |
|                                  | $R_{\text{mean}}$ | 12.93     | 12.38    | 12.05     | 11.72     | <b>12.27</b> |
| $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$ |                   | 2.44      | 2.77     | 2.67      | 2.58      | 2.62         |
| bireflectance ( $\Delta R$ %)    |                   | 18.87     | 22.37    | 22.16     | 22.01     | <b>21.35</b> |
| indices of refraction            | $n_{\max}$        | 1.83      | 1.86     | 1.88      | 1.90      | 1.87         |
|                                  | $n_{\min}$        | 1.72      | 1.74     | 1.75      | 1.77      | 1.75         |
|                                  | $n_{\text{mean}}$ | 1.77      | 1.80     | 1.82      | 1.84      | <b>1.81</b>  |

## 3. Sample 1487 Masca-Baisoara

| wavelength                       |                   | 488       | 553       | 590       | 650       | mean         |
|----------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| acceleration voltage             |                   | 732       | 749       | 749       | 665       |              |
| reflectance                      | $R_{\min}$        | 11.71(11) | 10.70(11) | 10.55(11) | 9.98(5)   | 10.74        |
|                                  | $R_{\max}$        | 14.16(10) | 13.49(13) | 13.38(15) | 12.82(11) | 13.46        |
|                                  | $R_{\text{mean}}$ | 12.94     | 12.10     | 11.97     | 11.40     | <b>12.10</b> |
| $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$ |                   | 2.45      | 2.79      | 2.83      | 2.84      | 2.73         |
| bireflectance ( $\Delta R$ %)    |                   | 18.93     | 23.06     | 23.64     | 24.91     | <b>22.64</b> |
| indices of refraction            | $n_{\max}$        | 1.83      | 1.88      | 1.89      | 1.93      | 1.88         |
|                                  | $n_{\min}$        | 1.72      | 1.75      | 1.75      | 1.77      | 1.75         |
|                                  | $n_{\text{mean}}$ | 1.78      | 1.82      | 1.82      | 1.85      | <b>1.82</b>  |

## 4. Sample 1027 Pietroasa (Dealul Gruiului)

| wavelength                       |                   | 488      | 553     | 590      | 650     | mean         |
|----------------------------------|-------------------|----------|---------|----------|---------|--------------|
| acceleration voltage             |                   | 767      | 767     | 777      | 676     |              |
| reflectance                      | $R_{\min}$        | 9.11(10) | 7.78(6) | 9.11(7)  | 7.42(4) | 8.36         |
|                                  | $R_{\max}$        | 10.78(9) | 9.60(5) | 10.57(8) | 9.27(8) | 10.06        |
|                                  | $R_{\text{mean}}$ | 9.95     | 8.69    | 9.84     | 8.35    | <b>9.21</b>  |
| $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$ |                   | 1.67     | 1.82    | 1.46     | 1.85    | 1.70         |
| bireflectance ( $\Delta R$ %)    |                   | 16.78    | 20.94   | 14.84    | 22.16   | <b>18.46</b> |
| indices of refraction            | $n_{\max}$        | 1.99     | 2.12    | 1.99     | 2.16    | 2.07         |
|                                  | $n_{\min}$        | 1.88     | 1.95    | 1.89     | 1.98    | 1.93         |
|                                  | $n_{\text{mean}}$ | 1.94     | 2.04    | 1.94     | 2.07    | <b>2.00</b>  |

Table 6. (continued)

## 5. Sample 1422 Baita Bihor (Antoniou)

| wavelength                       |                   | 488     | 553     | 590     | 650      | mean         |
|----------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|----------|--------------|
| acceleration voltage             |                   | 867     | 881     | 893     | 802      |              |
| reflectance                      | $R_{\min}$        | 8.25(5) | 7.81(5) | 8.16(8) | 7.22(8)  | 7.86         |
|                                  | $R_{\max}$        | 9.51(8) | 9.31(5) | 9.48(7) | 9.04(10) | 9.34         |
|                                  | $R_{\text{mean}}$ | 8.88    | 8.56    | 8.82    | 8.13     | <b>8.60</b>  |
| $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$ |                   | 1.26    | 1.50    | 1.32    | 1.82     | 1.48         |
| bireflectance ( $\Delta R$ %)    |                   | 14.19   | 17.52   | 14.97   | 22.39    | <b>17.27</b> |
| indices of refraction            | $n_{\max}$        | 2.07    | 2.11    | 2.08    | 2.19     | 2.11         |
|                                  | $n_{\min}$        | 1.96    | 1.98    | 1.96    | 2.00     | 1.98         |
|                                  | $n_{\text{mean}}$ | 2.02    | 2.05    | 2.02    | 2.09     | <b>2.05</b>  |

## 6. Sample 1167 Ocna de Fier (Iuliana)

| wavelength                       |                   | 488       | 553       | 590       | 650       | mean         |
|----------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| acceleration voltage             |                   | 791       | 795       | 802       | 756       |              |
| reflectance                      | $R_{\min}$        | 11.32(12) | 10.56(9)  | 9.83(11)  | 9.35(12)  | 10.27        |
|                                  | $R_{\max}$        | 14.96(13) | 13.79(12) | 13.12(11) | 13.01(10) | 13.72        |
|                                  | $R_{\text{mean}}$ | 13.14     | 12.18     | 11.47     | 11.18     | <b>11.99</b> |
| $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$ |                   | 3.64      | 3.23      | 3.29      | 3.66      | 3.46         |
| bireflectance ( $\Delta R$ %)    |                   | 27.70     | 26.52     | 28.68     | 32.74     | <b>28.86</b> |
| indices of refraction            | $n_{\max}$        | 1.85      | 1.89      | 1.94      | 1.97      | 1.91         |
|                                  | $n_{\min}$        | 1.70      | 1.74      | 1.76      | 1.77      | 1.74         |
|                                  | $n_{\text{mean}}$ | 1.78      | 1.82      | 1.85      | 1.87      | <b>1.83</b>  |

## 7. Sample 1168 Ocna de Fier (Iuliana)

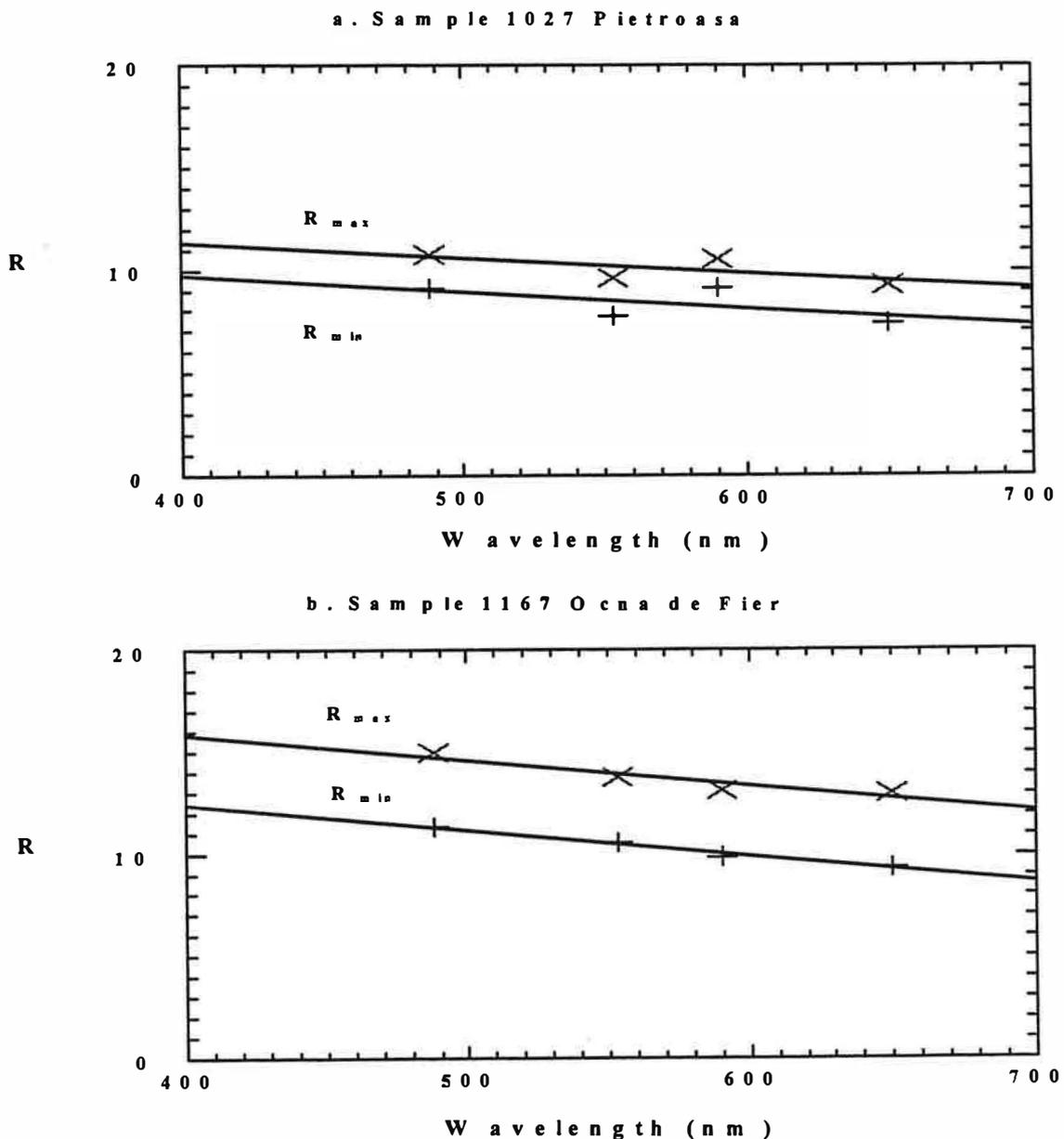
| wavelength                       |                   | 488       | 553       | 590       | 650      | mean         |
|----------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|----------|--------------|
| acceleration voltage             |                   | 823       | 823       | 823       | 735      |              |
| reflectance                      | $R_{\min}$        | 10.85(10) | 9.08(10)  | 8.88(11)  | 8.20(11) | 9.25         |
|                                  | $R_{\max}$        | 12.78(9)  | 11.36(11) | 11.89(11) | 10.98(9) | 11.75        |
|                                  | $R_{\text{mean}}$ | 11.82     | 10.22     | 10.39     | 9.59     | <b>10.50</b> |
| $\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$ |                   | 1.93      | 2.28      | 3.01      | 2.78     | 2.50         |
| bireflectance ( $\Delta R$ %)    |                   | 16.33     | 22.31     | 28.97     | 28.99    | <b>24.15</b> |
| indices of refraction            | $n_{\max}$        | 1.87      | 1.99      | 2.01      | 2.07     | 1.99         |
|                                  | $n_{\min}$        | 1.78      | 1.84      | 1.82      | 1.86     | 1.83         |
|                                  | $n_{\text{mean}}$ | 1.83      | 1.92      | 1.92      | 1.97     | <b>1.91</b>  |

Les teintes de polarisation sont bien affirmées, visibles surtout au voisinage de l'inclinaison à 45° par rapport à la position d'extinction; elles varient du gris bleu et gris sombre à brunâtre. On n'observe ni réflexions internes, ni macles.

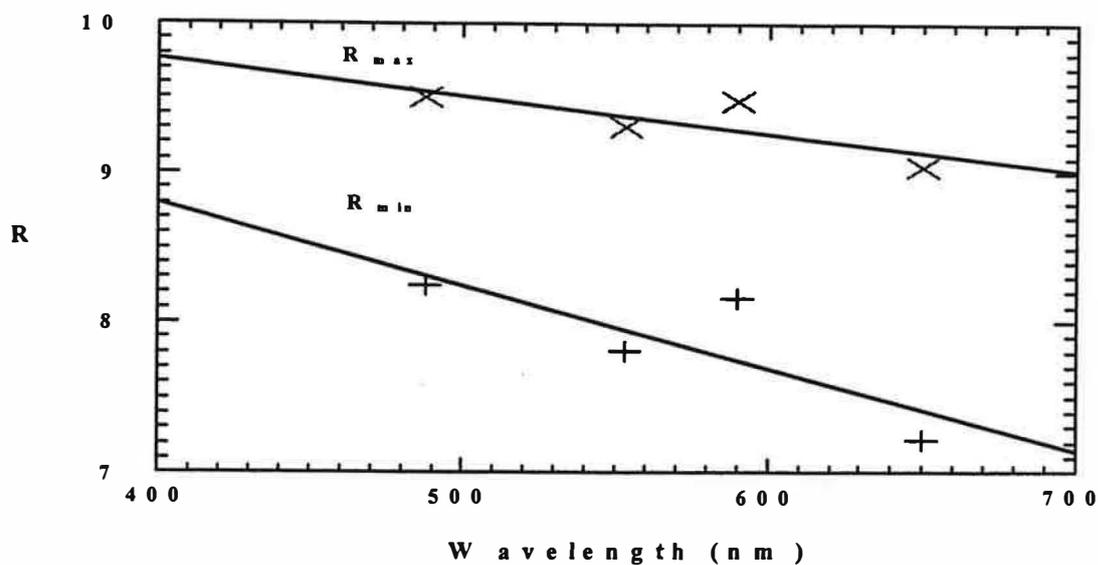
A défaut de sections polies orientées, des mesures des pouvoirs réflecteurs ont été effectuées dans l'air sur divers grains en provenance d'Ocna de Fier, Pietroasa, Baita Bihor, Masca-Baisoara et Cacova Ierii en utilisant un étalon de SiC. Les déterminations ont été faites pour quatre longueurs d'onde (488, 553, 590 et 650 nm), sur les sections les plus fortement anisotropes observées à

l'échelle de l'échantillon, en utilisant un microphotomètre de type OPTON, équipé avec un photomultiplicateur HTV et un convertisseur analogue numérique MSP-21. Ce type d'appareil utilise un illuminateur à prisme de type WFG (pouvoir 25 W pour une tension de 6 V) et fournit une lumière polarisée rectiligne, sous incidence normale. L'objectif utilisé a une pouvoir grossissant de 50X pour une ouverture de 0,8. Les aires mesurées ont été délimitées à l'aide d'un diaphragme circulaire d'environ 60  $\mu\text{m}$ , à une ouverture de l'illuminateur de 0,5. Les résultats sont présentés dans le tableau 6 et les figures 7a - 7e montrent les variations de  $R_{\text{max}}$  et  $R_{\text{min}}$  mesurées pour des échantillons représentatifs de chaque occurrence le long du spectre visible. Chaque résultat représente la moyenne de 1000 mesures.

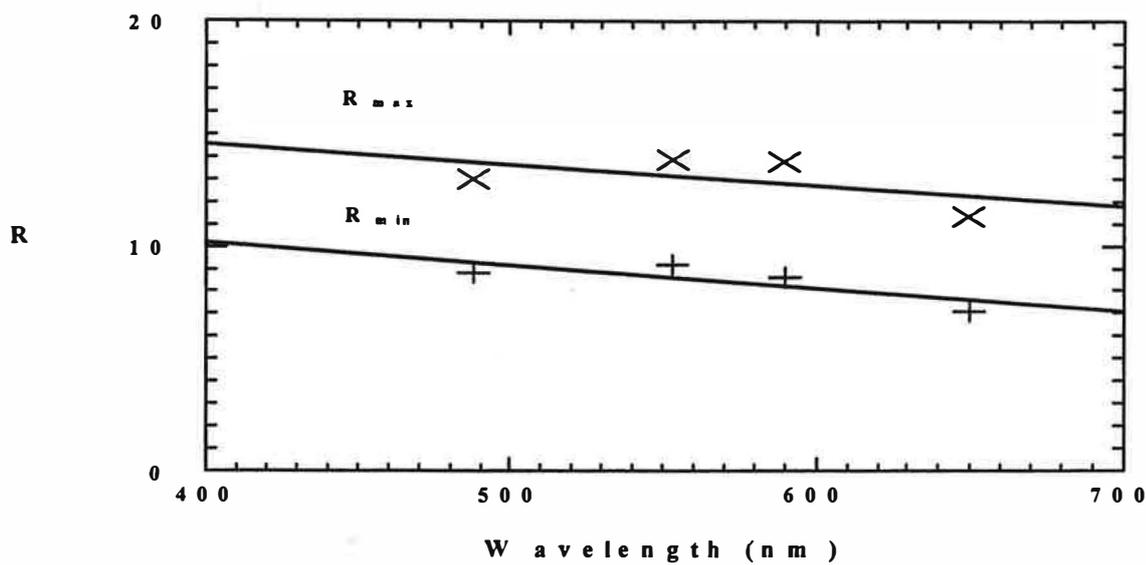
**Figure 7. Reflectance curves of selected ludwigite samples from Pietroasa (a), Ocna de Fier (b), Baita Bihor (c), Cacova Ierii (d) and Masca-Baisoara (e).**



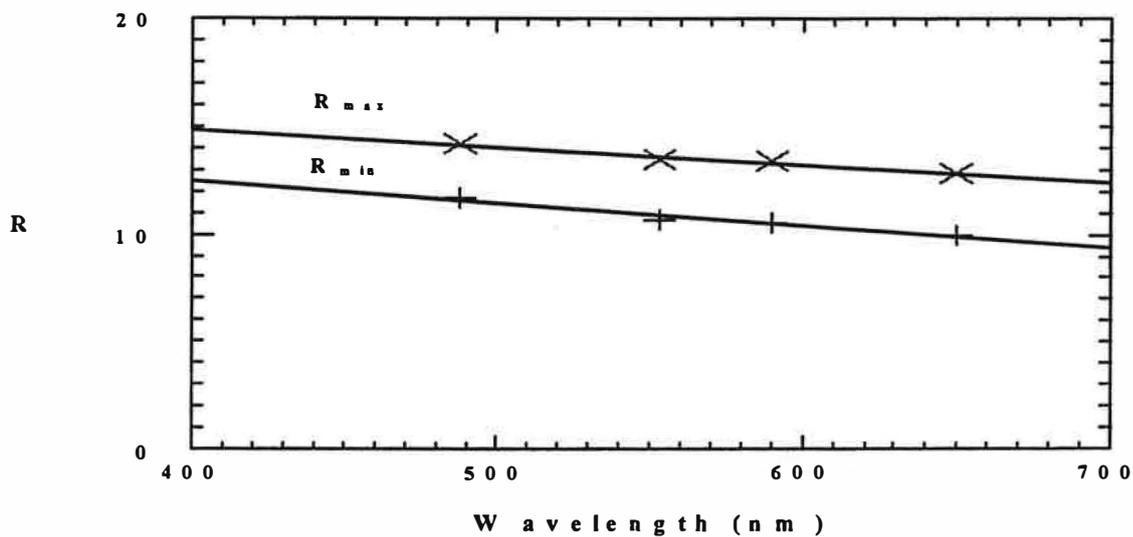
c. Sample 1422 Baita Bihor



d. Sample 1430 Cacova Ierii



e. Sample 1487 Masca-Baisoara



Notons que les résultats obtenus sont dépendants du choix de la section d'anisotropie maximale, ce qui comporte le risque d'erreur. Ceci peut expliquer le comportement bizarre de l'échantillon en provenance de Baita Bihor (figure 7c), pour lequel la différence ( $R_{\max} - R_{\min}$ ) augmente avec la longueur d'onde de la radiation incidente. Il faut noter que les valeurs du pouvoir réflecteur qu'on a obtenues sont généralement supérieures aux valeurs moyennes données par Strona (1964) ou par Uytendogaardt et Burke (1971) pour la ludwigite, c'est-à-dire  $R = 9,4 \%$  et  $R = 8 - 10 \%$  respectivement, mais assez proches de celles mesurées par Leonard *et al.* (1962) pour une ludwigite de Gorman (Californie):  $R = 9,5 - 11,4 \%$ . Les différences constatées ne doivent pas nous surprendre, compte tenu que les valeurs de réflectance publiées par ces auteurs ne sont assorties d'aucune indication sur l'orientation des sections cristallines mesurées sur ce minéral pourtant assez anisotrope. On remarque aussi que, dans tous les échantillons analysés,  $R_{\max}$  et  $R_{\min}$  diminuent régulièrement de 400 à 700 nm, de sorte que la birélectance  $R_{\max} - R_{\min}$  reste pratiquement constante. Les valeurs de la birélectance pour  $R_{\max}$  et  $R_{\min}$ , calculées comme rapports  $\Delta R_r \% = 100 \cdot (R_{\max} - R_{\min})/R_{\text{moyen}}$ , à partir des données sur le spectre complet, pour le grain le plus birélectant, sont également reportées dans le tableau 6. La comparaison entre les mesures faites sur divers grains semble montrer que, pour la ludwigite, le pouvoir réflecteur  $R_a$  ( $R_b$ ) est inférieur au pouvoir réflecteur  $R_c$ , ce qui confirme le signe optique positif établi par Capdecorme (1946) ou Palache *et al.* (1951) pour ce minéral.

Etant donné l'absorbance assez forte du minéral et les valeurs élevées de ses indices de réfraction, qui sont toujours supérieurs à l'indice du tétraiodoéthylène ( $n = 1,81$ ), les indices  $n_{\max}$  et  $n_{\min}$ , correspondants aux valeurs  $R_{\min}$  et  $R_{\max}$  mesurées, peuvent être également déterminés par calcul. En effet, le caractère souvent translucide du minéral indique que l'absorption peut être négligée, en conséquence l'hypothèse d'un coefficient d'absorption pratiquement nul ( $k \cong 0$ ) introduit des erreurs modiques. On peut donc utiliser sans problèmes majeurs l'équation de Fresnel dans sa forme particulière:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \text{ où } R \text{ représente le pouvoir réflecteur et } n \text{ l'indice de réfraction, d'où l'on tire:}$$

$$n = \frac{1 + R \pm 2\sqrt{R}}{1 - R}$$

Les valeurs de  $n$  ainsi trouvées sont données dans le tableau 6, en fonction de la longueur d'onde. En moyennant les valeurs  $n_{\max}$  et  $n_{\min}$  obtenues pour chaque échantillon aux différentes longueurs d'onde on doit obtenir des valeurs assez proches pour  $n_g$  et  $n_p$  mesurés en lumière

naturelle. Les valeurs moyennes obtenues par calcul, en partant de la relation de Gladstone et Dale (1864) sont données dans le tableau 7 et montrent parfois un écart significatif par rapport aux valeurs déduites des pouvoirs réflecteurs. L'explication de ce comportement est facile à donner, compte tenu que les résultats de tableau 6 n'ont pas pris en considération l'absorbance du minéral et, de plus, sont basées sur les pouvoirs réflecteurs des sections d'orientation incertaine. Notons que les valeurs des indices moyens de réfraction du tableau 7, ainsi que les densités Gladstone-Dale obtenues par calcul, ont été déterminées en partant des compositions chimiques des tableaux 10 (de préférence) ou 12 et des énergies de réfraction spécifiques proposées par Mandarino (1976), à l'exception de la valeur corrigée pour  $K_{B_2O_3}$  (chapitre 4.1.6). En ce qui concerne les valeurs des indices moyens de réfraction utilisées comme base de départ dans le calcul des densités, on a tenu compte du comportement optique presque uniaxe de la ludwigite, qui a des valeurs  $n_m$  et  $n_p$  extrêmement proches. L'indice moyen de réfraction qu'on a utilisé dans le calcul a été donc obtenu selon la relation  $\bar{n} = (2n_p + n_g)/3$ .

Les valeurs de densité obtenues en appliquant la relation de Gladstone et Dale sont généralement en très bon accord avec les densités calculées en partant de la composition chimique et des paramètres de maille (tableau 19) pour un nombre d'unités formulaires  $Z = 4$  (Takeuchi *et al.*, 1950). Toutes les valeurs calculées sont également en bon accord avec les densités mesurées. Pour les mêmes échantillons dont les indices de réfraction ont été donnés plus haut les densités mesurées sont:

$D_m = 3,80(3)$  pour l'échantillon 1168 provenant d'Ocna de Fier;

$D_m = 3,75(2)$  pour l'échantillon 1027 provenant de Pietroasa;

$D_m = 3,85(3)$  pour l'échantillon 1431 provenant de Cacova Ierii;

$D_m = 3,78(3)$  pour l'échantillon 1452 provenant de Masca-Baisoara;

$D_m = 3,77(5)$  pour l'échantillon 1850 provenant de Baita Bihor.

Celles-ci ont été obtenues par deux méthodes: pesées dans l'air puis à l'immersion dans l'eau distillée de petits grains de minéral préalablement lavés avec  $HNO_3$  puis séchés d'une part; équilibre à l'immersion des poudres dans des solutions aqueuses de liqueur de Clérici d'autre part. La différence entre les deux types de mesures étant de  $\pm 0,02$ , les valeurs qu'on a présentées plus haut représentent la moyenne des toutes les déterminations effectuées par échantillon. On doit aussi noter que les valeurs de densité calculées affichées dans le tableau 7, ainsi que les valeurs mesurées, sont de même ordre de grandeur que celles répertoriées par Aleksandrov (1968) pour les ludwigites non-alumineuses ( $a < 10\%$ ) de ferruginité réduite ( $f < 25\%$ ):  $D = 3,74 - 3,86 \text{ g/cm}^3$ .

Table 7. Physical parameters of selected ludwigite samples from Romanian occurrences

| Sample  | Molecular mass | Cell volume | $D_{\text{calc}}$ | $K_c$    | $D'_{\text{calc}}^{(1)}$ | $\bar{n}_{\text{calc}}^{(2)}$ | $K_p^{(3)}$ | Compatibility<br>$1-(K_p/K_c)$ |
|---------|----------------|-------------|-------------------|----------|--------------------------|-------------------------------|-------------|--------------------------------|
| 1167 OF | 197.832        | 345.537     | 3.801             | 0.251825 | 3.746                    | 1.957                         | 0.248180    | 0.0145                         |
| 1168 OF | 198.607        | 347.078     | 3.780             | 0.250576 | 3.765                    | 1.947                         | 0.249471    | 0.0044*                        |
| 1415 OF | 199.393        | 346.670     | 3.819             | 0.248724 | 3.793                    | 1.950                         | 0.247011    | 0.0069                         |
| 1417 OF | 197.672        | 346.448     | 3.789             | 0.251053 | 3.758                    | 1.951                         | 0.248966    | 0.0083                         |
| 1418 OF | 197.924        | 345.780     | 3.789             | 0.250487 | 3.766                    | 1.949                         | 0.248966    | 0.0061                         |
| 1439 OF | 200.534        | 346.664     | 3.841             | 0.249876 | 3.775                    | 1.960                         | 0.245596    | 0.0171                         |
| 1798 OF | 198.530        | 346.188     | 3.808             | 0.249937 | 3.774                    | 1.952                         | 0.247724    | 0.0089                         |
| 1799 OF | 199.209        | 346.927     | 3.813             | 0.251265 | 3.754                    | 1.958                         | 0.247399    | 0.0166                         |
| 1866 OF | 197.942        | 346.281     | 3.796             | 0.249206 | 3.785                    | 1.946                         | 0.248507    | 0.0028                         |
| 1867 OF | 198.795        | 346.345     | 3.811             | 0.247412 | 3.813                    | 1.943                         | 0.247529    | -0.0005                        |
| 2218 OF | 200.478        | 346.435     | 3.842             | 0.251504 | 3.751                    | 1.966                         | 0.245532    | 0.0237                         |
| 134 P   | 193.082        | 344.426     | 3.722             | 0.243526 | 3.737                    | 1.906                         | 0.244492    | 0.0040                         |
| 181 P   | 187.212        | 346.055     | 3.592             | 0.243183 | 3.742                    | 1.874                         | 0.253341    | 0.0418                         |
| 1027 P  | 195.887        | 346.098     | 3.758             | 0.243914 | 3.731                    | 1.917                         | 0.242150    | 0.0072*                        |
| 1865 P  | 195.090        | 343.277     | 3.774             | 0.242556 | 3.752                    | 1.915                         | 0.241123    | 0.0059                         |
| 2209 P  | 186.534        | 346.175     | 3.578             | 0.240684 | 3.781                    | 1.861                         | 0.254332    | -0.0567                        |
| 2210 P  | 187.660        | 345.718     | 3.604             | 0.242649 | 3.750                    | 1.875                         | 0.252497    | -0.0406                        |
| 998 CI  | 200.061        | 347.932     | 3.818             | 0.249810 | 3.816                    | 1.954                         | 0.249694    | 0.0005                         |
| 1058 CI | 199.559        | 346.906     | 3.820             | 0.248453 | 3.837                    | 1.949                         | 0.249564    | 0.0045                         |
| 1431 CI | 198.802        | 344.169     | 3.835             | 0.249978 | 3.814                    | 1.959                         | 0.248588    | 0.0056*                        |
| 1477 CI | 198.509        | 347.207     | 3.796             | 0.249318 | 3.824                    | 1.946                         | 0.251142    | -0.0073                        |
| 1895 CI | 207.644        | 345.792     | 3.987             | 0.246932 | 3.861                    | 1.985                         | 0.239110    | 0.0317                         |
| 2194 CI | 200.707        | 345.222     | 3.860             | 0.250461 | 3.806                    | 1.967                         | 0.246978    | 0.0139                         |
| 2196 CI | 198.455        | 346.507     | 3.803             | 0.251937 | 3.784                    | 1.958                         | 0.250679    | 0.0050                         |
| 2198 CI | 201.777        | 345.451     | 3.878             | 0.250602 | 3.804                    | 1.972                         | 0.245831    | 0.0190                         |
| 2222 CI | 200.012        | 346.924     | 3.828             | 0.250673 | 3.803                    | 1.960                         | 0.249042    | 0.0065                         |
| 969 MB  | 197.836        | 346.591     | 3.790             | 0.250249 | 3.716                    | 1.948                         | 0.245383    | 0.0194                         |
| 1305 MB | 203.198        | 345.761     | 3.902             | 0.249403 | 3.729                    | 1.973                         | 0.238339    | 0.0444                         |
| 1438 MB | 203.731        | 346.739     | 3.901             | 0.249137 | 3.733                    | 1.972                         | 0.238400    | 0.0431                         |
| 1452 MB | 195.287        | 345.827     | 3.750             | 0.246414 | 3.774                    | 1.924                         | 0.248000    | -0.0064*                       |
| 1487 MB | 195.394        | 346.053     | 3.749             | 0.247572 | 3.756                    | 1.928                         | 0.248066    | -0.0020                        |
| 1562 MB | 195.644        | 345.111     | 3.764             | 0.247109 | 3.763                    | 1.930                         | 0.247078    | 0.0013                         |
| 1898 MB | 200.845        | 346.264     | 3.851             | 0.248302 | 3.746                    | 1.956                         | 0.241496    | 0.0274                         |
| 2203 MB | 193.727        | 347.534     | 3.701             | 0.245782 | 3.784                    | 1.910                         | 0.251283    | 0.0224                         |
| 1850 BB | 201.153        | 347.072     | 3.848             | 0.250652 | 3.698                    | 1.965                         | 0.240904    | 0.0389*                        |
| 2103 BB | 196.794        | 346.867     | 3.767             | 0.248866 | 3.725                    | 1.937                         | 0.246084    | 0.0112                         |

\* - samples used for the measurements of the refraction indices.

(1) - calculated according to Gladstone-Dale law, by using the mean refraction index ( $\bar{n} = 1.943$  for the ludwigite at Ocna de Fier,  $\bar{n} = 1.910$  for the ludwigite at Pietroasa,  $\bar{n} = 1.953$  for the ludwigite at Cacova Ierii,  $\bar{n} = 1.930$  for the ludwigite at Masca-Baisoara and  $\bar{n} = 1.927$  for the ludwigite at Baita Bihor) and the chemical refractive energy.

(2) - calculated as  $\bar{n}_{\text{calc}} = D_{\text{calc}} \cdot K_c + 1$ , according to the Gladstone-Dale equation.

(3) - calculated as  $K_p = (\bar{n} - 1)/D_{\text{calc}}$ .

La compatibilité entre les indices de réfraction, la densité mesurée et la composition chimique, calculée selon la loi Gladstone et Dale, exprimée par Mandarino (1979):

$$1 - K_p / K_c = 0,0016 - 0,0193,$$

est "supérieure" ( $|1 - K_p / K_c| \leq 0,02$ ) pour les cinq échantillons choisis comme représentatifs pour les occurrences analysées. Si on prend en considération les densités calculées, cette compatibilité est supérieure (26 sur 36 compatibilités calculées) ou excellente ( $|1 - K_p / K_c| \in (0,020-0,039]$ ) pour la plupart des échantillons dont les paramètres sont donnés dans le tableau 7.

#### 4.2.8. Propriétés magnétiques

Bien que, à notre connaissance, aucune étude systématique des propriétés magnétiques de la ludwigite n'ait été entreprise jusqu'à présent, le comportement magnétique du minéral a été remarqué. Tilley (1951) a observé que "le minéral est magnétique" et quelque temps plus tard, Vlisidis et Schaller (1974) notaient l'attraction exercée par un aimant de type alnico sur la poudre du minéral. Cette attraction a été signalée également par Leonard *et al.* (1962) qui ont remarqué qu'elle augmente vers les termes dont les teneurs en vonsénite sont plus élevées.

Avant de commencer une étude sur les propriétés magnétiques de la ludwigite, quelques considérations théoriques s'imposent. Une vue sur la structure du minéral (chapitre 4.2.2) montre que dans la ludwigite la séquence des sites octaédriques peut se décrire par -  $Me^{2+}$  -  $Me^{3+}$  -  $Me^{2+}$  -  $Me^{3+}$ -, où les distances courtes  $Fe^{2+}$  -  $Fe^{3+}$  favorisent des sauts d'électrons entre les orbitales "d" des atomes de Fe voisins, ayant comme conséquence l'apparition d'un état théorique intermédiaire de la valence du fer, c'est-à-dire  $Fe^{2,5+}$ , dans un complexe dinucléaire  $Fe_2-Fe_4$  décelable dans les spectres Mössbauer (Swinnea et Steinfink, 1983). Le couplage des spins  $Me^{2+}$  (ici  $Fe^{2+}$ ) et  $Me^{3+}$  (ici  $Fe^{3+}$ ), et par conséquent des moments magnétiques, doit en principe conduire à un effet ferromagnétique assez net, soumis à une anisotropie magnétique produite par la disposition spatiale différente des spins électroniques le long des différents axes cristallographiques (en principe  $\parallel c$  et  $\perp c$ ). Les poudres de ludwigite ont un comportement plutôt superparamagnétique, le ferromagnétisme n'étant pas évident à détecter par la spectrométrie Mössbauer. En fait, ainsi que les études par spectrométrie Mössbauer (Yermakov *et al.*, 1969; Malysheva *et al.*, 1971; Swinnea et Steinfink, 1983; Kan *et al.*, 1984), l'ont prouvé, les ludwigites analysées présentent à la température ambiante un "reliquat" important d'ions paramagnétiques, traduit par un doublet quadripolaire net (*vide infra*, 4.2.9). Cet effet ne fait que confirmer la variabilité spatiale des couplages des spins, mais n'apporte pas des

modifications importantes à un comportement globalement ferromagnétique des poudres de ludwigite.

Du point de vue théorique, on doit s'attendre normalement à des variations de susceptibilité magnétique dans la série ludwigite - vonsénite. En principe, les valeurs des moments magnétiques effectifs  $\mu = 2,83 \sqrt{C}$  de Fe et de Mg déduites des constantes de Curie (C) doivent augmenter de la ludwigite vers la vonsénite. On peut estimer par conséquent qu'une ludwigite plus ferreuse aura des valeurs de susceptibilité magnétique plus élevées qu'une ludwigite magnésienne.

La susceptibilité magnétique approximative des échantillons purifiés par nous, évaluée d'après le comportement des poudres à ludwigite prédominante dans un séparateur électromagnétique de type Franz isodynamique, se situe au-dessus de  $6000 \cdot 10^6$  u.e.m. C.G.S..

Devant l'impossibilité d'effectuer une étude thermomagnétique, nous avons mesuré les susceptibilités magnétiques de trois échantillons à température ambiante, à l'aide d'un montage en pont "ac" de type KLY/2, identique à celui décrit et utilisé par Hrouda (1982) pour les mesures d'anisotropie de susceptibilité magnétique. Le choix d'un tel montage a été influencé par l'hypothèse d'origine théorique de l'existence de l'anisotropie magnétique, avancée plus haut. Par ailleurs, les études antérieures (Uyeda *et al.*, 1963) ont prouvé l'existence, dans le cas de la ludwigite, d'un très puissant effet d'anisotropie magnétique de forme, augmenté par la présence et la disposition préférentielle dans la masse de ludwigite d'un spinelle de type magnétite. Des essais parallèles de mesure de susceptibilité sur des échantillons polycristalins en poudre, au moyen d'une balance de translation, ont échoué à cause du dépassement de la limite de mesure de l'appareillage utilisé. Il semble que pour tous les échantillons dont on dispose une impureté ferromagnétique (probablement la magnétite dans une proportion qui dépasse la proportion de 20 %) perturbe les mesures de susceptibilité.

Les échantillons étudiés proviennent de Cacova Ierii (l'échantillon 1300), de Masca-Baisoara (échantillon 1562) et d'Ocna de Fier (échantillon 1418). Les mesures ont été effectuées sur des cubes d'arête standard, égale à 2 centimètres, débitées dans des masses de ludwigite presque monominérales, dont la taille des cristaux a permis antérieurement les meilleurs tris à la pince. Malgré cela, nous avons réussi à déterminer avec précision que les valeurs de susceptibilité magnétique de l'échantillon en provenance d'Ocna de Fier. Toutes les autres valeurs dépassent la capacité de mesure de l'appareillage utilisé, ce qui prouve un ferromagnétisme extrêmement fort, induit, selon toute probabilité, par la présence importante d'impuretés de magnétite.

Les mesures d'anisotropie de susceptibilité magnétique peuvent être quantifiées par le tenseur de deuxième ordre  $k_{ij}$ , qui peut être imaginé comme une combinaison entre les effets

magnétiques propres au minéral et les effets "parasites" induits par la présence des phases magnétiques de symétrie élevée, comme les spinelles. Les trois composantes principales de ce tenseur sont orientées selon un système d'axes ternaire et caractérisées par les valeurs de susceptibilité  $k_1$  (maximale),  $k_2$  (intermédiaire) et  $k_3$  (minimale). Pour l'échantillon 1418, les valeurs obtenues sont:

$k_1 = 12511,76 \cdot 10^6$  u.e.m.,  $k_2 = 11727,85 \cdot 10^6$  u.e.m. et  $k_3 = 9060,39 \cdot 10^6$  u.e.m., conduisant à une susceptibilité moyenne de  $11100 \cdot 10^6$  u.e.m.. Cette valeur est inférieure à celles mesurées par Lisitsin *et al.* (1985 a) sur quelques échantillons de ludwigite de Tazhnoe, en Yakoutie ( $\chi = 45700 - 56600 \cdot 10^6$  u.e.m.), ce qui signifie que notre échantillon est soit plus magnésien, soit plus pauvre en inclusions de type spinelle. La valeur de susceptibilité qu'on a obtenue confirme le ferromagnétisme supposé, du moment qu'elle est supérieure, par exemple, aux susceptibilités enregistrées pour la pyrrhotite ( $\chi = 1500 - 6100 \cdot 10^6$  u.e.m.).

L'anisotropie de susceptibilité magnétique résultante est caractérisée par les facteurs suivants:

$P = k_1 / k_3 = 1,381$ ;  $L = k_1 / k_2 = 1,067$  et  $F = k_2 / k_3 = 1,294$  (avec les notations d'Uyeda *et al.*, 1963). Il résulte un effet d'anisotropie de forme assez fort, caractérisé par un ellipsoïde aplati dont les axes P, L et F le rend clairement "oblate" (avec l'axe moyen orienté le long de l'axe qu'on prend usuellement comme X), à l'encontre de celui "prolate" (avec l'axe moyen orienté le long de l'axe qu'on prend usuellement comme Y) trouvé par Uyeda *et al.* (1963) pour un échantillon de ludwigite provenant de Suan (Corée).

La valeur maximale de susceptibilité a été enregistrée selon une direction concordante avec l'orientation dominante des cristaux de ludwigite. Cette tendance, qui a été également observée par Uyeda *et al.* (1963), peut être corrélée avec la disposition préférentielle des inclusions de magnétite le long des axes c de ces cristaux, mais prouve aussi une anisotropie réelle de susceptibilité magnétique, expliquant l'orientation des aiguilles de ludwigite dans un champ magnétique.

#### 4.2.9. Etude par spectrométrie Mössbauer

Le spectre Mössbauer des minéraux de la série ludwigite - vonsénite proches du pôle vonsénite, ainsi que le spectre de l'ilvaïte, présentent la particularité d'un doublet quadripolaire dont l'écart est quasi nul, prouvant le transfert de charge entre les ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  voisins, et, par suite, à la présence d'un état théorique intermédiaire de l'oxydation du fer, à noter  $Fe^{2,5+}$  (Swinnea et Steinfink, 1983). Aleksandrov *et al.* (1967), Yermakov *et al.* (1969), Malysheva *et al.* (1971), Kurash *et al.* (1972), Swinnea et Steinfink (1983), Kan *et al.* (1984) ont fourni des détails sur le

comportement Mössbauer de la ludwigite. Les facilités d'interprétation dues à ces études nous ont encouragé à essayer une caractérisation supplémentaire du minéral, basée sur des échantillons de Roumanie.

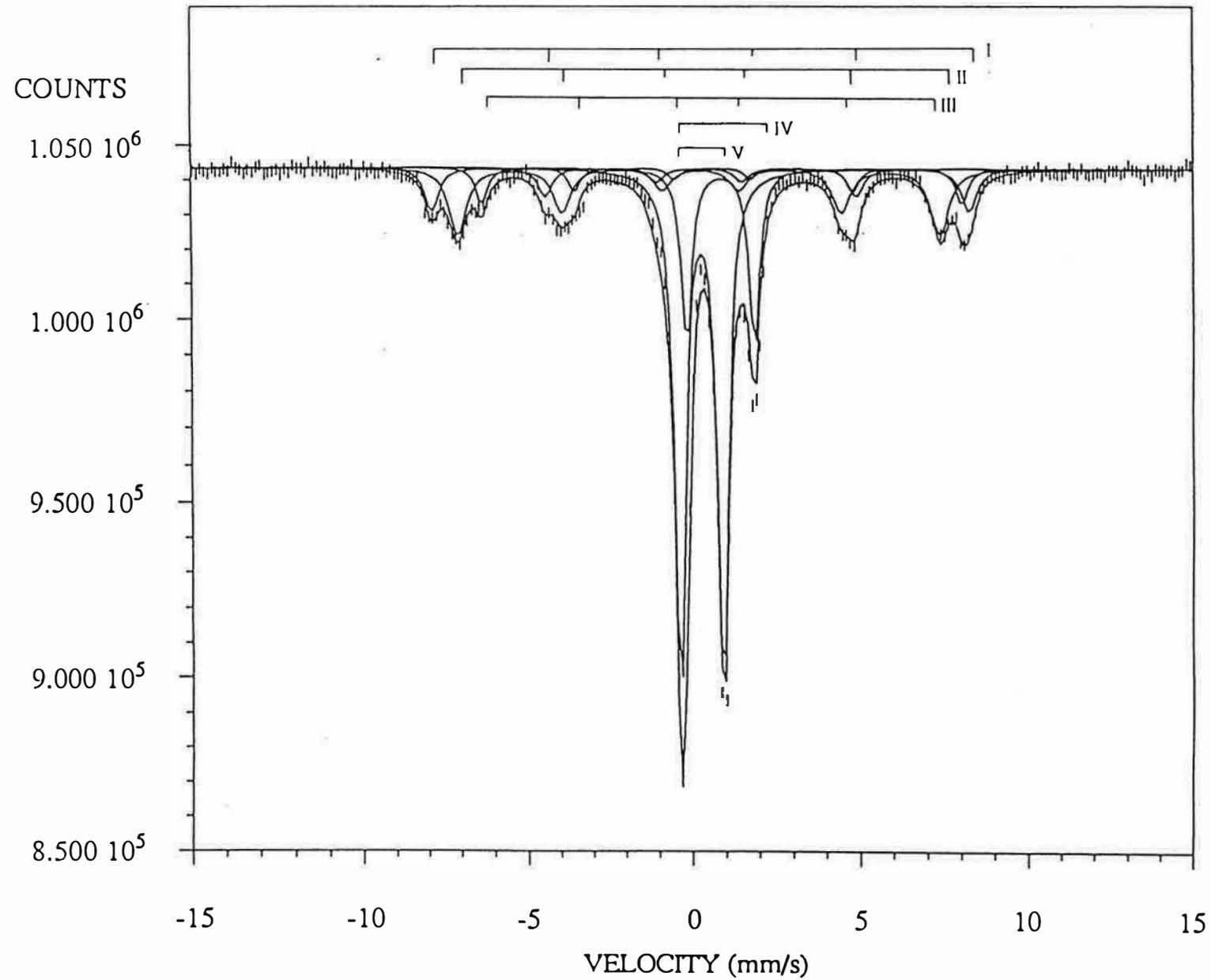
**Table 8. Mössbauer hyperfine parameters, relative iron distributions (I) and sites assignment fitted to the spectra of Romanian ludwigite**

| Crt. no. | Sample  | Iron location   | I (%) | $\Delta$ (mm/s) <sup>(1)</sup> | $\delta$ (mm/s) <sup>(2)</sup> | $\Gamma$ (mm/s) <sup>(3)</sup> |
|----------|---------|---|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1        | 1168 OF | Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 17.70 | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M1 + M2   | 13.80 | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M3  | 21.70 | 2.07                           | 1.00                           | 0.36                           |
|          |         | M4  | 46.80 | 1.09                           | 0.30                           | 0.37                           |
| 2        | 1798 OF | Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 8.00  | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M1 + M2   | 0.00  | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M3  | 19.60 | 2.15                           | 0.91                           | 0.33                           |
|          |         | M4  | 72.40 | 1.34                           | 0.29                           | 0.38                           |
| 3        | 998 CI  | Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 53.30 | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M1 + M2   | 5.00  | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M3  | 13.20 | 2.12                           | 0.88                           | 0.31                           |
|          |         | M4  | 28.40 | 1.35                           | 0.30                           | 0.35                           |
| 4        | 1302 CI | Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 23.00 | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M1 + M2   | 0.00  | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M3  | 31.90 | 2.02                           | 1.06                           | 0.51                           |
|          |         | M4  | 41.10 | 1.07                           | 0.30                           | 0.50                           |
| 5        | 1466 CI | Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 19.40 | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M1 + M2   | 0.00  | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M3  | 27.80 | 1.96                           | 1.02                           | 0.52                           |
|          |         | M4  | 52.80 | 1.06                           | 0.30                           | 0.51                           |
| 6        | 1477 CI | Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 33.50 | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M1 + M2   | 0.00  | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M3  | 25.40 | 2.00                           | 0.89                           | 0.36                           |
|          |         | M4  | 41.10 | 1.30                           | 0.32                           | 0.36                           |
| 7        | 1487 MB | Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 45.80 | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M1 + M2   | 0.00  | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M3  | 20.00 | 2.27                           | 0.98                           | 0.41                           |
|          |         | M4  | 34.20 | 1.48                           | 0.33                           | 0.41                           |
| 8        | 1562 MB | Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 24.70 | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M1 + M2   | 0.00  | -                              | -                              | -                              |
|          |         | M3  | 21.31 | 2.09                           | 0.90                           | 0.35                           |
|          |         | M4  | 53.99 | 1.33                           | 0.37                           | 0.30                           |

(1) - quadrupole splitting.

(2) - isomer shift.

(3) - width of the over-all lines.



**Figure 8 a. Room-temperature  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum of a selected sample of ludwigite from Ocna de Fier (sample 1168). Zeeman sextuplets and quadrupole doublets are indicated on top.**

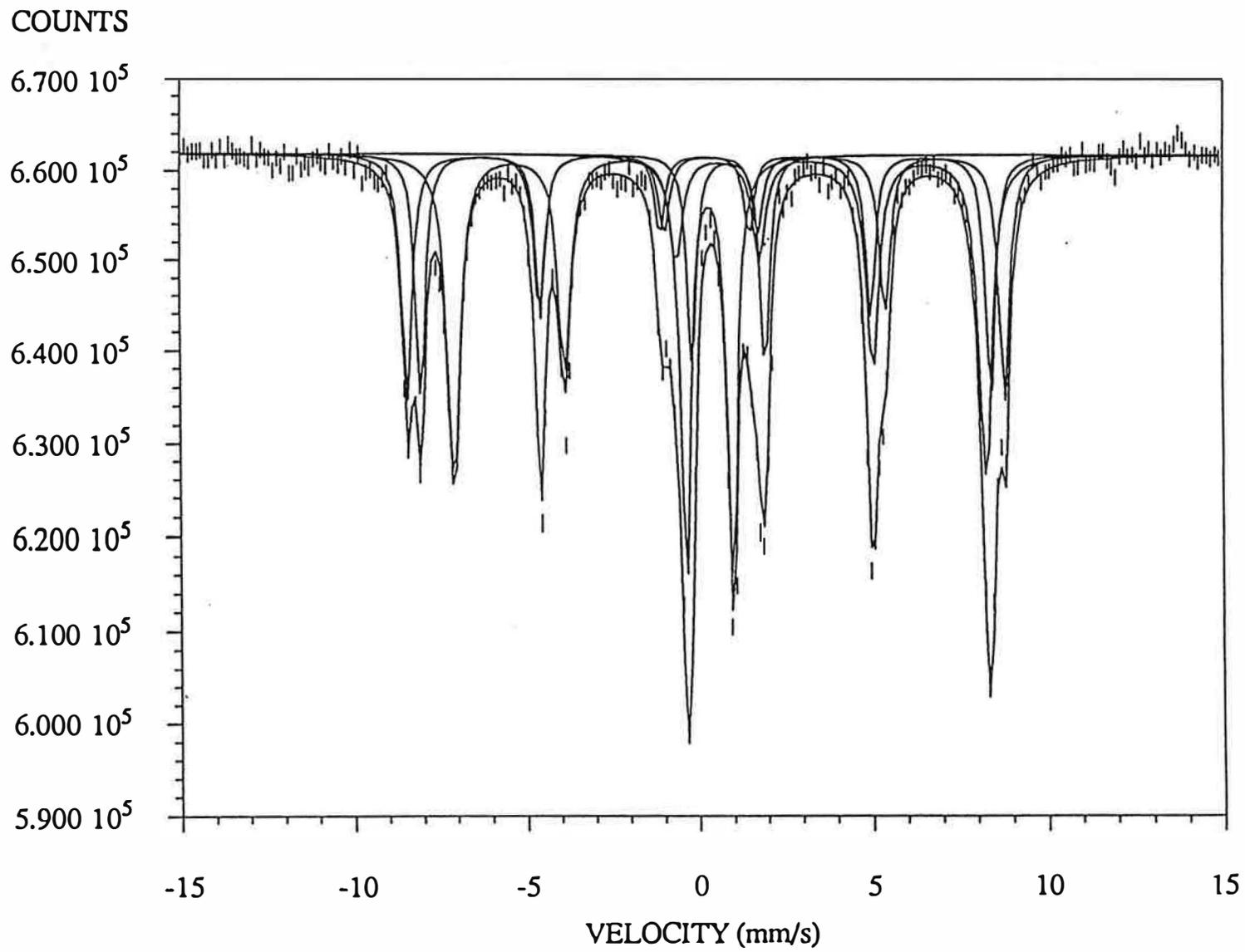


Figure 8 b. Room-temperature  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum of a selected sample of ludwigite from Cacova Ierii (sample 998).

Une série de spectres Mössbauer a donc été enregistrée à la température ambiante, en utilisant la technique décrite dans le chapitre 3.3. les échantillons analysés proviennent de Masca-Baisoara, Cacova Ierii et Ocna de Fier; les figures 8a et 8b donnent une image du caractère complexe des spectres enregistrés. Les paramètres Mössbauer, obtenus à partir d'un ajustement par moindres carrés des spectres bruts en adoptant un profil de raie Lorentzien sont reportés dans le tableau 8.

Malgré leur forme compliquée, les spectres enregistrés (figures 8a et 8b) sont relativement faciles à déconvoluer et interpréter. La plupart de ces spectres sont caractéristiques d'un mélange d'un composé dans l'état ferromagnétique et d'un composé paramagnétique et d'autres d'un composé ferromagnétique et d'un composé superparamagnétique. Les derniers se composent principalement de trois sextuplets Zeeman et de deux doublets quadripolaires, numérotés I, II, III, IV et V dans la figure 8a, qui reproduit un spectre dans sa forme la plus complexe. En esquissant une brève discussion sur la signification de chaque élément constitutif on peut dire que:

(1) - Les champs internes mesurés ( $H_I = 480 - 500$  kOe et  $H_{II} = 440 - 455$  kOe respectivement) et la forme de la partie fortement magnétique du spectre montrent que les deux premiers sextuplets Zeeman peuvent être attribuées à la magnétite. Compte tenu que le fer trivalent de ce composé est censé avoir un temps de corrélation de spin plus élevé, le premier sextuplet Zeeman est provoqué sans doute par le  $Fe^{3+}$  qui occupe les sites B (octaédriques) d'une magnétite "ordonnée". En très bon accord avec l'interprétation de Bauminger *et al.* (1961), on peut attribuer le deuxième sextuplet de ce type (II de figure 8a) au  $Fe^{2+}$  qui occupe normalement les sites A (tétraédriques) de la structure du minéral.

(2) - Bien qu'il n'ait jamais été discuté comme appartenant aux spectres Mössbauer de la ludwigite (Yermakov *et al.*, 1969; Malysheva *et al.*, 1971; Kurash *et al.*, 1972; Kan *et al.*, 1984), et qu'il n'apparaisse pas systématiquement dans nos spectres, le troisième sextuplet Zeeman peut être attribué à ce minéral. Il caractérise donc des particules d'état ferromagnétique qui accompagnent des particules paramagnétiques, ce qui nous fait penser à un comportement globalement superparamagnétique des poudres analysées. Le manque d'une étude granulométrique nous empêche d'établir où finit le ferromagnétisme et où commence le superparamagnétisme de la ludwigite. Théoriquement, le superparamagnétisme apparaît dans les matériaux magnétiquement ordonnés lorsque la taille des particules devient suffisamment faible, c'est-à-dire à la portée normale des interactions de spins (Putnis, 1992). La valeur du champ hyperfin mesuré ( $H_{III} = 410-420$  kOe) ne s'accorde pas, à notre connaissance, avec celles, plus importantes (445-508 kOe selon Murad et Schwertmann, 1980), qui caractérisent les oxydes amorphes de fer, dont la présence comme

artefacts est possible dans les poudres analysées. La goethite massive, quant à elle, possède un champ magnétique interne nettement inférieur (380 à 390 kOe selon Bonnin *et al.*, 1982). Notons également que l'étude diffractométrique des poudres, avant l'analyse, exclut la présence des autres phases minérales. Enfin, dernière et importante remarque, au moins sur les spectres Mössbauer de la vonsénite, la décroissance de la température met en évidence un net sextuplet Zeeman, attribué par Kan *et al.* (1984) au  $\text{Fe}^{2+}$  des sites M1 (M1-M2 dans le schéma structural proposé dans le chapitre 4.2.2).

(3) - En ce qui concerne le domaine central, "paramagnétique", des spectres (figures 8a et 8b), tous les auteurs cités plus haut (Aleksandrov *et al.*, 1967; Yermakov *et al.*, 1969; Malysheva *et al.*, 1971; Kurash *et al.*, 1972; Kan *et al.*, 1984) s'accordent à reconnaître qu'il caractérise la ludwigite elle-même. Ce domaine consiste en deux doublets quadripolaires nettement marqués dans tous les spectres enregistrés. On distingue tout d'abord sur la figure 8a un premier doublet (IV) caractérisé par un déplacement isomérique  $\delta$  important. Ce  $\delta$  est typique de  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrique. L'éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ) de ce doublet est assez faible (tableau 8) mais généralement supérieur à la valeur "critique" (2 mm/s). Ceci signifie que le site octaédrique occupé par le fer divalent est très régulier, car un site excessivement déformé suppose des valeurs  $\Delta < 2$  mm/s (Hawthorne, 1988). Vus les affinements diffractométriques de la structure (chapitre 4.2.2), on peut spécifier que ce premier doublet quadripolaire correspond au  $\text{Fe}^{2+}$  des sites octaédriques régulières M3, ce qui est en excellent accord avec les interprétations de Yermakov *et al.* (1969), Malysheva *et al.* (1971), Kurash *et al.* (1972), Swinnea et Steinfink (1983) ou Kan *et al.* (1984). La surface comprise sous le doublet IV montre que le  $\text{Fe}^{2+}$  de sites M3 du réseau de la ludwigite constitue entre 21,30 et 38,20 % du fer globalement attribuable à ce minéral.

Le deuxième doublet quadripolaire qu'on peut reconnaître sur les spectres enregistrés (V de figure 8a) est caractérisé par un faible déplacement isomérique, ce qui signifie que le site octaédrique correspondant est occupé par  $\text{Fe}^{3+}$ . Celui-ci dispose donc d'un seul site structural, en accord avec tous les auteurs mentionnés plus haut. La faible valeur de l'interaction quadripolaire ( $\Delta = 1,06 - 1,48$  mm/s contre 1,14 - 1,30 mm/s enregistrés par Yermakov *et al.*, 1969 ou 1,23 - 1,34 mm/s enregistrés par Kurash *et al.*, 1972), due à une forte contribution du terme réseau, reflète la déformation importante de l'environnement octaédrique de  $\text{Fe}^{3+}$ . Celui-ci est donc censé occuper les sites déformés M4 de la structure du minéral, ainsi qu'elle a été décrite dans le chapitre 4.2.2. Cette interprétation s'accorde bien avec les solutions proposées pour les occupations des sites par Yermakov *et al.* (1969), Malysheva *et al.* (1971), Kurash *et al.* (1972), Swinnea et Steinfink (1983) ou Kan *et al.* (1984).

Le tableau 8 résume les paramètres Mössbauer (éclatement quadripolaire  $\Delta$ , déplacement isomérique  $\delta$  et paramètre d'asymétrie  $\Gamma$ ) enregistrés pour plusieurs ludwigites dont le chimisme global sera reproduit dans le tableau 10. Les valeurs de l'effet quadripolaire ( $\Delta$ ) et du déplacement isomérique ( $\delta$ ) varient dans des limites assez serrées d'un échantillon à l'autre, ce qui suppose que les échantillons analysés sont caractérisés par une certaine homogénéité de chimisme. Compte tenu que les valeurs du déplacement isomérique qui caractérise le doublet quadripolaire attribué au  $\text{Fe}^{3+}$  croissent avec l'avance de la substitution vonsénitique (Kurash *et al.*, 1972), on peut prédire que les termes analysés, dont les valeurs de  $\delta_{\text{Fe}^{3+}}$  ne dépassent jamais 0,37 mm/s, sont certainement ludwigitiques. Notons enfin que le tableau 8 présente également les valeurs I de répartition du fer entre les différents composés et sites structuraux, calculés d'après les surfaces des différents doublets et sextuplets, en supposant que l'effet Goldansky-Karyagin est nul.

#### **4.2.10. Composition chimique**

##### **4.2.10.1. Eléments majeurs**

###### **4.2.10.1.1. Analyse par voie humide**

###### **4.2.10.1.1.1. Résultats antérieurs**

Des analyses chimiques par voie humide des ludwigites en provenance de Roumanie ont été publiées par des nombreux auteurs. Tschermak (1874), Schaller (1911), Codarcea *et al.* (1957), Koch (1960) et Kissling (1967) ont donné des analyses de la ludwigite de *type locality* (Ocna de Fier). Ionescu *et al.* (1971) ont présenté une analyse partielle d'une ludwigite de Masca-Baisoara et Marincea et Cristea (1995) ont publié plusieurs analyses des ludwigites en provenance de Cacova Ierii et de Masca-Baisoara.

Les résultats des analyses effectuées sur les ludwigites d'Ocna de Fier sont répertoriés dans le tableau 9. Les teneurs en FeO et en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont communément supérieures à celles nécessaires pour la stoechiométrie. Compte tenu des difficultés liées à la séparation du minéral (Vlisidis et Schaller, 1974), on peut évidemment admettre que ces analyses ont été grevées par la présence d'impuretés sous forme de magnétite ou d'un oxyde-hydroxyde de fer. On peut faire la même remarque pour les faibles teneurs en  $\text{SiO}_2$ , qui peuvent provenir des serpentines ou des forstérites associées, ou en ce qui concerne les traces de  $\text{CO}_2$  rapportées par Schaller (1911) provenant, selon toutes probabilités, d'un carbonate. Si on imagine la stoechiométrie du minéral, qui doit normalement avoir un rapport moléculaire  $\text{MeO}/\text{Me}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  de 4/1/1, aucune des analyses du tableau 9 ne révèle, après la soustraction des impuretés silicatées et des minéraux hydroxylés, une phase pure.

**Table 9. An attempt to reassess previous chemical analyses carried out on ludwigite from Ocna de Fier**

| Sample                         | 1             | 2             | 3                    | 4                    | 5                | 6                | 7                | 8                | 9                |
|--------------------------------|---------------|---------------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Reference                      | Ludwig (1874) | Ludwig (1874) | Schaller (1911)      | Koch (1960)          | Kissling (1967)* |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 16.09         | 15.06         | 17.02 <sup>(1)</sup> | 17.50 <sup>(1)</sup> | 16.13            | 16.82            | 16.83            | 17.46            | 15.64            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 39.92         | 39.29         | 35.67                | 33.06                | 41.85            | 39.27            | 36.59            | 38.20            | 36.67            |
| FeO                            | 12.46         | 17.67         | 15.84                | 16.39                | 12.68            | 10.76            | 11.02            | 10.48            | 18.45            |
| MgO                            | 31.69         | 26.91         | 28.88                | 28.55                | 29.68            | 34.76            | 35.17            | 33.83            | 29.18            |
| CO <sub>2</sub>                | -             | -             | 0.90                 | -                    | -                | -                | -                | -                | -                |
| SiO <sub>2</sub>               | -             | -             | 0.36                 | -                    | 0.36             | 0.33             | 0.39             | -                | -                |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | -             | -             | 0.82                 | 1.50                 | -                | -                | -                | -                | 0.01             |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | -             | -             | 0.51                 | 3.00                 | -                | -                | -                | -                | -                |
| Total                          | 100.16        | 98.93         | 100.00               | 100.00               | 100.70           | 101.94           | 100.00           | 99.97            | 99.95            |

**Proposed normative composition (weight percent)**

|            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite  | 92.00 | 87.74 | 82.40 | 61.44 | 95.01 | 93.09 | 88.41 | 99.97 | 78.00 |
| magnetite  | 8.16  | 11.19 | 7.77  | 21.97 | -     | 8.08  | 10.68 | -     | 21.85 |
| serpentine | -     | -     | 0.83  | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| siderite   | -     | -     | 2.37  | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| szaibelyit | -     | -     | 6.63  | 13.59 | -     | -     | -     | -     | 0.10  |
| forsterite | -     | -     | -     | -     | 0.84  | 0.77  | 0.91  | -     | -     |
| hematite   | -     | -     | -     | -     | 4.85  | -     | -     | -     | -     |
| water      | -     | -     | 0.51  | 3.00  | -     | -     | -     | -     | -     |

**Deduced ludwigite composition (wt. % oxides)**

|                                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 17.49 | 17.16 | 16.99 | 18.47 | 16.15 | 18.07 | 19.04 | 17.47 | 19.80 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 37.27 | 35.98 | 37.21 | 32.27 | 41.91 | 36.20 | 33.05 | 38.21 | 27.76 |
| FeO                            | 10.79 | 16.18 | 14.69 | 14.78 | 12.70 | 8.86  | 8.72  | 10.48 | 15.00 |
| MgO                            | 34.45 | 30.67 | 31.11 | 34.48 | 29.24 | 36.87 | 39.19 | 33.84 | 37.44 |

**Cations on the basis of 5 (O)**

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 1.022 | 1.027 | 1.014 | 1.077 | 0.973 | 1.039 | 1.079 | 1.021 | 1.132 |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.949 | 0.938 | 0.968 | 0.820 | 1.100 | 0.908 | 0.816 | 0.974 | 0.692 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.306 | 0.469 | 0.424 | 0.417 | 0.370 | 0.247 | 0.239 | 0.297 | 0.415 |
| Mg               | 1.738 | 1.584 | 1.603 | 1.736 | 1.521 | 1.832 | 1.918 | 1.709 | 1.849 |

**Molar ratios (FeO + MgO)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1**

|                  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| R <sup>(2)</sup> | 4.13/1.08 | 4.22/1.13 | 4.05/1.00 | 3.73/0.90 | 3.94/1.07 | 4.18/1.01 | 4.24/0.95 | 3.92/0.94 | 4.36/1.03 |
| C <sup>(3)</sup> | 4.00/1.07 | 4.00/0.91 | 4.00/0.95 | 4.00/0.76 | 3.89/1.00 | 4.00/0.87 | 4.00/0.76 | 3.93/0.95 | 4.00/0.61 |

**Content of vonsenite in solid solution (mole percent)**

|                         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| reported <sup>(4)</sup> | 17.75 | 27.00 | 24.45 | 19.32 | 24.36 | 14.67 | 14.95 | 14.77 | 32.50 |
| corrected               | 14.97 | 22.84 | 20.92 | 19.37 | 19.57 | 11.88 | 11.08 | 14.81 | 18.33 |

\* - also given by Codarcea *et al.* (1957);

(1) - deduced by difference;

(2) - excepting 4, values reported by Codarcea *et al.* (1957);

(3) - as corrected by us;

(4) - excepting 4, values given by Kissling (1967).

Un ajustement des analyses corrigées s'impose donc et doit avoir comme point de départ la connaissance du chimisme de la ludwigite comme espèce minérale.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  des ludwigites de tableau 9 n'ont pas été analysés. On sait pourtant que l'aluminium et le titane peuvent jouer un rôle majeur dans la composition chimique de certaines ludwigites. Schaller et Vlisidis (1961), Pertsev et Aleksandrov (1964) et Kanishchev et Pertsev (1969) ont analysé des ludwigites alumineuses contenant de 10,97 à 12,70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en pourcentage pondéral et Konev *et al.* (1970) ont décrit des ludwigites titanifères contenant jusqu'à 7,35 % de  $\text{TiO}_2$ . Même si cette hypothèse va se révéler erronée (*vide infra*), on peut imaginer que les ludwigites dont les analyses (partielles) sont données dans le tableau 9 contiennent des poids substantiels d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  non-analysés, capables de modifier les rapports  $\text{MeO}/\text{Me}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  calculées par Codarcea *et al.* (1957), qui sont également présentés dans le tableau. Il apparaît que, quelle que soit l'analyse considérée, seul le rapport moléculaire  $\text{MeO}/\text{B}_2\text{O}_3$  égal à 4/1 peut être recalculée sur base stoechiométrique, en nous basant sur l'hypothèse que les éléments divalents sont toujours à saturation. L'ajustement imposé par cette hypothèse de travail suppose la soustraction de l'excès ferreux en magnétite stoechiométrique, et va également jouer sur les rapports  $\text{MeO}/\text{Me}_2\text{O}_3$  (tableau 9). De toute façon, le recalcul des analyses originelles suivant cette procédure mène à la déduction de ferruginités inférieures pour les termes analysés, ce qui change globalement l'image sur la position de la ludwigite de *type locality* dans la solution solide ludwigite - vonsénite.

A son tour, la conclusion d'Ionescu *et al.* (1971) sur la ferruginité élevée de la ludwigite de Masca-Baisoara ( $f = 42\%$ ), basée sur une analyse partielle, est sujette à caution. En fait, l'analyse en cause ( $\text{SiO}_2 = 0,77\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,75\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 29,55\%$ ,  $\text{FeO} = 19,90\%$ ,  $\text{MgO} = 27,10\%$ ,  $\text{CaO} = 0,60\%$ ) ne donne pas la teneur en bore de l'échantillon et elle est sans doute exécutée sur un matériel impur. De plus, une analyse complète d'un échantillon de minerai ludwigitique publiée ultérieurement par Întorsureanu et Popescu (1973) donne des teneurs en  $\text{MgO}$  (13,19 %) et en  $\text{FeO}$  (12,03 %) qui ne permettent pas la soustraction d'une ludwigite à 42 moles % vonsénite dans la solution solide tout en gardant le rapport de 4/1 entre  $\text{MeO}$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  (dont la teneur est de 10,27 %).

Vus tous ces arguments on peut donc conclure que toutes les analyses de ludwigite des occurrences roumaines publiées jusqu'à présent donnent une image plus ou moins erronée de la ferruginité du minéral. De nouvelles données d'analyse chimique sont par conséquent nécessaires et leur examen fera l'objet des chapitres suivants.

#### 4.2.10.1.1.2. Nouvelles données

De nouvelles analyses chimiques par voie humide réalisées sur plusieurs échantillons en provenance d'Ocna de Fier, Cacova Ierii, Masca Baisoara et Pietroasa sont reportées sur le tableau 10. Les cristaux ont été séparés sous la loupe binoculaire, puis broyés dans un mortier en agate. Ils ont été ensuite purifiés à l'aide d'un séparateur magnétique Frantz et attaqués avec  $\text{HNO}_3$  0,1 N, à froid. En s'appuyant sur les expériences antérieures, on a retenu pour analyse la fraction moins magnétique, plus riche en ludwigite. La pureté des ludwigites séparées a été vérifiée par diffraction des rayons X. Même si dans certaines situations la limite de détection de la diffractométrie de rayons X n'a pas permis l'identification des phases supplémentaires, le tableau 10 suggère la présence de résidus silicatés ayant échappé au triage. La teneur en silice est pourtant vraisemblablement liée à la présence des mêmes phases qu'on a identifiées dans les autres situations. Elle peut être attribuée, dans un premier temps, à la serpentine déjà reconnue par ailleurs; toutefois une faible proportion de  $\text{SiO}_2$ , si on a un déficit d'eau, doit être liée à la présence de la forstérite. De traces d'un borate hydroxylé (szaïbelyite) ont également été supposées à cause de l'eau en excès, mais elles ont été séparées par calcul comme phases stoechiométriques. Enfin, comme il a déjà été montré précédemment (*vide supra*, 4.2.9), la substance analysée contenait également un peu de magnétite, qu'il a été impossible de séparer complètement. En utilisant les rapports molaires de 4/1 entre la somme d'oxydes des métaux divalents et  $\text{B}_2\text{O}_3$  (dans les situations où la présence de  $\text{TiO}_2$  l'impose) ou de 1/1 entre la somme  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ , on a pu soustraire les quantités de magnétite qui figurent dans quelques échantillons du tableau 10 et qui n'ont jamais dépassé 5 %. Les compositions modales déduites des analyses sont également rassemblées dans le tableau y mentionné, à côté des compositions de ludwigites calculées en retranchant, selon le cas, de la serpentine, de la forstérite, de la magnétite et de la szaïbelyite. Les compositions obtenues pour la ludwigite après avoir soustrait les impuretés ont été recalculées à 100 %.

D'après les teneurs en oxydes correspondant aux ludwigites, les nombres de cations ont été calculés sur une base de 5 atomes d'oxygène dans la maille, ce qui conduit à des teneurs en B comprises entre 0,971 et 1,011 a.p.f.u., assez voisines de la teneur théorique de 1 a.p.f.u.. Les sommes cationiques vont de 3,986 à 4,017 a.p.f.u., ce qui est plus qu'acceptable par comparaison aux résultats obtenus par Aleksandrov (1961; 1982), Leonard *et al.* (1962) ou Vlisidis et Schaller (1974). Un essai de distribution des cations sur les différents sites cristallographiques, conformément aux repères tracés dans le chapitre 4.2.2, met en évidence le rôle essentiel de Mg sur M3 et de  $\text{Fe}^{3+}$  sur M4.

Table 10. Wet-chemical analyses of selected samples of ludwigite from Romania

| Sample                         | 1167  | 1168   | 1417   | 1418  | 1439   | 1798  | 1982  | 2037  |
|--------------------------------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| Location                       | OF    | OF     | OF     | OF    | OF     | OF    | OF    | OF    |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.35  | 0.43   | 0.49   | 0.46  | 0.60   | 0.62  | 0.94  | 0.38  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.67  | 0.12   | 0.05   | 0.06  | 0.07   | 0.22  | 0.12  | 0.21  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 17.21 | 17.74  | 17.43  | 17.88 | 17.74  | 17.60 | 17.48 | 17.20 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.22  | 0.50   | 0.62   | 0.31  | 0.61   | 0.45  | 0.49  | 0.42  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 38.21 | 38.18  | 39.00  | 37.80 | 37.90  | 36.93 | 37.33 | 38.77 |
| FeO                            | 3.23  | 4.73   | 3.17   | 4.18  | 7.14   | 4.88  | 5.21  | 5.01  |
| MgO                            | 38.55 | 37.76  | 39.12  | 38.22 | 35.89  | 38.04 | 37.22 | 36.95 |
| MnO                            | 0.34  | 0.25   | 0.33   | 0.12  | 0.12   | 0.22  | 0.11  | 0.12  |
| CaO                            | 0.09  | 0.14   | 0.11   | 0.08  | 0.14   | 0.15  | 0.06  | 0.36  |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 0.11  | 0.21   | 0.15   | 0.27  | 0.21   | 0.32  | 0.50  | 0.24  |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | 0.07  | -      | -      | 0.33  | -      | 0.18  | 0.08  | 0.21  |
| Total                          | 99.05 | 100.06 | 100.47 | 99.71 | 100.42 | 99.61 | 99.54 | 99.87 |

## Proposed normative composition (weight percent)

|             |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite   | 98.17 | 98.28 | 99.34 | 97.01 | 98.21 | 96.79 | 95.33 | 95.33 |
| magnetite   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 2.33  |
| serpentine  | 0.81  | 0.99  | 1.13  | 1.06  | 1.38  | 1.43  | 2.17  | 0.88  |
| szaibelyite | -     | 0.79  | -     | 1.31  | 0.83  | 1.21  | 1.96  | 1.12  |
| water       | 0.07  | -     | -     | 0.33  | -     | 0.18  | 0.08  | 0.21  |

## Deduced ludwigite composition (wt. % oxides recalculated at 100 %)

|                                |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 17.53 | 17.72 | 17.56 | 17.87 | 17.66 | 17.67 | 17.49 | 17.56 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.68  | 0.12  | 0.05  | 0.06  | 0.07  | 0.23  | 0.13  | 0.22  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.22  | 0.51  | 0.62  | 0.32  | 0.62  | 0.47  | 0.51  | 0.44  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 38.92 | 38.85 | 39.26 | 38.96 | 38.59 | 38.15 | 39.16 | 38.98 |
| FeO                            | 3.29  | 4.81  | 3.19  | 4.31  | 7.27  | 5.04  | 5.47  | 4.50  |
| MgO                            | 38.92 | 37.60 | 38.88 | 38.28 | 35.53 | 38.06 | 37.06 | 37.79 |
| MnO                            | 0.35  | 0.25  | 0.33  | 0.12  | 0.12  | 0.23  | 0.12  | 0.13  |
| CaO                            | 0.09  | 0.14  | 0.11  | 0.08  | 0.14  | 0.15  | 0.06  | 0.38  |

## Cations on the basis of 5 (O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 0.996 | 1.011 | 0.997 | 1.016 | 1.018 | 1.008 | 1.003 | 1.002 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.017 | 0.003 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.006 | 0.003 | 0.005 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.009 | 0.020 | 0.024 | 0.012 | 0.024 | 0.018 | 0.020 | 0.017 |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.964 | 0.966 | 0.972 | 0.966 | 0.969 | 0.949 | 0.979 | 0.970 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.091 | 0.133 | 0.088 | 0.119 | 0.203 | 0.139 | 0.152 | 0.124 |
| Mg               | 1.910 | 1.853 | 1.907 | 1.880 | 1.768 | 1.875 | 1.835 | 1.863 |
| Mn               | 0.010 | 0.007 | 0.009 | 0.003 | 0.003 | 0.006 | 0.003 | 0.004 |
| Ca               | 0.003 | 0.005 | 0.004 | 0.003 | 0.005 | 0.005 | 0.002 | 0.013 |

## Isomorphism in the divalent sites

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite | 95.45 | 93.30 | 95.59 | 94.05 | 89.70 | 93.10 | 92.35 | 93.76 |
| vonsenite | 4.55  | 6.70  | 4.41  | 5.95  | 10.30 | 6.90  | 7.65  | 6.24  |

## Isomorphism in the trivalent sites

|              |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite    | 97.37 | 97.68 | 97.49 | 98.67 | 97.39 | 97.53 | 97.70 | 97.78 |
| Al-ludwigite | 0.91  | 2.02  | 2.41  | 1.23  | 2.41  | 1.85  | 2.00  | 1.71  |
| azoproteite  | 1.72  | 0.30  | 0.10  | 0.10  | 0.20  | 0.62  | 0.30  | 0.51  |

Table 10. (continued)

| Sample                         | 1850   | 1027   | 1865  | 969   | 1305  | 1438  | 1452  | 1487  |
|--------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Location                       | BB     | P      | P     | MB    | MB    | MB    | MB    | MB    |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.83   | 1.68   | 1.06  | 0.63  | 0.48  | 0.25  | 1.62  | 0.20  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.09   | 0.12   | 0.35  | 0.23  | 0.14  | 0.27  | 0.23  | 0.21  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 17.13  | 17.22  | 18.08 | 17.05 | 16.71 | 16.80 | 16.90 | 17.51 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.61   | 5.76   | 5.92  | 0.89  | 0.23  | 0.38  | 3.08  | 2.78  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 38.76  | 30.45  | 29.39 | 37.56 | 37.71 | 38.20 | 33.47 | 35.39 |
| FeO                            | 6.77   | 6.00   | 6.79  | 3.94  | 8.88  | 10.20 | 3.77  | 3.24  |
| MgO                            | 35.67  | 36.83  | 37.00 | 38.40 | 34.78 | 33.44 | 39.92 | 39.19 |
| MnO                            | 0.36   | 0.24   | 0.27  | 0.19  | 0.23  | 0.25  | 0.30  | 0.60  |
| CaO                            | 0.10   | 0.14   | 0.11  | -     | -     | 0.06  | 0.10  | 0.13  |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 0.25   | 0.84   | 0.69  | 0.20  | -     | 0.08  | 0.48  | 0.06  |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | -      | 0.73   | 0.11  | -     | -     | -     | 0.07  | 0.59  |
| Total                          | 100.57 | 100.01 | 99.77 | 99.09 | 99.16 | 99.93 | 99.94 | 99.90 |

## Proposed normative composition (weight percent)

|             |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite   | 98.66 | 92.24 | 93.75 | 97.63 | 98.04 | 98.17 | 96.14 | 98.85 |
| magnetite   | -     | -     | -     | -     | -     | 1.17  | -     | -     |
| serpentine  | 1.91  | 3.87  | 2.45  | 1.46  | -     | 0.59  | 3.73  | 0.46  |
| szaibelyite | -     | 3.17  | 3.46  | -     | -     | -     | -     | -     |
| forsterite  | -     | -     | -     | -     | 1.12  | -     | -     | -     |
| water       | -     | 0.73  | 0.11  | -     | -     | -     | 0.07  | 0.59  |

## Deduced ludwigite composition (wt. % oxides recalculated at 100 %)

|                                |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 17.36 | 17.25 | 17.76 | 17.49 | 17.05 | 17.11 | 17.58 | 17.71 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.09  | 0.13  | 0.37  | 0.13  | 0.14  | 0.27  | 0.24  | 0.21  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.62  | 6.24  | 6.31  | 0.85  | 0.23  | 0.39  | 3.20  | 2.81  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 39.29 | 33.01 | 31.35 | 38.53 | 38.47 | 38.09 | 34.82 | 35.80 |
| FeO                            | 6.86  | 6.50  | 7.24  | 4.05  | 9.06  | 10.02 | 3.92  | 3.28  |
| MgO                            | 35.31 | 36.46 | 36.56 | 38.75 | 34.82 | 33.81 | 39.83 | 39.45 |
| MnO                            | 0.37  | 0.26  | 0.29  | 0.20  | 0.23  | 0.25  | 0.31  | 0.61  |
| CaO                            | 0.10  | 0.15  | 0.12  | -     | -     | 0.06  | 0.10  | 0.13  |

## Cations on the basis of 5 (O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 1.003 | 0.971 | 0.995 | 0.994 | 0.995 | 1.001 | 0.986 | 0.994 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.002 | 0.003 | 0.009 | 0.003 | 0.004 | 0.007 | 0.006 | 0.005 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.024 | 0.240 | 0.242 | 0.033 | 0.009 | 0.016 | 0.123 | 0.108 |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.990 | 0.810 | 0.766 | 0.955 | 0.979 | 0.972 | 0.851 | 0.876 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.192 | 0.177 | 0.197 | 0.111 | 0.256 | 0.284 | 0.107 | 0.089 |
| Mg               | 1.763 | 1.772 | 1.769 | 1.903 | 1.755 | 1.709 | 1.930 | 1.912 |
| Mn               | 0.010 | 0.007 | 0.008 | 0.005 | 0.007 | 0.007 | 0.009 | 0.017 |
| Ca               | 0.004 | 0.005 | 0.004 | -     | -     | 0.002 | 0.003 | 0.005 |

## Isomorphism in the divalent sites

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite | 90.18 | 90.92 | 89.98 | 94.49 | 87.27 | 85.75 | 94.75 | 95.55 |
| vonsenite | 9.82  | 9.08  | 10.02 | 5.51  | 12.73 | 14.25 | 5.25  | 4.45  |

## Isomorphism in the trivalent sites

|              |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite    | 97.44 | 76.92 | 75.33 | 96.37 | 98.69 | 97.69 | 86.84 | 88.57 |
| Al-ludwigite | 2.36  | 22.80 | 23.79 | 3.33  | 0.91  | 1.61  | 12.55 | 10.92 |
| azoproteite  | 0.20  | 0.28  | 0.88  | 0.30  | 0.40  | 0.70  | 0.61  | 0.51  |

Table 10. (continued)

| Sample                         | 1562  | 1835  | 998    | 1058  | 1430  | 1431  | 1477   |
|--------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|
| Location                       | MB    | MB    | CI     | CI    | CI    | CI    | CI     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.52  | 2.79  | 0.54   | 0.96  | 0.55  | 0.73  | 0.32   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.28  | 0.00  | 0.25   | 0.21  | 0.19  | 0.29  | 0.23   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 16.79 | 16.04 | 17.23  | 16.88 | 17.25 | 17.05 | 18.25  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.89  | 0.53  | 0.71   | 1.42  | 1.03  | 1.09  | 1.36   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.38 | 35.29 | 37.91  | 36.06 | 37.57 | 36.76 | 36.27  |
| FeO                            | 5.02  | 6.43  | 6.40   | 6.38  | 6.41  | 5.48  | 5.05   |
| MgO                            | 36.77 | 36.68 | 36.94  | 36.98 | 36.47 | 36.47 | 37.90  |
| MnO                            | 0.47  | 0.78  | 0.25   | 0.52  | 0.31  | 0.31  | 0.51   |
| CaO                            | 0.14  | 0.05  | -      | -     | -     | -     | -      |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 0.16  | 1.07  | 0.18   | 0.05  | -     | -     | 0.46   |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | -     | 0.07  | -      | 0.11  | -     | -     | -      |
| Total                          | 98.42 | 99.73 | 100.41 | 99.57 | 99.78 | 98.18 | 100.35 |

## Proposed normative composition (weight percent)

|             |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite   | 94.05 | 89.04 | 99.15 | 97.22 | 98.49 | 96.47 | 96.44 |
| magnetite   | 3.16  | 2.03  | -     | -     | -     | -     | -     |
| serpentine  | 1.21  | 6.44  | 1.26  | 0.38  | -     | -     | 0.76  |
| szaibelyite | -     | 2.15  | -     | -     | -     | -     | 3.15  |
| forsterite  | -     | -     | -     | 1.86  | 1.29  | 1.71  | -     |
| water       | -     | 0.07  | -     | 0.11  | -     | -     | -     |

## Deduced ludwigite composition (wt. % oxides recalculated at 100 %)

|                                |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 17.85 | 17.01 | 17.38 | 17.36 | 17.51 | 17.67 | 17.57 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.30  | 0.00  | 0.25  | 0.22  | 0.19  | 0.30  | 0.24  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.07  | 0.59  | 0.72  | 1.46  | 1.05  | 1.13  | 1.41  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.29 | 38.06 | 38.24 | 37.09 | 38.14 | 38.11 | 37.61 |
| FeO                            | 4.30  | 6.53  | 6.45  | 6.56  | 6.51  | 5.68  | 5.24  |
| MgO                            | 38.54 | 36.89 | 36.71 | 36.77 | 36.29 | 36.79 | 37.40 |
| MnO                            | 0.50  | 0.87  | 0.25  | 0.54  | 0.31  | 0.32  | 0.53  |
| CaO                            | 0.15  | 0.05  | -     | -     | -     | -     | -     |

## Cations on the basis of 5 (O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 1.003 | 0.983 | 0.999 | 0.996 | 1.005 | 1.009 | 1.002 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.007 | 0.000 | 0.006 | 0.005 | 0.005 | 0.007 | 0.006 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.118 | 0.023 | 0.028 | 0.057 | 0.041 | 0.044 | 0.055 |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.865 | 0.959 | 0.958 | 0.927 | 0.955 | 0.949 | 0.935 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.117 | 0.183 | 0.180 | 0.182 | 0.181 | 0.157 | 0.145 |
| Mg               | 1.871 | 1.842 | 1.822 | 1.821 | 1.799 | 1.815 | 1.842 |
| Mn               | 0.014 | 0.025 | 0.007 | 0.015 | 0.009 | 0.009 | 0.015 |
| Ca               | 0.005 | 0.002 | -     | -     | -     | -     | -     |

## Isomorphism in the divalent sites

|           |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite | 94.11 | 90.96 | 91.01 | 90.91 | 90.86 | 92.04 | 92.70 |
| vonsenite | 5.89  | 9.04  | 8.99  | 9.09  | 9.14  | 7.96  | 7.30  |

## Isomorphism in the trivalent sites

|              |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite    | 87.37 | 97.66 | 96.57 | 93.73 | 95.40 | 94.90 | 93.88 |
| Al-ludwigite | 11.92 | 2.34  | 2.82  | 5.76  | 9.10  | 4.40  | 5.52  |
| azoproteite  | 0.71  | 0.00  | 0.61  | 0.51  | 0.50  | 0.70  | 0.60  |

D'après la classification des termes du groupe proposée dans le chapitre 4.2.1, les termes analysés sont donc des ludwigites *sensu stricto*. L'examen rapide des formules cristallographiques montre que:

(1) - Les analyses du tableau 10 révèlent des variations considérables dans les teneurs en fer divalent des ludwigites étudiées. En effet, celles-ci présentent avec la vonsénite une solution solide assez étendue, car les analyses permettent de calculer des ferruginités (correspondantes en fait aux teneurs en moles de vonsénite dans la solution solide) allant de 4,41 à 14,25 %. Les teneurs en vonsénite dans la solution solide sont assez variables au cadre d'une même occurrence, ce qui suggère des variations locales des paramètres physico-chimiques qui ont gouverné la cristallisation.

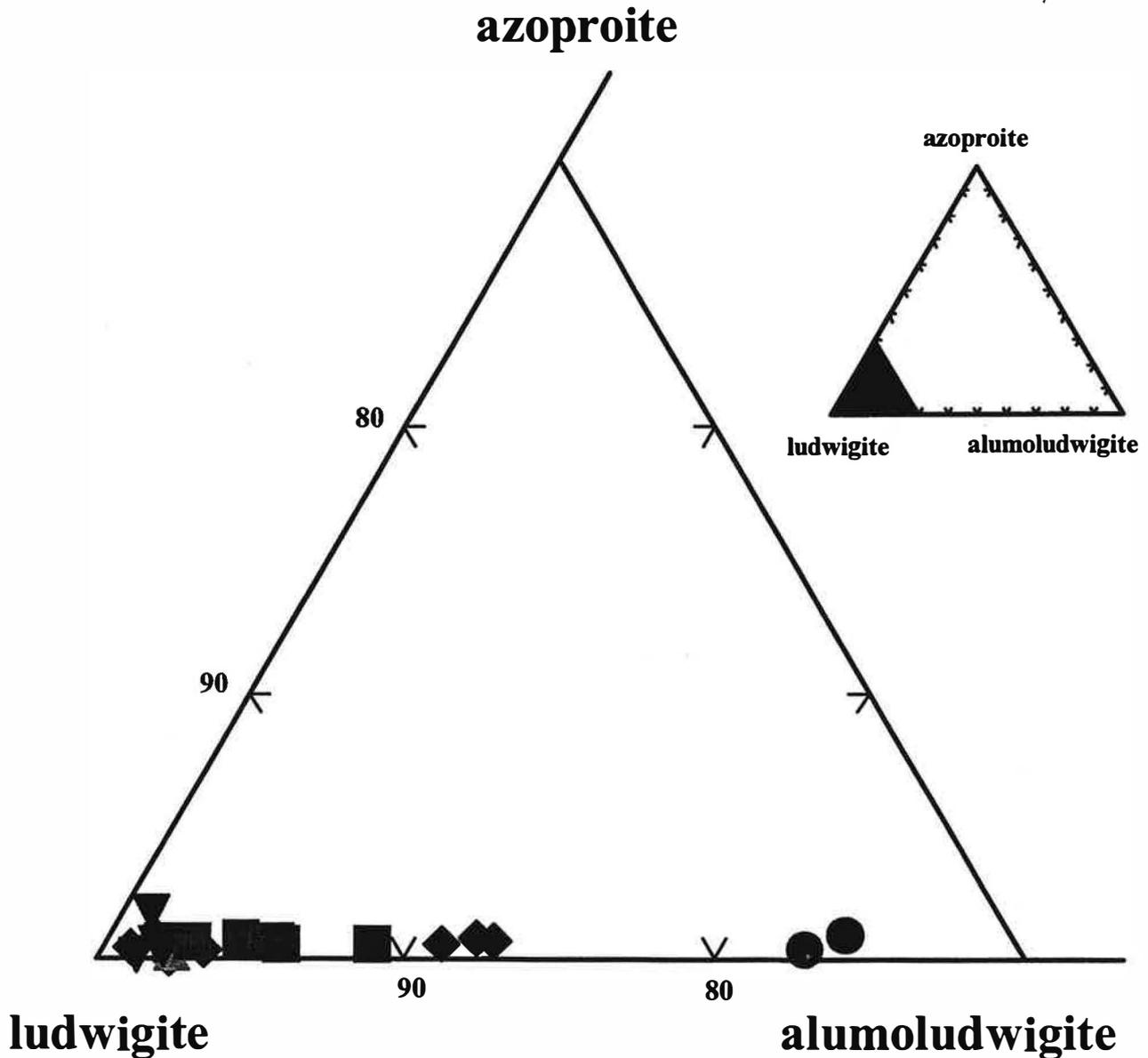
(2) - La teneur assez élevée en aluminium de la ludwigite de Pietroasa (Dealul Gruiului) pose dès le départ le problème d'un isomorphisme avancé dans la série ludwigite - alumoludwigite. Il convient de signaler que seule la ludwigite de cette occurrence se distingue par une forte teneur en Al; par contre, les ludwigites provenant des autres occurrences sont caractérisées par des teneurs en aluminium presque insignifiantes ou moyennes dans le cas d'une partie des échantillons de Masca-Baisoara. Loin d'être riche en Al par comparaison avec les termes les plus alumineux signalés dans la littérature (*vide supra*, 4.2.10.1.1.1), la ludwigite de Pietroasa est significativement enrichie en cet élément. Si la teneur en alumine de cette ludwigite est inférieure à la plus forte valeur rapportée, elle est pourtant sensiblement plus élevée que la teneur moyenne des analyses de référence données par Aleksandrov (1982).

Notons également sur ce sujet qu'on a déjà eu l'occasion, à plusieurs reprises, de faire référence à l'existence virtuelle d'un pôle alumoludwigite, de formule générale  $(Mg,Fe)_2Al(BO_3)O_2$ . Bien qu'un tel terme n'ait jamais été rencontré dans le monde minéral ou remarqué parmi les produits de synthèse, son existence dépasse le stade de simple hypothèse. En fait, un isotype nickelifère,  $Ni_2Al(BO_3)O_2$  a été obtenu par électrolyse ignée par Schwab et Bertaut (1970), ce qui donne une indication sur la stabilité potentielle de l'homologue magnésien.

(3) - Les teneurs en titane des ludwigites analysées sont modiques par rapport aux termes titanifères signalés par Konev *et al.* (1970). Aux teneurs de  $TiO_2$  allant jusqu'à 0,68 % enregistrées dans les échantillons analysés correspondent des proportions molaires d'azoproïte allant jusqu'à 1,72 moles %. Notons également que les teneurs en Ti des ludwigites sont faibles en regard de la plus forte concentration de cet élément dans les minéraux associés à la ludwigite, comme les humites (*vide infra*, 5.3.2) ce qui rend compte du fractionnement du titane en faveur de ces dernières.

La comparaison des analyses chimiques du tableau 10 peut mieux s'illustrer de manière graphique. Même si les ludwigites analysées contiennent peu de titane, c'est-à-dire ont des teneurs

négligeables en azoproïte, celles-ci peuvent être considérées comme une solution solide à trois pôles: ludwigite, alumoludwigite et azoproïte. Pour suivre le comportement des éléments "trivalents" il est donc plus commode de se rapporter à un diagramme triangulaire où les coordonnées sont Ti, Al et  $Fe^{3+}$  calculées en a.p.f.u.. Ce type de diagramme a été par ailleurs déjà utilisé par Dubru (1986) et donne une meilleure expression à l'isomorphisme dans les sites M4.



**Figure 9.** Ternary diagram showing the isomorphism of Romanian ludwigite in the ludwigite - alumoludwigite - azoproïte series. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Baita Bihor (normal triangles), Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds) and Pietroasa (circles).

Globalement sur le diagramme de la figure 9 on ne constate que très peu de variations entre les ludwigites provenant de Baita Bihor, Ocna de Fier, Cacova Ierii et la plupart des échantillons de Masca-Baisoara. Les seules variations notables concernent les teneurs élevées en Al des ludwigites de Pietroasa, qui se distinguent très bien des autres. Notons également que les échantillons de Masca-Baisoara peuvent être partagés en deux populations distinctes sur la base de leur teneur en aluminium: faible ou moyenne, n'atteignant jamais les teneurs en alumoludwigite signalées à Pietroasa.

Enfin, une comparaison des résultats des analyses classiques avec ceux obtenus par spectrométrie de fluorescence X a mené aux résultats rassemblés dans le tableau 11. Les dosages ont été effectués sur les mêmes poudres qui ont fourni les solutions d'attaque pour l'I.C.P. et les résultats sont corrigés avec les facteurs de tableau 13.

**Table 11. XRF analyses of selected ludwigite samples after boron volatilization<sup>(1)</sup>**

| Sample  | TiO <sub>2</sub> (%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | MnO (%) | MgO (%) | CaO (%) | L.I. (%) <sup>(2)</sup> |
|---------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------|---------|---------|-------------------------|
| 1168 OF | 0.015                | 0.394                              | 40.959                             | 0.160   | 41.201  | 0.085   | 51.60                   |
| 1417 OF | 0.009                | 0.250                              | 38.333                             | 0.236   | 43.876  | 0.091   | 56.14                   |
| 1418 OF | 0.011                | 0.483                              | 37.437                             | 0.096   | 44.492  | 0.091   | 55.08                   |
| 1439 OF | 0.011                | 0.555                              | 38.764                             | 0.096   | 43.634  | 0.090   | 54.74                   |
| 1798 OF | 0.012                | 0.584                              | 38.260                             | 0.103   | 43.844  | 0.089   | 54.86                   |
| 2037 OF | 0.015                | 0.483                              | 38.675                             | 0.135   | 43.428  | 0.205   | 56.00                   |
| 1058 CI | 0.024                | 0.905                              | 49.877                             | 0.300   | 32.125  | 0.140   | 53.52                   |
| 1430 CI | 0.018                | 0.811                              | 50.454                             | 0.154   | 31.680  | 0.098   | 56.24                   |
| 1431 CI | 0.022                | 0.751                              | 54.930                             | 0.158   | 27.011  | 0.091   | 53.26                   |
| 1305 MB | 0.016                | 0.349                              | 48.142                             | 0.143   | 35.220  | 0.087   | 49.56                   |

(1) - corrected with the quotients in Table 13, then recalculated for the sums of oxides (excepting B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) resulted from wet-chemical analysis (Table 10).

(2) - loss of ignition of initial nitrates.

Pour la plupart des éléments analysés, la reproductibilité est tout à fait satisfaisante; on peut remarquer que pour tous les éléments concernés les résultats de tableaux 10 et 11 sont toujours du même ordre de grandeur et quelquefois remarquablement proches. Les différences, visibles surtout sur les teneurs en Fe et Mg dosées par les deux méthodes, sont faciles à expliquer. En prenant comme exemple les échantillons provenant d'Ocna de Fier, les teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> équivalent (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(<sub>éq.</sub>) = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO/1,1113) des analyses par voie humide (tableau 10) vont de 45,13 à 48,88 %, contre 41,20 - 43,84 % obtenues par spectrométrie de fluorescence X. Ceci est à corrélérer directement avec le rapport inverse pour les teneurs en MgO: 35,53 - 38,92 % obtenues par voie humide contre 41,20 -

43,84 % obtenues par spectrométrie de fluorescence X, ce qui n'est pas du tout surprenant. On notera que pour Mg les valeurs obtenues par la spectrofluorescence X sont toujours plus hautes, mais cela tient en partie au fait que cet élément est plus difficile à doser par fluorescence X (Bologne et Duchesne, 1991). L'excès d'origine analytique obtenu pour le magnésium induit normalement un déficit erroné en Fe, l'autre élément majeur, ce qui explique les différences enregistrées. Le fait que la différence est inverse dans le cas des échantillons provenant de Cacova Ierii peut s'expliquer par le degré moins poussé de leur séparation, qui a permis le passage en solution puis la présence dans les nitrates analysés d'une partie du fer provenant de la magnétite associée.

#### 4.2.10.1.2. Analyse à la microsonde électronique

Des analyses à la microsonde électronique des ludwigites en provenance de toutes les occurrences analysées (Ocna de Fier, Pietroasa, Baita Bihor, Cacova Ierii et Masca-Baisoara) sont reprises dans le tableau 12. Des profils d'analyse pas à pas ont montré qu'il n'y a pratiquement pas de variations de composition au sein des cristaux. De plus, les variations de composition grain à grain dans une même lame ne sont pas importantes, notamment en ce qui concerne les concentrations en  $(\text{FeO})_T$  et MgO, qui donnent la position du terme analysé dans la solution solide ludwigite - vonsénite. Les analyses du tableau 12 représentent par conséquent des moyennes de plusieurs analyses ponctuelles effectuées sur des cristaux d'une même lame, ainsi qu'il est indiqué dans l'une des rubriques.

Une première remarque qui s'impose, étayée également par les analyses par voie humide, est que les concentrations en  $(\text{FeO})_T$  et MgO ne sont plus ou moins homogènes qu'entre les grains d'un même échantillon, en variant sensiblement d'un échantillon à l'autre. Cela suppose des variations locales du rapport Fe/Mg, parfaitement compatibles avec un processus métasomatique.

Une deuxième remarque, cette fois d'ordre pratique, est qu'il est essentiel de connaître, en outre, le rapport  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , donnée inaccessible à la microsonde. Ce rapport doit corriger les teneurs en fer exprimées par les analyses brutes, qui ne permettent pas le calcul correct des ferruginités, exprimées sous la forme du rapport  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ , donnant le positionnement exact du terme analysé dans la série ludwigite-vonsénite. Dans le but de fixer les idées sur le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et à défaut de dosage direct, on a besoin d'une approche fondée sur le calcul pour évaluer les teneurs réelles en FeO. Pour la ludwigite, la teneur totale en fer obtenue par analyse étant exprimée en FeO et notée  $(\text{FeO})_T$ , la teneur en oxyde ferrique peut être calculée comme différence entre  $(\text{FeO})_T$  et FeO, multipliée par le facteur de conversion  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $f = 1,1113$ ). Il en résulte que l'on doit calculer *a priori* la teneur en FeO, en s'appuyant sur la stoechiométrie du minéral, donc

en supposant un rapport molaire  $B_2O_3 / Me^{2+}O$  de 1/4. Un raisonnement analogue peut être tenu pour le calcul direct de  $Fe_2O_3$  ( $B_2O_3 / Me^{3+}_2O_3 = 1/1$ ), mais la présence de  $Ti^{4+}$  comme substituant de  $Fe^{3+}$  complique les choses, compte tenu que son existence dans les sites M4 implique la présence de Mg ou  $Fe^{2+}$  dans les mêmes positions, pour compenser la charge électrique et pour occuper les éventuelles vacances. On a choisi par conséquent une optique de calcul de la teneur en FeO basée sur l'hypothèse que le rapport molaire  $B_2O_3 / (Fe^{2+}O + MgO + Mn^{2+}O + CaO)$  est rigoureusement égal à 0,25. En acceptant cela, on peut écrire:

$$\frac{P_{FeO}}{M_{FeO}} = 4 \cdot \frac{P_{B_2O_3}}{M_{B_2O_3}} - \frac{P_{MgO}}{M_{MgO}} - \frac{P_{MnO}}{M_{MnO}} - \frac{P_{CaO}}{M_{CaO}},$$

où  $P$  représente le pourcentage de poids d'un certain oxyde dans l'analyse et  $M$  la masse moléculaire de l'oxyde en cause. Si on considère les masses moléculaires, la relation de calcul devient:

$P_{FeO} = (0,0574562 P_{B_2O_3} - 0,0248111 P_{MgO} - 0,0140969 P_{MnO} - 0,0178318 P_{CaO}) \cdot 71,8464$ , ce qui conduit aux résultats du tableau 12 et permet la déduction, par différence, des teneurs en  $Fe_2O_3$ .

Le tableau 12 rassemble les résultats des analyses de plusieurs échantillons de ludwigite de toutes les occurrences étudiées, après le calcul des pourcentages de FeO et  $Fe_2O_3$ , ainsi que le nombre des cations calculés sur une base de 5 atomes d'oxygène dans la maille. Chaque analyse du tableau 12 a été rapportée à 100 %. Notons qu'un faible surdosage du bore (légèrement excédentaire dans la plupart des analyses) mène, à cause de l'hypothèse de calcul utilisée, à une légère sous-estimation de la teneur en fer ferrique. Celle-ci n'est pas gênante du moment que les écarts par rapport à la formule idéale  $Me^{2+}_2Me^{3+}(BO_3)O_2$  sont minimales. De plus, d'après les données du bas de tableau, les sommes des cations calculés sur la base de 5 (O), donc 10 charges négatives, vont de 3,993 à 4,015 a.p.f.u., ce qui se rapproche bien la somme stoechiométrique de 4 a.p.f.u.. Par comparaison avec les données analytiques obtenues par voie humide, ainsi qu'avec les données de littérature (Aleksandrov, 1961; 1982; Leonard *et al.*, 1962; Vlisidis et Schaller, 1974; Dubru, 1986), les analyses du tableau 12 sont donc valables.

D'une façon générale, si les concentrations en FeO et MnO sont variables dans les limites normales et attendues, plusieurs caractères distinguent les ludwigites de différentes occurrences:

1 - la teneur élevée en  $Al_2O_3$  de la ludwigite de Pietroasa, qui présente quelquefois une teneur en Ti substantielle (jusqu'à 2,79 % de  $TiO_2$ , soit 6,95 moles % d'azoprotite dans la solution solide), comme c'est apparemment toujours le cas pour les ludwigites alumineuses (Schaller et Vlisidis, 1961; Kanishchev et Pertsev, 1969);

Table 12. Microprobe analyses of selected samples of ludwigite from Romania

| Sample                         | 1168    | 1415    | 1439    | 1799    | 1866    | 1867    | 1891    | 1975    | 2073    | 2218    | 2219    | 2221    | 1850    | 2103    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | OF      | BB      | BB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 9       | 7       | 11      | 10      | 15      | 10      | 6       | 10      | 3       | 10      | 7       | 11      | 5       | 11      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 16.900  | 17.813  | 17.749  | 17.425  | 17.923  | 17.672  | 17.775  | 17.771  | 17.723  | 17.192  | 17.496  | 17.690  | 17.958  | 17.925  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.034   | 0.017   | 0.014   | 0.026   | 0.017   | 0.040   | 0.042   | 0.011   | 0.040   | 0.092   | 0.038   | 0.049   | 0.018   | 0.056   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.663   | 0.343   | 0.308   | 0.424   | 0.349   | 1.652   | 1.600   | 1.417   | 0.457   | 0.412   | 0.467   | 0.699   | 0.562   | 1.264   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 38.817  | 37.590  | 37.656  | 39.685  | 37.803  | 36.645  | 36.468  | 36.984  | 37.437  | 39.958  | 38.222  | 37.098  | 37.829  | 37.278  |
| FeO                            | 9.925   | 6.619   | 7.102   | 4.564   | 4.938   | 6.715   | 6.381   | 5.767   | 7.319   | 5.562   | 7.253   | 7.803   | 4.204   | 4.019   |
| MgO                            | 33.43   | 37.421  | 37.038  | 37.671  | 38.703  | 37.000  | 37.368  | 37.735  | 36.809  | 36.565  | 36.302  | 36.491  | 38.922  | 38.922  |
| MnO                            | 0.185   | 0.163   | 0.105   | 0.184   | 0.242   | 0.276   | 0.314   | 0.294   | 0.181   | 0.197   | 0.102   | 0.170   | 0.392   | 0.346   |
| CaO                            | 0.046   | 0.034   | 0.028   | 0.021   | 0.025   | 0.000   | 0.052   | 0.021   | 0.034   | 0.022   | 0.120   | 0.000   | 0.115   | 0.190   |
| Total                          | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

Cations on the basis of 5 (O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 0.991 | 1.020 | 1.019 | 0.997 | 1.019 | 1.009 | 1.013 | 1.012 | 1.018 | 0.990 | 1.009 | 1.017 | 1.018 | 1.013 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.027 | 0.013 | 0.012 | 0.017 | 0.014 | 0.064 | 0.062 | 0.055 | 0.018 | 0.016 | 0.018 | 0.027 | 0.022 | 0.049 |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.993 | 0.939 | 0.943 | 0.990 | 0.937 | 0.912 | 0.906 | 0.918 | 0.938 | 1.003 | 0.961 | 0.930 | 0.935 | 0.919 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.282 | 0.184 | 0.198 | 0.127 | 0.136 | 0.186 | 0.176 | 0.159 | 0.204 | 0.155 | 0.203 | 0.217 | 0.115 | 0.110 |
| Mg               | 1.694 | 1.851 | 1.837 | 1.861 | 1.901 | 1.825 | 1.839 | 1.855 | 1.827 | 1.819 | 1.807 | 1.813 | 1.906 | 1.900 |
| Mn               | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | 0.007 | 0.008 | 0.009 | 0.008 | 0.005 | 0.006 | 0.003 | 0.005 | 0.011 | 0.010 |
| Ca               | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.000 | 0.004 | 0.007 |

Isomorphism in the divalent sites (M1 - M3)

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite | 85.73 | 90.96 | 90.27 | 93.61 | 93.32 | 90.75 | 91.27 | 92.11 | 89.96 | 92.15 | 89.90 | 89.31 | 94.31 | 85.73 |
| vonsenite | 14.27 | 9.04  | 9.73  | 6.39  | 6.68  | 9.25  | 8.73  | 7.89  | 10.04 | 7.85  | 10.10 | 10.69 | 5.69  | 14.27 |

Isomorphism in the trivalent sites (M4)

|              |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite    | 97.26 | 98.63 | 98.74 | 98.21 | 98.53 | 93.35 | 93.50 | 94.35 | 98.01 | 98.24 | 98.06 | 97.08 | 97.70 | 94.84 |
| Al-ludwigite | 2.64  | 1.37  | 1.26  | 1.69  | 1.47  | 6.55  | 6.40  | 5.65  | 1.89  | 1.57  | 1.84  | 2.82  | 2.30  | 5.06  |
| azoproteite  | 0.10  | 0.00  | 0.00  | 0.10  | 0.00  | 0.10  | 0.10  | 0.00  | 0.10  | 0.20  | 0.10  | 0.10  | 0.00  | 0.10  |

Table 12. (continued)

| Sample                         | 134            | 181            | 1025           | 1027           | 1865           | 2208           | 2209           | 2210           | 2212           | 1562           | 1826           | 1832           | 1836           | 1898           |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Location <sup>(1)</sup>        | P              | P              | P              | P              | P              | P              | P              | P              | P              | MB             | MB             | MB             | MB             | MB             |
| N <sup>(2)</sup>               | 3              | 11             | 5              | 4              | 8              | 5              | 7              | 6              | 6              | 10             | 11             | 15             | 7              | 13             |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 18.228         | 18.951         | 18.089         | 18.447         | 18.735         | 18.490         | 19.054         | 18.890         | 18.257         | 17.515         | 17.566         | 17.649         | 16.929         | 17.319         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.222          | 2.481          | 0.176          | 1.558          | 0.174          | 0.118          | 0.206          | 2.788          | 0.264          | 0.017          | 0.035          | 0.057          | 0.023          | 0.011          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.005          | 6.346          | 5.795          | 5.334          | 7.815          | 6.519          | 7.391          | 6.687          | 7.018          | 2.903          | 1.448          | 2.668          | 1.181          | 1.512          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 32.129         | 27.416         | 33.140         | 30.277         | 28.376         | 30.041         | 28.846         | 26.538         | 31.232         | 36.938         | 37.431         | 34.379         | 36.893         | 37.463         |
| FeO                            | 4.794          | 1.739          | 1.749          | 3.495          | 3.217          | 4.268          | 0.568          | 2.783          | 1.866          | 4.447          | 6.318          | 9.711          | 12.707         | 8.069          |
| MgO                            | 39.389         | 42.679         | 40.701         | 40.575         | 41.429         | 40.223         | 43.626         | 41.976         | 41.040         | 37.904         | 37.045         | 35.235         | 31.804         | 35.515         |
| MnO                            | 0.222          | 0.315          | 0.295          | 0.284          | 0.196          | 0.308          | 0.274          | 0.233          | 0.279          | 0.253          | 0.157          | 0.188          | 0.409          | 0.093          |
| CaO                            | 0.011          | 0.073          | 0.055          | 0.030          | 0.058          | 0.035          | 0.035          | 0.105          | 0.044          | 0.023          | 0.000          | 0.113          | 0.054          | 0.018          |
| <b>Total</b>                   | <b>100.000</b> |

## Cations on the basis of 5 (O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 1.011 | 1.020 | 0.993 | 1.012 | 1.015 | 1.014 | 1.021 | 1.018 | 0.995 | 0.990 | 1.004 | 1.014 | 1.000 | 0.999 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.005 | 0.058 | 0.004 | 0.037 | 0.004 | 0.003 | 0.005 | 0.065 | 0.006 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.190 | 0.233 | 0.217 | 0.200 | 0.289 | 0.244 | 0.270 | 0.246 | 0.261 | 0.112 | 0.057 | 0.105 | 0.048 | 0.060 |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.777 | 0.643 | 0.793 | 0.724 | 0.670 | 0.718 | 0.674 | 0.624 | 0.742 | 0.910 | 0.933 | 0.861 | 0.950 | 0.942 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.129 | 0.045 | 0.047 | 0.093 | 0.084 | 0.113 | 0.015 | 0.073 | 0.049 | 0.122 | 0.175 | 0.270 | 0.364 | 0.226 |
| Mg               | 1.887 | 1.983 | 1.930 | 1.922 | 1.939 | 1.906 | 2.019 | 1.954 | 1.932 | 1.851 | 1.829 | 1.748 | 1.623 | 1.769 |
| Mn               | 0.006 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.005 | 0.008 | 0.007 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.004 | 0.005 | 0.012 | 0.003 |
| Ca               | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.004 | 0.002 | 0.001 |

## Isomorphism in the divalent sites (M1 - M3)

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite | 93.60 | 97.78 | 97.62 | 95.38 | 95.85 | 94.40 | 99.26 | 96.40 | 97.53 | 93.82 | 91.27 | 86.62 | 81.68 | 88.67 |
| vonsenite | 6.40  | 2.22  | 2.38  | 4.62  | 4.15  | 5.60  | 0.74  | 3.60  | 2.47  | 6.18  | 8.73  | 13.38 | 18.32 | 11.33 |

## Isomorphism in the trivalent sites (M4)

|              |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite    | 79.94 | 68.84 | 78.21 | 75.33 | 69.58 | 74.41 | 71.02 | 66.74 | 73.54 | 89.04 | 94.15 | 89.04 | 95.10 | 94.01 |
| Al-ludwigite | 19.55 | 24.95 | 21.40 | 20.81 | 30.01 | 25.28 | 28.45 | 26.31 | 25.87 | 10.96 | 5.75  | 10.86 | 4.80  | 5.99  |
| azoproteite  | 0.51  | 6.21  | 0.39  | 3.85  | 0.41  | 0.31  | 0.53  | 6.95  | 0.59  | 0.00  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.00  |

Table 12. (continued)

| Sample                         | 2142    | 2203    | 2205    | 1300    | 1302    | 1466    | 1819    | 1821    | 1895    | 2140    | 2194    | 2196    | 2198    | 2222    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | MB      | MB      | MB      | CI      |
| N <sup>(2)</sup>               | 7       | 4       | 9       | 11      | 5       | 9       | 18      | 12      | 22      | 7       | 10      | 6       | 12      | 7       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 16.824  | 18.146  | 16.725  | 16.339  | 16.751  | 17.450  | 17.077  | 17.429  | 16.764  | 17.373  | 17.433  | 17.527  | 17.252  | 17.515  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.073   | 0.510   | 0.020   | 0.034   | 0.016   | 0.018   | 0.017   | 0.018   | 0.021   | 0.034   | 0.043   | 0.008   | 0.040   | 0.032   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.099   | 3.793   | 1.558   | 1.036   | 0.556   | 0.026   | 0.193   | 0.030   | 0.827   | 0.294   | 0.036   | 0.026   | 0.032   | 0.021   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 38.184  | 33.626  | 35.499  | 37.087  | 35.955  | 39.823  | 39.358  | 39.162  | 37.137  | 39.015  | 39.187  | 40.235  | 39.446  | 39.283  |
| FeO                            | 13.294  | 4.079   | 16.354  | 17.214  | 17.893  | 5.074   | 8.460   | 6.730   | 14.478  | 6.831   | 6.569   | 3.561   | 7.325   | 5.788   |
| MgO                            | 31.467  | 39.564  | 29.247  | 28.024  | 28.645  | 37.503  | 34.642  | 36.518  | 30.597  | 36.307  | 36.619  | 38.511  | 35.745  | 37.243  |
| MnO                            | 0.047   | 0.215   | 0.587   | 0.234   | 0.157   | 0.101   | 0.165   | 0.095   | 0.163   | 0.087   | 0.106   | 0.114   | 0.122   | 0.102   |
| CaO                            | 0.012   | 0.067   | 0.010   | 0.032   | 0.027   | 0.005   | 0.088   | 0.018   | 0.013   | 0.059   | 0.007   | 0.018   | 0.038   | 0.016   |
| Total                          | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Cations on the basis of 5 (O)

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 1.001 | 1.010 | 1.003 | 0.990 | 1.012 | 1.001 | 0.996 | 1.006 | 1.000 | 1.002 | 1.004 | 0.999 | 1.000 | 1.006 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.002 | 0.012 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.004 | 0.144 | 0.064 | 0.043 | 0.023 | 0.001 | 0.008 | 0.001 | 0.034 | 0.012 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.991 | 0.816 | 0.928 | 0.980 | 0.947 | 0.996 | 1.001 | 0.985 | 0.966 | 0.981 | 0.985 | 1.000 | 0.997 | 0.984 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.383 | 0.110 | 0.475 | 0.505 | 0.524 | 0.141 | 0.239 | 0.188 | 0.418 | 0.191 | 0.184 | 0.098 | 0.206 | 0.161 |
| Mg               | 1.617 | 1.902 | 1.515 | 1.466 | 1.495 | 1.858 | 1.745 | 1.820 | 1.576 | 1.809 | 1.824 | 1.897 | 1.790 | 1.848 |
| Mn               | 0.001 | 0.006 | 0.017 | 0.007 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | 0.003 | 0.005 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 |
| Ca               | 0.000 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |

## Isomorphism in the divalent sites (M1 - M3)

|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite | 80.85 | 94.53 | 76.13 | 74.38 | 74.05 | 92.95 | 87.95 | 90.64 | 79.04 | 90.45 | 90.84 | 95.09 | 89.68 | 91.99 |
| vonsenite | 19.15 | 5.47  | 23.87 | 25.62 | 25.95 | 7.05  | 12.05 | 9.36  | 20.96 | 9.55  | 9.16  | 4.91  | 10.32 | 8.01  |

## Isomorphism in the trivalent sites (M4)

|              |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ludwigite    | 99.40 | 83.96 | 93.45 | 95.70 | 97.63 | 99.90 | 99.21 | 99.90 | 96.50 | 98.69 | 99.80 | 99.90 | 99.80 | 99.80 |
| Al-ludwigite | 0.40  | 14.81 | 6.45  | 4.20  | 2.37  | 0.10  | 0.79  | 0.10  | 3.40  | 1.21  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.10  |
| azoproteite  | 0.20  | 1.23  | 0.10  | 0.10  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.00  | 0.10  | 0.10  |

(1) - OF = Ocna de Fier; BB = Baita Bihor; P = Pietroasa; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii.

(2) - number of point analyses.

2 - la teneur en aluminium assez élevée de la ludwigite de Masca-Baisoara, dans laquelle l'alumine (1,895 % en moyenne) est généralement présente en quantités modérées, alors que le titane, même représenté, se trouve en assez faibles quantités (0,02 à 0,51 % de  $TiO_2$ );

3 - la teneur mineure à modérée en  $Al_2O_3$  des ludwigites de Baita Bihor. Celles-ci sont presque dépourvues de titane mais assez riches en Mn (0,011 a.p.f.u. en moyenne). Comparées à elles, les ludwigites d'Ocna de Fier sont plus pauvres en Mn (jusqu'à 0,009 a.p.f.u.) et généralement plus riches en Al (jusqu'à 0,064 a.p.f.u.), mais également extrêmement pauvres en Ti;

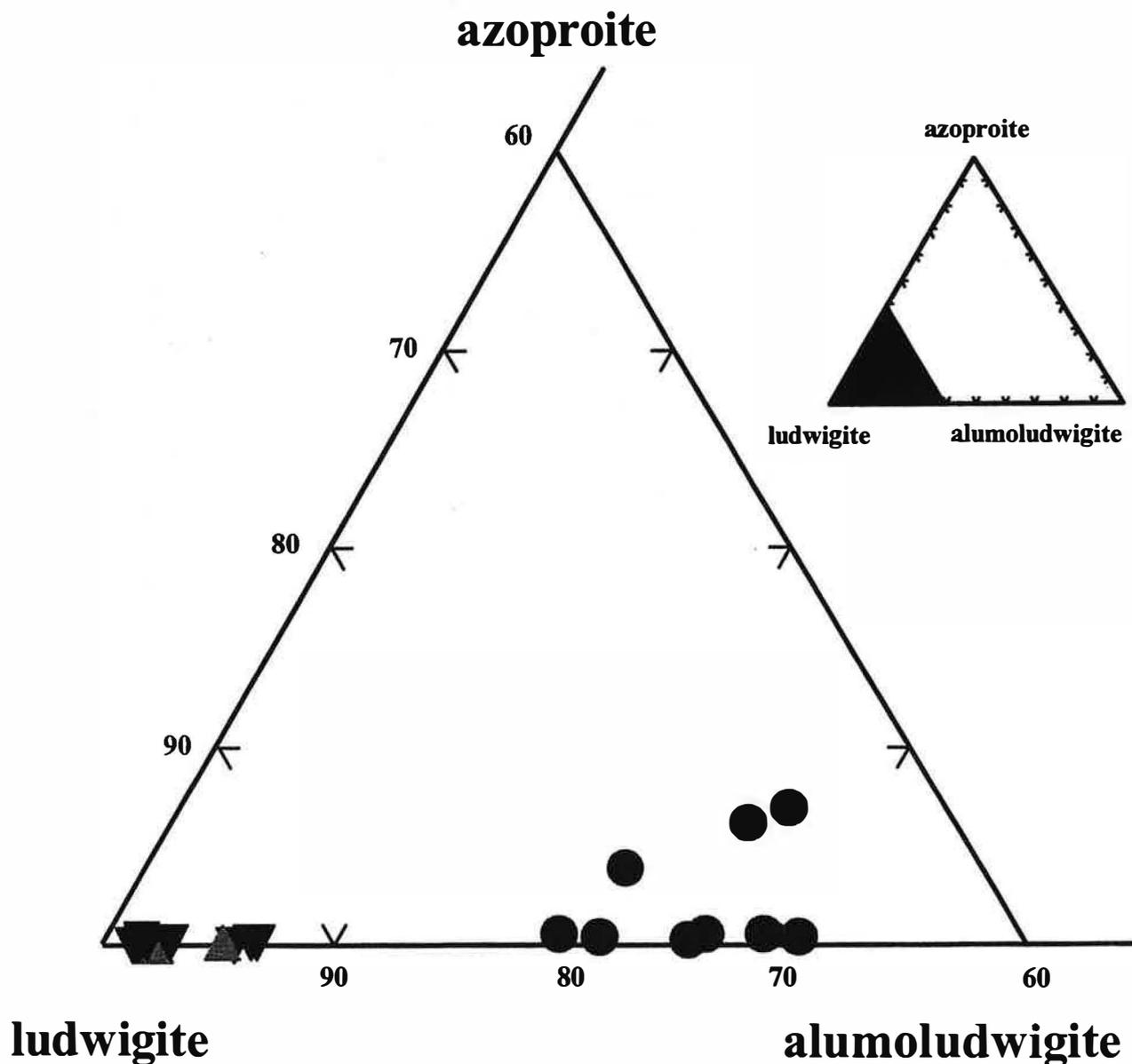
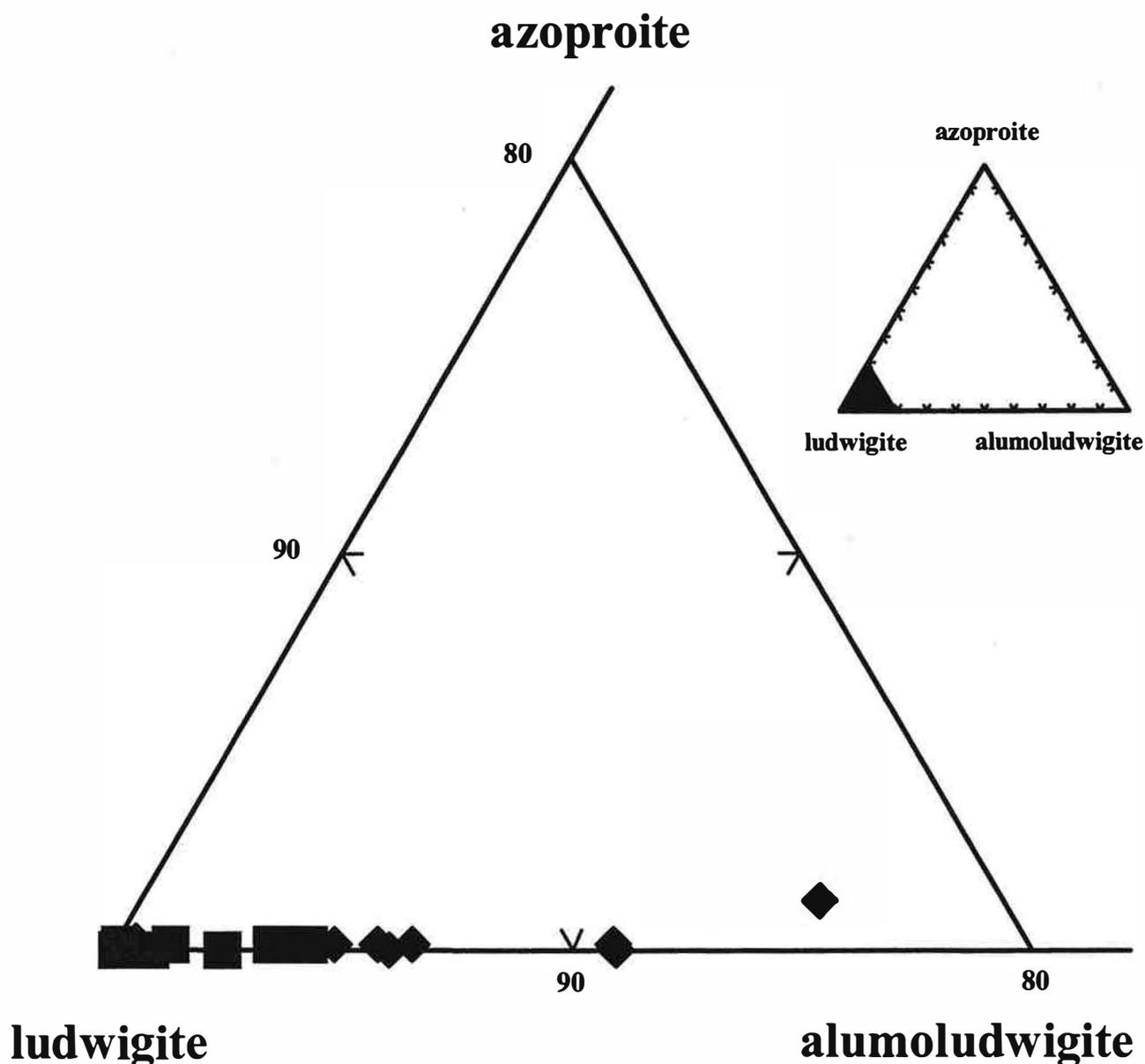


Figure 10. Ternary diagram showing the chemical differences between ludwigite from Ocna de Fier (reversed triangles), Baita Bihor (normal triangles) and Pietroasa (circles), as given by microprobe analysis.

4 - les teneurs extrêmement faibles en aluminium des ludwigites de Cacova Ierii, presque exemptes de cet élément ( $Al = 0,001 - 0,034$  a.p.f.u.), mais également de Ti, dont les teneurs arrivent à peine à  $0,001$  a.p.f.u..



**Figure 11. Ternary diagram showing the chemical differences between ludwigite from Cacova Ierii (squares) and Masca-Baisoara (diamonds), as given by microprobe analysis.**

Les ludwigites les plus magnésiennes ont été rencontrées à Pietroasa et les plus ferreuses à Cacova Ierii et Masca-Baisoara, mais les teneurs en Fe et Mg varient d'une façon indépendante d'un échantillon à l'autre dans chaque occurrence. On note une fois de plus la variabilité extrême des teneurs en  $Fe^{2+}$  des échantillons analysés, qui passent de  $0,12$  à  $0,29$  atomes par maille à Ocna de

Fier, de 0,11 à 0,12 atomes par maille à Baita Bihor, de 0,01 à 0,13 atomes par maille à Pietroasa, de 0,12 à 0,48 atomes par maille à Masca-Baisoara et de 0,10 à 0,53 atomes par maille à Cacova Ierii. Malgré cette variation assez large, on constate que tous les termes analysés sont des ludwigites, donc le site M3 est essentiellement occupé par Mg. Quant aux sites M4, ceux-ci sont, comme attendu, occupés en majorité par  $Fe^{3+}$ . La situation particulière de la ludwigite de Pietroasa, plus alumineuse, ne change pas les données du problème. Ainsi qu'on l'a également constaté grâce à l'analyse chimique par voie humide, la teneur en alumine de la ludwigite de cette occurrence est assez élevée, mais reste caractéristique pour un terme situé dans le champ de la ludwigite du diagramme ternaire  $Fe^{3+} - Al - Ti^{4+}$ .

Les traits essentiels de la composition du minéral ressortent facilement si on utilise ce type de diagramme. Toutes les compositions chimiques des ludwigites du tableau 12 ont donc été représentées dans les diagrammes équivalents ludwigite - alumoludwigite - azoproïte de figures 10 et 11. Cette représentation met immédiatement en évidence l'originalité de la composition chimique de la ludwigite de Pietroasa, dont la richesse particulière en Al résulte clairement de figure 10. Elle permet également la distinction entre les ludwigites de Cacova Ierii et celles de Masca-Baisoara, qui sont généralement plus riches en Al et dont la plupart des projections s'écartent visiblement des celles des termes en provenance de Cacova Ierii (figure 11). Notons enfin que l'aluminosité variable des ludwigites de Masca-Baisoara, telles qu'elle apparaît sur le diagramme ternaire de figure 11, a été déjà constatée.

#### 4.2.10.2. Eléments mineurs et en traces

Compte tenu que du point de vue chimique les ludwigites analysées montrent une assez grande variabilité par rapport aux teneurs en Mg, Fe et Al, on peut supposer que les éléments mineurs et en traces qui accompagnent les majeurs enregistrent également des variations. Des teneurs significatives en Mn, Sn et Ti dans les ludwigites ont été répertoriées par Leonard *et al.* (1962) ou Aleksandrov (1961; 1982), mais on doit considérer également la présence potentielle de Sb, Ni, *etc.*, comme en témoigne l'existence des termes extrêmes chestermanite (Erd et Foord, 1988) ou bonaccordite (de Waal *et al.*, 1974). La présence de tels éléments dans la ludwigite a été remarquée par plusieurs auteurs, mais on dispose d'un nombre réduit de déterminations quantitatives. Signalons que Ionescu *et al.* (1971) ont trouvé dans la ludwigite de Masca-Baisoara Sb, Mn, Bi comme éléments mineurs et Sn, Mo, Co, Pb, Ag comme éléments en traces.

Une première vue sur quelques échantillons de ludwigite analysés pour les majeurs montre que, dans les ludwigites de la province banatitique de Roumanie, la gamme des éléments en traces

est assez limitée. Par spectrographie d'émission (analyste Veronica Alexe) ont été décelés en outre: Sn, Ti, Mn en teneur faible; Sb, Ni en traces; V, Co en faibles traces (< 10 ppm).

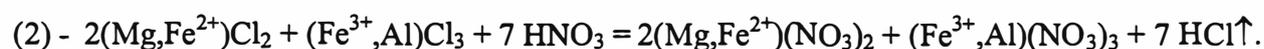
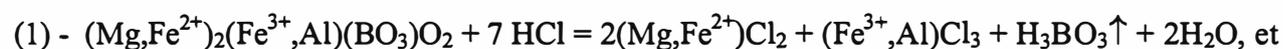
#### 4.2.10.2.1. Analyse par spectrométrie à plasma

Compte tenu de la nouveauté de l'utilisation de ce type d'analyse pour le dosage des éléments en traces dans la ludwigite, les résultats obtenus ont été corrigés d'après l'analyse d'un blanc, choisi pour correspondre du point de vue chimique au pôle magnésien extrême de la série ludwigite - vonsénite. La synthèse du blanc a été faite à partir d'un mélange de  $H_3BO_3$ , MgO (Merk suprapurs) et de  $Fe_2O_3-\alpha$  (hématite synthétique) provenant de l'oxydation contrôlée du fer pur, dont l'analyse par activation neutronique donne moins de 0,1 ppm de Sc, W et Bi et moins de 1 ppm de Co, Ni, Ag, Cr, As, Sb et Mo. Un mélange pulvérisé de ces trois composés, soigneusement homogénéisés et pris dans les proportions imposées par la stoechiométrie (soit 0,4128 g MgO, 0,3167g  $H_3BO_3$  et 0,4089 g  $Fe_2O_3$  pour 1 g de ludwigite exempte de  $H_2O$  en provenance de l'acide orthoborique), a été d'abord chauffé à une température de 120°C dans un creuset en platine, puis pesé et passé en solution en utilisant la même procédure que pour les échantillons analysés. Compte tenu de l'hygroscopicité extrême du  $B_2O_3$ , l'acide orthoborique a été préféré à celui-ci, pour éviter l'hydratation partielle du mélange de départ et les variations de masse qu'en découlent.

En ce qui concerne la mise en solution des échantillons à analyser, elle a été faite selon une technique destinée à permettre la volatilisation précoce du bore, dont une bonne partie des composés binaires et ternaires sont spontanément volatils (Maxwell, 1968), donc posent des problèmes de constance de masse. Le mode opératoire utilisé est basé sur la solubilité plus accentuée en HCl de la ludwigite (lentement soluble en acides *cf.* Palache *et al.*, 1951) par rapport aux serpentines et à la szaïbelyite, qui l'accompagnent fréquemment dans les produits des séparations magnétiques.

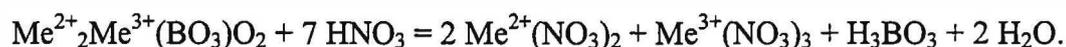
Des échantillons pulvérisés de ludwigite, sélectionnés après un tri minutieux sous la loupe binoculaire, séparation magnétique à l'aide d'un séparateur Frantz et après lavage à l'acide nitrique 0,5 M, ont été solubilisés par attaque prolongée, à froid, par de l'acide chlorhydrique analypur (36 %), dans des verres en pyrex. Cette réaction est suivie d'une précipitation d'un résidu insoluble, constitué de szaïbelyite et serpentine  $\pm$  chlorite et dont la nature exacte a été précisée par diffractométrie des rayons X. Après l'élimination par filtrage du précipité et lavage abondant avec de l'eau distillée du papier filtre rapide utilisé, la solution filtrée a été mise à sec par chauffage prolongé à 250°C. Ce chauffage a éliminé en principe les quantités d'acide orthoborique produit par l'attaque.

Le matériel ainsi obtenu se présente sous la forme d'une masse finement cristallisée et modérément hydratée, mais très hygroscopique. Cette hygroscopicité extrême s'ajoute à la tendance naturelle d'une grande partie de chlorures de fixer de l'eau de constitution (voir Fleischer et Mandarino, 1995). On a préféré donc d'agir d'une manière qui empêche l'hydratation excessive des échantillons analysés, en procédant à une réaction de double échange, destinée à transformer les mélanges de chlorures en mélanges de nitrates. Le produit cristallisé initial a donc été attaqué à deux reprises par de l'acide nitrique 5,5 M, à chaud (150°C). Pour une ludwigite théorique, la succession des réactions peut s'écrire:

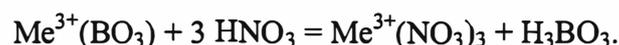
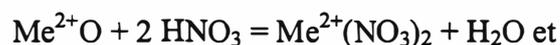


Après la recristallisation du mélange de nitrates par chauffage lent à 80°C, le solide obtenu est séché à l'étuve à 110°C puis pesé rapidement. Il faut noter ici que la déshydratation du mélange de nitrates est en principe très progressive et éminemment réversible. L'explication de ce comportement consiste dans la tendance de certains nitrates à capter de l'eau dans leurs réseaux. Si on prend comme exemple des composés naturels connus, comme la nitromagnésite ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou la nitrocalcite ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), il résulte que le mélange de nitrates qu'on a obtenu est loin d'être anhydre. Elle est pourtant moins hygroscopique que le mélange de chlorures équivalent, donc préférable. De plus, les mesures de la perte au feu à 200°C prouvent que le gain de masse par hydratation ne dépasse jamais 3 % et permettent parallèlement d'appliquer des corrections.

En fait, les analyses qu'on a entreprises ont été effectuées sur des nitrates, donc des corrections sont tout à fait nécessaires. En principe, la succession de réactions donnée plus haut peut être imaginée, pour une ludwigite hypothétique de composition complexe, comme suivant un schéma simplifié de type:



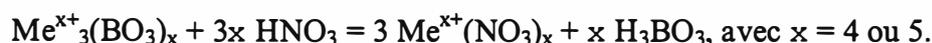
Décomposée, cette réaction peut être réduite à une attaque acide des deux composés théoriques de la ludwigite initiale, c'est-à-dire l'oxyde  $\text{Me}^{2+}\text{O}$  et l'orthoborate  $\text{Me}^{3+}(\text{BO}_3)$ . Les réactions correspondantes peuvent s'écrire:



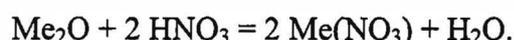
Il en résulte que la conversion ludwigite - nitrates est suivie d'un changement dans les concentrations initiales des cations métalliques, correspondant aux variations de masse induites par les transformations oxyde - nitrate et orthoborate - nitrate. Des indices de correction doivent donc être calculés, en prenant pour guide les possibilités de remplacements atomiques théoriquement "acceptables" dans une structure de type ludwigite. Le calcul est simple dans les situations des éléments trivalents ou divalents, supposés intervenir dans les composés orthoborate et oxyde respectivement. Il est réduit en effet au calcul des rapports des masses moléculaires des nitrates produits rapportées à la masse moléculaire du composé initial (oxyde ou orthoborate). La présence dans la structure de la ludwigite des éléments tétravalents et pentavalents pose en effet des problèmes. En nous basant sur les études de structure, on peut imaginer des substitutions couplées de type  $Me^{4+} + Mg \leftrightarrow 2 Fe^{3+}$  et  $2 Me^{5+} + Mg \leftrightarrow 4 Fe^{3+}$ . Celles-ci placent les éléments tétra- ou pentavalents dans les composés orthoborate, en réduisant le problème de calcul du facteur de correction comme suit:

$$f = 3 \cdot (\text{masse moléculaire du nitrate}) / (\text{masse moléculaire de l'orthoborate}).$$

La réaction qui est à la base de la déduction du  $f$  peut être écrite comme:



Pour les éléments monovalents, supposés dans des composés de type oxyde, les facteurs calculés correspondent à une conversion oxyde - nitrate selon la réaction:



Le facteur de correction sera donc calculé selon l'équation:

$$f = 2 \cdot (\text{masse moléculaire du nitrate}) / (\text{masse moléculaire de l'oxyde}).$$

Les valeurs obtenues pour l'ensemble des facteurs de correction sont données dans le tableau 13.

Les mesures elles mêmes ont été effectuées après la solubilisation du matériel obtenu dans 4 ml d'eau distillée, par chauffage à 110°C pendant 2 heures dans des tubes fermées en TEFLON, suivie d'addition d'eau déionisée jusqu'à la dilution nécessaire (1:50). Les éléments dosés sont Ti, Al, Mn, Ca, K, P, Li, Sc, V, Co, Ni, Zn, Sr, Ba, Zr, Y, Nb et Ce. Les essais de dosage des autres terres rares (La, Yb, Nd), ainsi que du béryllium, ont prouvé que les teneurs de ces éléments se situent au-dessous de la limite de détection (1 ppm). Les teneurs en Cr et Cu sont toujours inférieures à 10 ppm.

Table 13. Mass correction factors for the transition ludwigite - nitrates

| Crt. no. | Cation           | Molecular mass |          |             | Quotient |
|----------|------------------|----------------|----------|-------------|----------|
|          |                  | Nitrate        | Oxide    | Orthoborate |          |
| 1        | K <sup>+</sup>   | 101.1069       | 94.2034  |             | 2.1466   |
| 2        | Li <sup>+</sup>  | 68.9459        | 29.8814  |             | 4.6146   |
| 3        | Ag <sup>+</sup>  | 169.8729       | 231.7354 |             | 1.4661   |
| 4        | Mg <sup>2+</sup> | 148.3148       | 40.3044  |             | 3.6799   |
| 5        | Mn <sup>2+</sup> | 178.9479       | 70.9375  |             | 2.5226   |
| 6        | Ca <sup>2+</sup> | 164.0898       | 56.0794  |             | 2.9260   |
| 7        | Co <sup>2+</sup> | 182.9430       | 74.9326  |             | 2.4414   |
| 8        | Ni <sup>2+</sup> | 182.7198       | 74.7094  |             | 2.4457   |
| 9        | Zn <sup>2+</sup> | 189.3798       | 81.3694  |             | 2.3274   |
| 10       | Cd <sup>2+</sup> | 236.4098       | 128.3994 |             | 1.8412   |
| 11       | Sr <sup>2+</sup> | 211.6298       | 103.6194 |             | 2.0424   |
| 12       | Ba <sup>2+</sup> | 261.3498       | 153.3394 |             | 1.7044   |
| 13       | Al <sup>3+</sup> | 212.9962       |          | 85.7907     | 2.4827   |
| 14       | Fe <sup>3+</sup> | 241.8620       |          | 114.6552    | 2.1095   |
| 15       | Mn <sup>3+</sup> | 240.9528       |          | 113.7473    | 2.1183   |
| 16       | Cr <sup>3+</sup> | 238.0107       |          | 110.8042    | 2.1480   |
| 17       | Sc <sup>3+</sup> | 230.9707       |          | 103.7652    | 2.2259   |
| 18       | La <sup>3+</sup> | 324.9202       |          | 197.7137    | 1.6434   |
| 19       | Sm <sup>3+</sup> | 336.4147       |          | 209.2082    | 1.6080   |
| 20       | Nd <sup>3+</sup> | 330.2547       |          | 203.0482    | 1.6265   |
| 21       | Eu <sup>3+</sup> | 337.9747       |          | 210.7682    | 1.6035   |
| 22       | Tb <sup>3+</sup> | 344.9401       |          | 217.7336    | 1.5842   |
| 23       | Lu <sup>3+</sup> | 360.9847       |          | 233.7782    | 1.5441   |
| 24       | Yb <sup>3+</sup> | 359.0547       |          | 231.8482    | 1.5487   |
| 25       | Y <sup>3+</sup>  | 247.9127       |          | 147.7142    | 1.8612   |
| 26       | Ce <sup>3+</sup> | 326.1347       |          | 198.9292    | 1.6395   |
| 27       | Ti <sup>4+</sup> | 295.9196       |          | 378.9398    | 2.3428   |
| 28       | Zr <sup>4+</sup> | 339.2396       |          | 508.8968    | 1.9999   |
| 29       | Hf <sup>4+</sup> | 426.5096       |          | 770.7028    | 1.6602   |
| 30       | Th <sup>4+</sup> | 480.0577       |          | 931.3471    | 1.5463   |
| 31       | U <sup>4+</sup>  | 486.0486       |          | 949.3198    | 1.5360   |
| 32       | Sn <sup>4+</sup> | 366.7096       |          | 591.3028    | 1.8605   |
| 33       | V <sup>5+</sup>  | 360.9665       |          | 446.8720    | 2.4233   |
| 34       | Nb <sup>5+</sup> | 402.9305       |          | 572.7640    | 2.1105   |
| 35       | As <sup>5+</sup> | 384.9461       |          | 518.8058    | 2.2260   |
| 36       | Sb <sup>5+</sup> | 431.7745       |          | 659.2910    | 1.9647   |
| 37       | W <sup>6+</sup>  | 556.1140       |          | 301.4664    | 1.8448   |
| 38       | Mo <sup>6+</sup> | 467.9694       |          | 213.5564    | 2.1913   |

Compte tenu que les éléments majeurs ont été dosés par voie humide ou estimés par analyse à la microsonde électronique, dans le tableau 14 on a jugé nécessaire seulement la reproduction des résultats concernant les éléments en traces. Les résultats présentés sont ceux obtenus par multiplication avec les facteurs de correction du tableau 13.

Table 14. ICPAES analyses of selected ludwigite samples from Romanian occurrences. Contents in p.p.m.

| Sample* | Nb     | Yb    | Th    | La    | Ce    | Sc    | V       | Co     | Ni     | Zn       | Sr    | Ba     | Zr     | Li      | Y      |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|--------|----------|-------|--------|--------|---------|--------|
| 1417 OF | 1.621  | 3.423 | 0.000 | 1.175 | 5.115 | 0.000 | 7.851   | 65.058 | 12.652 | 880.111  | 1.175 | 14.641 | 9.060  | 194.286 | 1.145  |
| 1418 OF | 1.192  | 3.035 | 0.506 | 2.399 | 7.952 | 0.000 | 10.541  | 27.216 | 12.372 | 392.971  | 0.177 | 9.622  | 22.205 | 165.195 | 13.568 |
| 1439 OF | 1.610  | 4.228 | 0.000 | 1.239 | 5.148 | 0.000 | 19.459  | 36.164 | 8.715  | 190.147  | 0.194 | 15.692 | 10.733 | 218.962 | 0.579  |
| 1798 OF | 1.621  | 4.243 | 0.000 | 1.494 | 6.886 | 0.000 | 23.385  | 37.655 | 12.353 | 228.177  | 0.502 | 18.800 | 11.813 | 210.131 | 0.908  |
| 2037 OF | 1.866  | 2.122 | 1.138 | 1.574 | 5.296 | 0.033 | 10.081  | 31.317 | 11.738 | 219.122  | 2.169 | 8.971  | 5.951  | 191.170 | 2.233  |
| 1168 OF | 1.359  | 2.277 | 2.397 | 0.700 | 4.230 | 0.000 | 7.924   | 23.861 | 13.268 | 231.799  | 0.636 | 9.356  | 5.611  | 146.234 | 1.018  |
| 969 MB  | 1.859  | 2.400 | 0.000 | 0.598 | 4.246 | 0.114 | 8.700   | 25.352 | 7.763  | 358.564  | 1.016 | 11.443 | 8.186  | 106.754 | 0.026  |
| 1305 MB | 1.351  | 2.865 | 0.000 | 0.601 | 3.451 | 0.000 | 23.336  | 26.657 | 5.281  | 126.041  | 0.132 | 10.525 | 7.298  | 134.027 | 0.210  |
| 1438 MB | 1.910  | 2.989 | 0.000 | 0.365 | 6.984 | 0.000 | 23.167  | 29.639 | 9.106  | 126.946  | 0.262 | 11.591 | 8.571  | 107.273 | 0.097  |
| 1452 MB | 2.279  | 2.462 | 0.000 | 0.488 | 5.427 | 0.254 | 38.046  | 29.453 | 12.409 | 123.867  | 0.375 | 9.208  | 16.728 | 117.143 | 0.223  |
| 1562 MB | 2.216  | 2.168 | 0.424 | 0.791 | 5.214 | 0.076 | 23.070  | 32.063 | 10.581 | 131.654  | 2.136 | 8.867  | 7.194  | 158.442 | 1.936  |
| 1835 MB | 2.045  | 5.358 | 0.000 | 1.403 | 8.148 | 0.000 | 14.249  | 57.601 | 12.391 | 418.324  | 0.612 | 20.281 | 15.100 | 136.104 | 0.527  |
| 998 CI  | 2.079  | 2.974 | 0.000 | 0.593 | 5.968 | 0.000 | 9.790   | 34.486 | 10.861 | 108.112  | 1.639 | 14.626 | 7.505  | 88.052  | 0.151  |
| 1058 CI | 2.018  | 3.035 | 0.000 | 0.822 | 5.115 | 0.033 | 41.923  | 32.249 | 8.995  | 173.487  | 0.843 | 14.271 | 13.738 | 135.845 | 0.465  |
| 1429 CI | 2.617  | 6.257 | 0.000 | 0.577 | 6.968 | 0.000 | 28.837  | 47.162 | 13.79  | 300.614  | 2.803 | 21.613 | 18.208 | 124.156 | 0.430  |
| 1430 CI | 1.726  | 2.834 | 0.000 | 0.891 | 4.771 | 0.000 | 30.533  | 32.249 | 7.240  | 140.166  | 0.204 | 43.670 | 7.550  | 61.299  | 0.268  |
| 1431 CI | 2.807  | 3.500 | 0.000 | 0.664 | 4.771 | 0.000 | 43.619  | 35.232 | 9.330  | 171.133  | 0.105 | 13.649 | 15.544 | 144.676 | 1.740  |
| 1477 CI | 2.490  | 2.602 | 0.000 | 0.526 | 4.623 | 0.000 | 18.102  | 30.012 | 9.162  | 154.110  | 0.738 | 13.486 | 8.172  | 96.364  | 0.164  |
| 1850 BB | 2.174  | 2.524 | 0.000 | 1.052 | 6.099 | 0.038 | 106.620 | 38.401 | 15.489 | 2705.526 | 1.140 | 12.020 | 20.725 | 128.312 | 0.326  |
| 1865 P  | 10.109 | 1.505 | 0.135 | 2.531 | 4.607 | 3.806 | 152.182 | 19.946 | 18.661 | 222.744  | 1.375 | 6.647  | 28.719 | 168.832 | 2.140  |

\* Sample locations: OF = Ocna de Fier; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii; BB = Baita Bihor; P = Pietroasa.

Notons enfin qu'une partie des échantillons dont le chimisme est présenté dans le tableau 10 a été également analysée pour Sb et Sn en utilisant la spectrométrie à plasma inductivement couplée à la spectrométrie de masse (ICPMS). Les quelques déterminations effectuées ont mené, après la correction de masse déjà décrite, aux résultats du tableau 15.

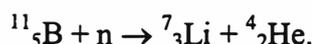
**Table 15. ICPMS analyses of selected samples of ludwigite from Romanian occurrences (ppm)**

| Sample | 1417 OF | 1418 OF | 1439 OF | 1798 OF | 1058 CI | 1430 CI | 1477 CI | 969 MB | 1562MB |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|
| Sb     | 86.78   | 123.43  | 98.91   | 68.61   | 10.12   | 11.12   | 8.03    | 88.13  | 48.62  |
| Sn     | 3.72    | 5.12    | 12.04   | 5.43    | 558.12  | 603.21  | 444.21  | 554.24 | 867.53 |

#### 4.2.10.2.2. Analyse par activation neutronique

Avant d'examiner les résultats, il est nécessaire de rappeler les difficultés inhérentes à l'analyse par activation neutronique de minéraux qui contiennent du bore, tels que la ludwigite.

Les problèmes dans l'application de cette méthode pour le dosage des différents éléments dans ce type de composés sont causés en principe par la capacité élevée du bore d'absorber les neutrons incidents pendant l'irradiation. Ce phénomène est dû à la largeur de la section efficace transversale de capture des neutrons par le bore. Pour l'isotope  $^{11}\text{B}$ , dont l'abondance naturelle est de 80,2 %, cette section est de 0,005 barns (1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>): Brown *et al.* (1978). Elle est par contre beaucoup plus élevée pour l'autre isotope,  $^{10}\text{B}$  (abondance naturelle 19,8 %). Même si en principe la section efficace transversale de capture des neutrons par cet isotope est assez petite (0,5 barns) et comparable en ordre de grandeur avec celles de beaucoup d'autres éléments (Na, Al, Si, Ca ont des sections de capture comprises entre 0,10 et 0,41 barns), en réalité elle augmente dès que l'irradiation commence, par suite de la réaction:



L'influence d'une section de capture de neutrons élevée s'exerce directement sur la valeur du taux de production R d'un nuclide après l'irradiation avec des neutrons thermiques. Selon Faure (1986) celui-ci peut être calculée à l'aide de l'équation:

$$R = N \cdot a \cdot \sigma \cdot F,$$

où: N = le nombre d'atomes-cible d'un certain élément présent dans l'échantillon irradié;

a = l'abondance isotopique de l'isotope-cible;

$\sigma$  = la section efficace du nuclide-cible, exprimée en barns;

F = le flux neutronique exprimé en neutrons/cm<sup>2</sup> par second.

Il en résulte qu'une suppression significative du flux neutronique induit une diminution substantielle du taux R de production et par conséquent de l'activité  $\gamma$  des nuclides irradiés. En conséquence, les différences analytiques par rapport aux standards observables dans un échantillon contenant du bore ne seront pas dues seulement à la concentration de chaque élément dosé dans l'échantillon en cause, mais aussi à un certain degré de suppression du flux neutronique par le bore. On peut donc conclure qu'une technique qui permettra d'enlever le bore avant l'analyse mènera à des valeurs analytiques meilleures. Une telle technique, supposant la volatilisation du bore avant l'analyse, a d'ailleurs été proposée par King *et al.* (1988) comme adjuvant de l'analyse par activation neutronique des tourmalines, et a déjà prouvé sa fiabilité.

Par conséquent, nous avons procédé de telle manière qu'on volatilise le bore, en analysant les mêmes mélanges de nitrates qu'on a préparés pour l'analyse par spectrométrie à plasma. Le protocole expérimental utilisé pour l'obtention des précipités à analyser a déjà été décrit (*vide supra*) et les facteurs de correction sont les mêmes que ceux donnés dans le tableau 13.

Outre les éléments dont les teneurs sont données dans le tableau 16, on a recherché Ag, Cd, Lu, Nd, Eu, Tb, Yb, Ta, mais les teneurs évaluées ont été constamment situées sous la limite de détection: 5 ppm pour Nd, 2 ppm pour Cd, 0,5 ppm pour Ag, 0,1 ppm pour Yb, Tb et Ta, 0,02 ppm pour Eu et 0,01 ppm pour Lu.

**Table 16. Contents in minor elements in selected ludwigite samples as determined by neutron activation\***

| Location | Ocna de Fier |       |       |       | Masca-Baisoara |       |       | Cacova Ierii |       |       | Pietroasa |
|----------|--------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-----------|
| Sample   | 1168         | 1417  | 1418  | 2037  | 969            | 1438  | 1562  | 1058         | 1430  | 1477  | 1027      |
| Co       | 0.98         | 19.78 | 3.17  | 6.59  | 0.49           | 0.98  | 5.13  | 3.42         | 4.39  | 4.39  | 3.66      |
| Zn       | 193          | 500   | 317   | 151   | 35             | 9     | 9     | 81           | 93    | 123   | 137       |
| Cr       | 60.14        | 12.46 | 11.38 | 12.89 | 5.37           | 19.76 | 9.02  | 7.95         | 10.74 | 47.26 | 21.48     |
| Sc       | 0.11         | 0.11  | 0.11  | 0.11  | 0.33           | 0.13  | <0.11 | 0.22         | 0.13  | 0.22  | 2.67      |
| La       | 0.25         | 0.25  | 2.05  | 0.41  | 0.08           | 0.16  | 0.33  | 0.07         | 0.49  | 0.16  | 0.41      |
| Sm       | 0.08         | 0.02  | 0.16  | 0.05  | 0.01           | 0.01  | 0.03  | 0.01         | 0.02  | 0.05  | 0.03      |
| Ce       | 0.49         | 0.49  | 2.62  | 0.82  | 0.16           | 0.49  | 0.82  | 0.33         | 0.98  | 0.49  | 0.41      |
| Th       | 2.32         | 0.15  | 1.08  | 0.62  | <0.15          | <0.15 | <0.15 | <0.15        | 0.31  | <0.15 | <0.15     |
| U        | 1.38         | 1.08  | 1.08  | 1.23  | <0.75          | 1.54  | 0.77  | 0.77         | 0.92  | 0.77  | <0.75     |
| As       | 8.90         | 66.78 | 13.80 | 9.13  | 13.36          | 10.02 | 4.45  | 0.89         | 3.56  | 0.67  | 17.81     |
| Sb       | 32.42        | 60.91 | 64.84 | 53.05 | 88.41          | 23.97 | 29.47 | 10.61        | 15.72 | 10.81 | 145.39    |
| Mo       | 8.77         | 6.57  | 6.57  | 10.96 | 4.38           | 6.57  | 4.38  | 8.77         | 5.48  | 5.48  | <2.19     |
| W        | 11.07        | 7.38  | 7.38  | 7.38  | 23.98          | 20.29 | 12.91 | 3.69         | 3.69  | 5.53  | 5.53      |

\* - contents expressed in ppm, after boron volatilization and corrections induced by the mass changes.

Par rapport aux résultats obtenus par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (tableau 14), les résultats du tableau 16 font apparaître des différences assez importantes en ce qui concerne les teneurs en Co, La, Ce et Sc des échantillons analysés. La différence est notable dans le cas du cobalt, dont les teneurs déterminées par ICPAES sont de 2 à 8 fois plus grandes, mais n'est pas significative dans le cas des autres trois éléments, dont l'ordre de grandeur est approximativement le même. Notons également que les teneurs en Sb déterminées par activation neutronique sont toujours comparables avec les teneurs équivalentes déterminées par ICPMS (tableau 15). Il résulte que dans le cas de Co on peut soupçonner une erreur due à l'une des méthodes utilisées.

#### 4.2.10.2.3. Remarques sur les teneurs en éléments mineurs

On a parlé plus haut (4.2.1, 4.2.2) des substitutions isomorphiques possibles dans le groupe de la ludwigite. On a déjà traité l'isomorphisme impliquant deux des éléments dont la présence est ubiquiste dans les ludwigites naturelles, à savoir l'aluminium et le titane. Avant de passer aux autres éléments dont la présence peut induire un isomorphisme limité au cadre du groupe, il reste à préciser le rôle joué par chacun de deux éléments dans le réseau du minéral.

La présence d'aluminium dans les sites M4 de la structure du minéral a été établie par Bonazzi et Menchetti (1989) et a comme signification majeure le fait que, dans les termes naturels de la série ludwigite - vonsénite, on peut établir une corrélation inverse entre les teneurs en  $\text{Fe}^{3+}$  et les teneurs en Al exprimées en atomes par maille. Ce fait est évident si on regarde les données d'analyse des tableaux 10 et 12. Pour le rendre encore plus clair, les teneurs en aluminium des ludwigites dont les analyses sont données dans le tableau 10 sont portées, dans la figure 12, en fonction des teneurs en  $\text{Fe}^{3+}$  des mêmes échantillons. Ce diagramme montre qu'il existe une relation de proportionnalité inverse entre les deux variables.

Quant au titane, sa corrélation avec le  $\text{Fe}^{3+}$  est moins nette. Notons que les teneurs en  $\text{TiO}_2$  des ludwigites dont les analyses sont présentées dans le tableau 10 ont une légère tendance à être inversement proportionnelles aux teneurs en  $\text{Fe}^{3+}$  exprimées en a.p.f.u.. On rapprochera ce comportement de celui du magnésium, dont les teneurs exprimées en atomes par maille ont une tendance plus ou moins claire à montrer une corrélation positive avec les teneurs en  $\text{TiO}_2$  (diagramme non reproduit à cause de sa faible utilité), et on a une illustration de la substitution conjointe  $2 \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Mg} + \text{Ti}^{4+}$  imaginée par Konev *et al.* (1970).

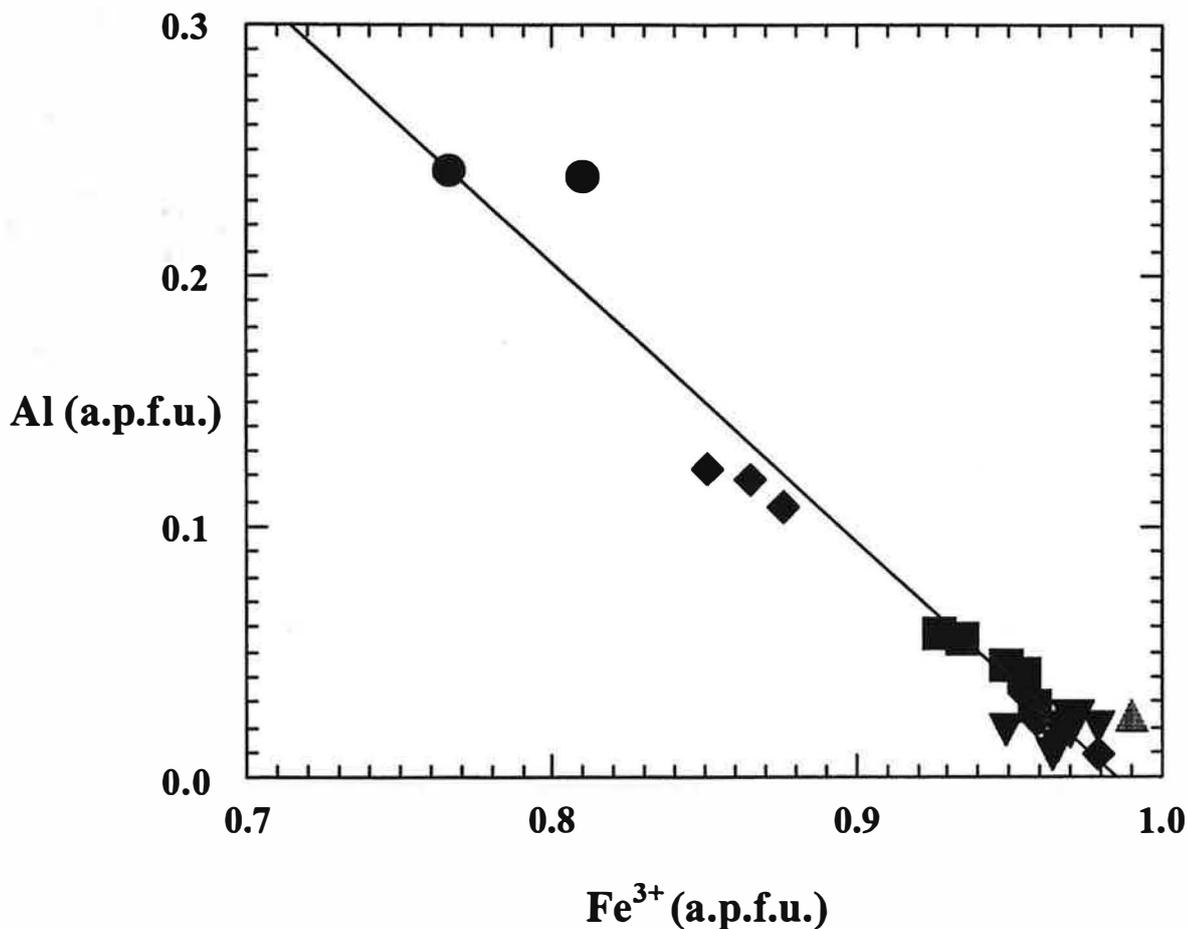


Figure 12. Correlation between  $\text{Fe}^{3+}$  and Al in ludwigite, as given by the analyses in Table 10. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Baita Bihor (normal triangles), Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds) and Pietroasa (circles).

#### 4.2.10.2.3.1. Le manganèse

Le manganèse a une présence constante dans les ludwigites analysées. Par rapport aux autres éléments mineurs, les teneurs en cet élément sont relativement élevées: 0,001 à 0,025 atomes par maille ont été calculés sur la base des analyses des tableaux 10 et 12. On peut dire que, comparées aux ludwigites de la plupart des occurrences connues, les ludwigites roumaines sont normalement compensées en cet élément, dont les teneurs ne dépassent que rarement 0,42 % en poids d'oxyde (Aleksandrov, 1982). La situation citée par Gramenitsky (1966) d'une ludwigite à 6-8 %  $\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)_2$  dans la solution solide, est plutôt une exception. En fait, même si la plupart des auteurs qui ont publié des analyses de ludwigite (*p. ex.* Vlisidis et Schaller, 1974 et Aleksandrov,

1961; 1982) ont considéré que l'état de valence du manganèse est  $Mn^{2+}$ , il est très vraisemblable qu'il s'y trouvait plutôt sous la valence 3. En effet, des minéraux du groupe de la ludwigite où le manganèse semble bien être sous la valence 3 sont connus, par exemple la fredrikssonite (Dunn *et al.*, 1983). Par ailleurs, Norrestam *et al.* (1989) ont montré l'existence de  $Mn^{3+}$  dans une maille de type ludwigite en étudiant le composé synthétique  $Mg_{1.93(2)} Mn_{1.07(2)} O_2 BO_3$ . Il en serait de même de tout le groupe de la pinakiolite (Takeuchi *et al.*, 1950; 1978; Moore et Araki, 1974), mais les incompatibilités structurales existantes entre les deux familles d'oxyborates (chapitre 4.2.2) ne permettent pas les parallélismes.

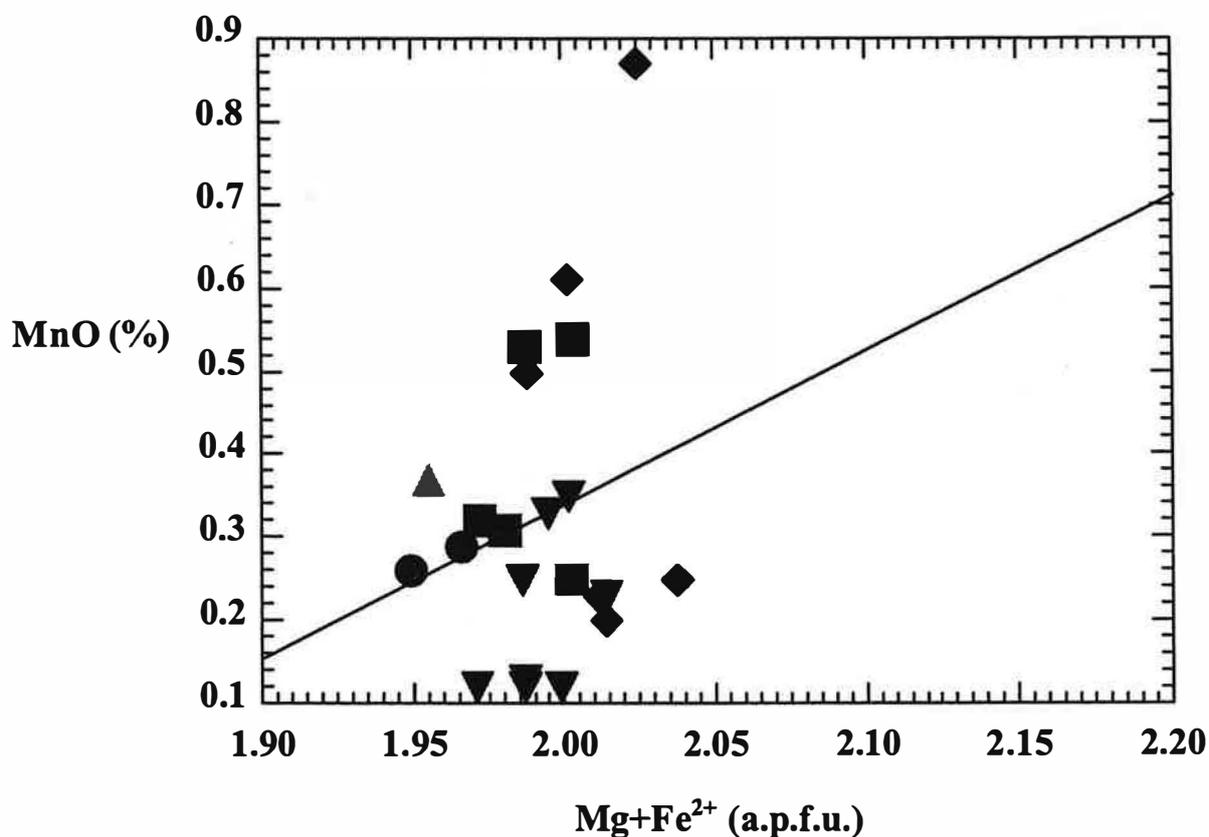


Figure 13. Correlation between  $Mg+Fe^{2+}$  (a.p.f.u.) and MnO (%) in ludwigite, as given by the analyses in Table 10. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Baita Bihor (normal triangles), Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds) and Pietroasa (circles).

Il ressort des indications antérieures que l'incorporation assez importante de manganèse dans certaines ludwigites analysées met en jeu une substitution à préciser. Même si dans les calculs des résultats analytiques des tableaux 10 et 12 on a déjà estimé l'état divalent d'oxydation du manganèse, une double projection des teneurs en cet élément dans des diagrammes binaires  $Mg+Fe^{2+}$  (a.p.f.u.) - MnO (%) et  $Fe^{3+}$  (a.p.f.u.) - MnO (%) respectivement montre que le manganèse

se substitue plutôt au  $\text{Fe}^{3+}$ . Un regard sur les deux diagrammes des figures 13 et 14 permet d'aboutir facilement à cette constatation, vue la corrélation inverse plus évidente entre  $\text{Fe}^{3+}$  et MnO face à la corrélation plutôt positive entre MnO et les deux éléments divalents.

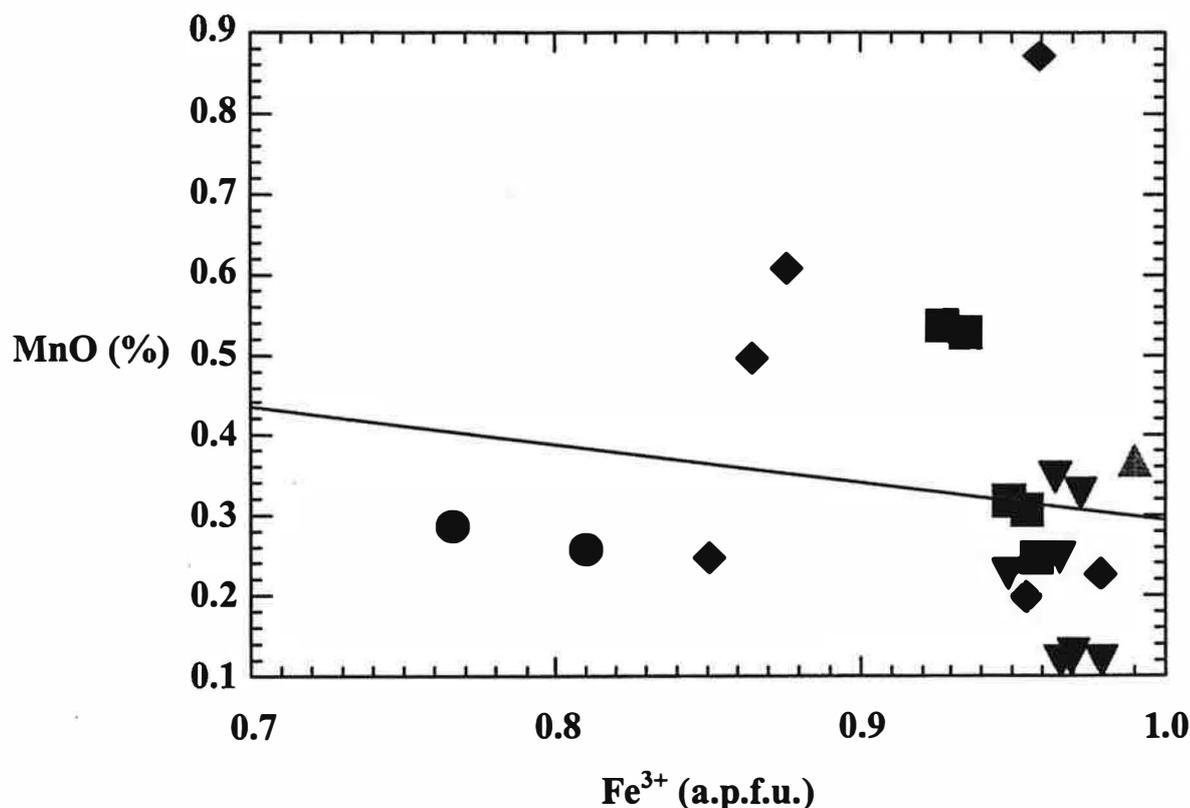


Figure 14. Correlation between  $\text{Fe}^{3+}$  (a.p.f.u.) and MnO (%) in ludwigite, as given by the analyses in Table 10. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Baita Bihor (normal triangles), Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds) and Pietroasa (circles).

#### 4.2.10.2.3.2. L'étain

La présence de l'étain dans la ludwigite a été mise en évidence par la plupart des auteurs qui ont publié des analyses de ce minéral. Aleksandrov (1961; 1982), Leonard *et al.* (1962) ou Vlisidis et Schaller (1974) ont publié des analyses de ludwigite renfermant jusqu'à 0,30, 1,20 ou 1,62 % Sn respectivement. Belov (1967) signale que la présence de traces d'étain (jusqu'à 2 %  $\text{SnO}_2$ ) caractérise la plupart des ludwigites naturelles et que la synthèse *in vitro* a prouvé la capacité remarquable de la ludwigite d'englober cet élément: jusqu'à 20 %  $\text{SnO}_2$  peuvent être contenus dans une ludwigite stannifère. En fait, Belov (1967) anticipait les résultats des synthèses hydrothermales de vonsénites stannifères réussies par Diman et Nekrasov (1969), qui ont révélé dans celles-ci des teneurs allant jusqu'à 6,1 % Sn (7,74 %  $\text{SnO}_2$  en équivalent). Enfin, l'étude par spectrométrie

Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  entrepris par Aleksandrov *et al.* (1967) a montré que dans la ludwigite l'étain est présent sous forme tétravalente et qu'il se substitue vraisemblablement à  $\text{Fe}^{3+}$ . Le remplacement diadochique de  $\text{Fe}^{3+}$  par l'étain, conduisant à un isomorphisme partiel de la ludwigite et de l'hulsite, a été admis par Diman et Nekrasov (1969). L'incompatibilité structurale entre la ludwigite et l'hulsite (voir chapitre 4.2.2) limite l'admission de l'étain dans les structures de type ludwigite.

Nous avons donc tenté de faire apparaître à l'aide des analyses des tableaux 10 et 15 le mécanisme de substitution permettant à l'étain d'entrer dans le réseau de la ludwigite. Le diagramme des teneurs en Sn en fonction de la ferruginité (non reproduit ici à cause de son faible relevance) semble indiquer une tendance générale: dans les ludwigites analysées, la teneur en Sn (tout comme le pourcentage de  $\text{SnO}_2$  déduit) est d'autant plus élevée que le minéral est riche en fer. Nos données sont donc concordantes avec celles d'Aleksandrov *et al.* (1967) ou d'Aleksandrov (1975) qui ont constaté que l'admission de l'étain dans le réseau de la ludwigite croît progressivement jusqu'au terme à 50 moles pour-cent de vonsénite dans la solution solide. Le fait que la corrélation  $\text{Sn} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  est directe et non inverse, comme la corrélation  $\text{Sn} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  (figure 15, en bas), prouve que l'étain des ludwigites n'est pas un substituant de  $\text{Fe}^{2+}$ , comme Belov (1967) l'a supposé sur base d'analogies avec les silicates, mais un substituant de  $\text{Fe}^{3+}$  dans un système de substitutions couplées. Cela s'explique qualitativement en comparant les rayons cationiques moyens mesurés ou extrapolés dans différentes structures cristallines par Shannon et Prewitt (1969) pour  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en coordination octaédrique:

$$\text{Sn}^{4+} = 0,690 \text{ \AA}$$

$$\text{Sn}^{2+} = 0,930 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe}^{3+} = 0,645 \text{ \AA}$$

$$\text{Fe}^{2+} = 0,770 \text{ \AA}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 0,720 \text{ \AA}$$

En supposant la constance du rayon ionique de l'oxygène pour une structure non-déformée, il résulte que la distance moyenne  $\text{Sn}^{4+} - \text{O}$  est plus proche de la distance moyenne  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$  que la distance  $\text{Sn}^{2+} - \text{O}$  des distances  $\text{Fe}^{2+} - \text{O}$  ou  $\text{Mg}^{2+} - \text{O}$ , ce qui explique l'affinité cristalochimique de  $\text{Sn}^{4+}$  pour les positions M4. Observons également que le comportement de l'étain dans les ludwigite analysées ressemble à celui du titane, du moment que la corrélation entre les teneurs des deux éléments est visiblement directe (figure 15, en haut).

Notons enfin que les teneurs en Sn peuvent être considérées comme une empreinte géochimique particulière des ludwigite analysées. Il faut mentionner dans ce sens que les ludwigites de Cacova Ierii et Masca-Baisoara possèdent une composition beaucoup plus stannifère que celle de la ludwigite d'Ocna de Fier (tableau 15), qui est presque exempte de cet élément.

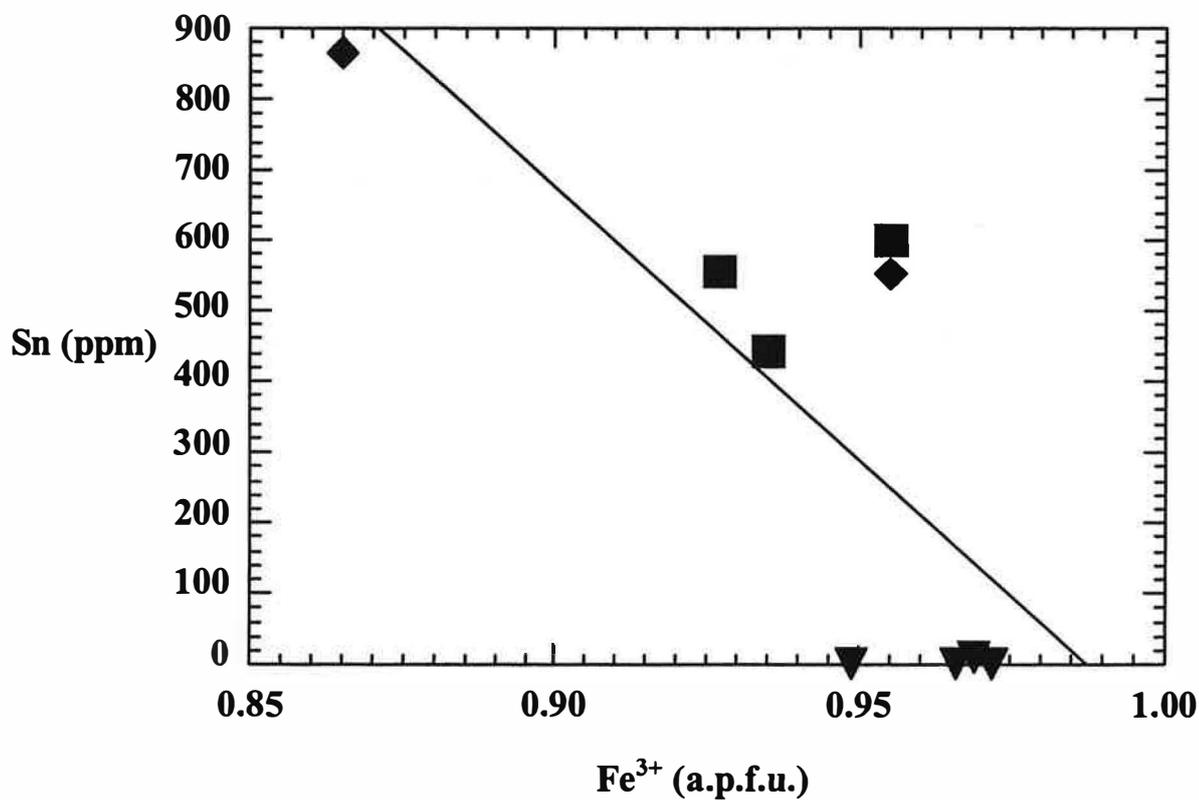
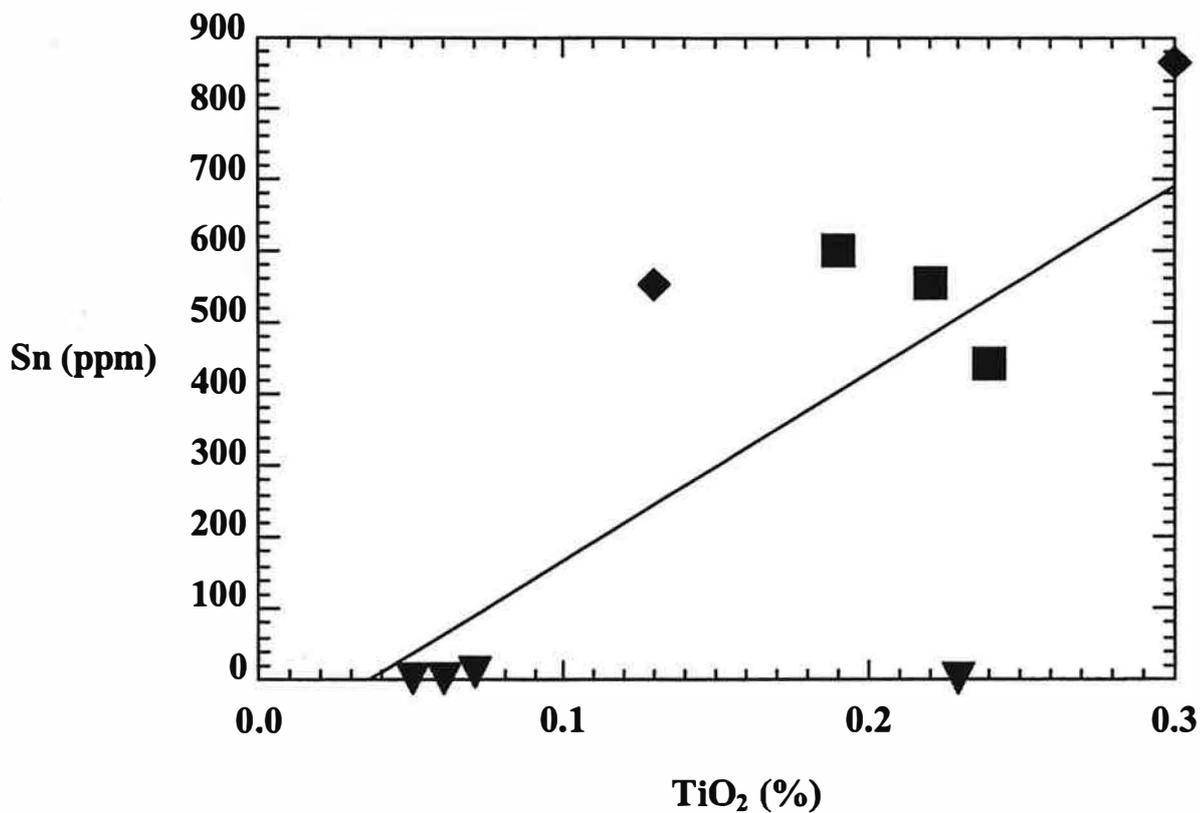
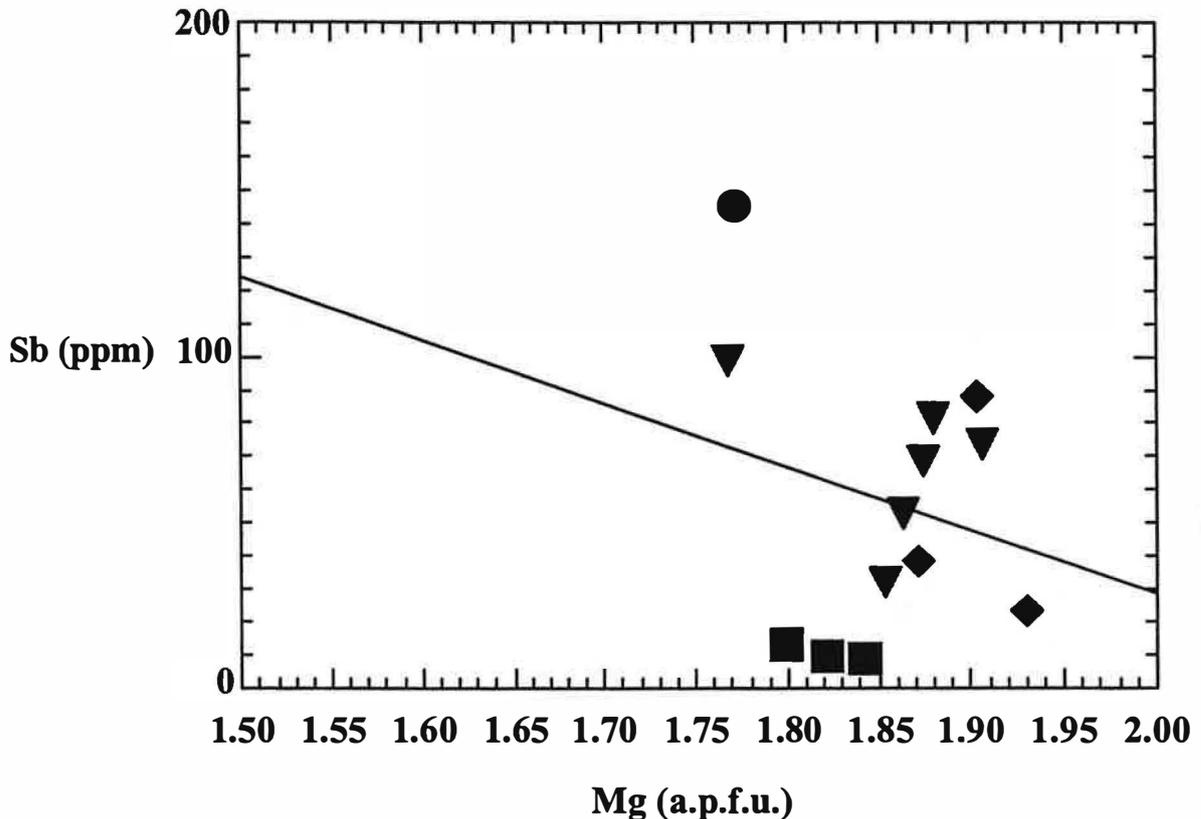


Figure 15. Correlations Sn (ppm) - TiO<sub>2</sub> (%) (top) and Sn (ppm) - Fe<sup>3+</sup> (a.p.f.u.) (bottom) in ludwigite, as given by the analyses in Tables 10 and 15. Symbols as in Figure 14.

## 4.2.10.2.3.3. L'antimoine

Comme nous l'avons signalé au début du chapitre, l'antimoine peut être considéré comme un élément ayant une certaine importance dans les minéraux du groupe de la ludwigite. Bien que la littérature soit pauvre sur cette question, Erd et Foord (1988) mentionnent une teneur de 10,3 %  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  dans la chestermanite. Compte tenu que l'isomorphisme ludwigite - chestermanite est complet, on doit imaginer des teneurs significatives d'antimoine dans certaines ludwigites.



**Figure 16. Correlation between Mg (a.p.f.u.) and Sb (ppm) in ludwigite, as given by the analyses in Tables 10 and 15-16. Sb contents taken as averages of ICPMS and neutron activation determinations. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds) and Pietroasa (circles).**

Le problème essentiel consiste à apprécier la position et l'état d'oxydation de Sb. Une première hypothèse est que Sb occupe les sites M4, en se substituant, en tant que  $\text{Sb}^{5+}$ , au  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans la chestermanite, un tel mode d'occupation s'impose *a fortiori* lorsque l'affinité cristalochimique entre  $^{\text{VI}}\text{Sb}^{5+}$  (rayon ionique 0,610 Å) et  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$  (rayon ionique 0,645 Å) est nettement plus marquée qu'entre  $^{\text{VI}}\text{Sb}^{5+}$  et  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$  ou  $^{\text{VI}}\text{Mg}$ . La différence de charge électrique entre  $\text{Sb}^{5+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  pose dès le départ le problème d'une substitution couplée. On peut envisager différents

mécanismes pour la compensation des charges induites par cette substitution. Erd et Foord (1988) ont suggéré les premiers que cette compensation se faisait dans le site octaédrique M4, par l'intermédiaire d'une substitution double  $\text{Mg}(\text{Fe}^{2+}) + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ . Ces auteurs n'ont pas discuté l'état supposé trivalent d'oxydation de l'antimoine et la possibilité que celui-ci se substitue au  $\text{Fe}^{2+}$  ou au Mg des sites M1-M3. En effet, si on compare les données des tableaux 15 - 16 et 10, on observe qu'il y a une corrélation inverse entre les teneurs en cations bivalents (surtout le magnésium) et les poids de Sb et une corrélation positive entre celles-ci et le fer trivalent. Cette observation, telle qu'elle apparaît sur les diagrammes binaires des figures 16 et 17, ne va pas dans le sens de la substitution supposée par Erd et Foord (1988), mais plutôt dans le sens d'une substitution  $3 \text{Mg}(\text{Fe}^{2+}) \leftrightarrow 2 \text{Sb}^{3+} + \square$ , où  $\square$  représente une vacance structurale.

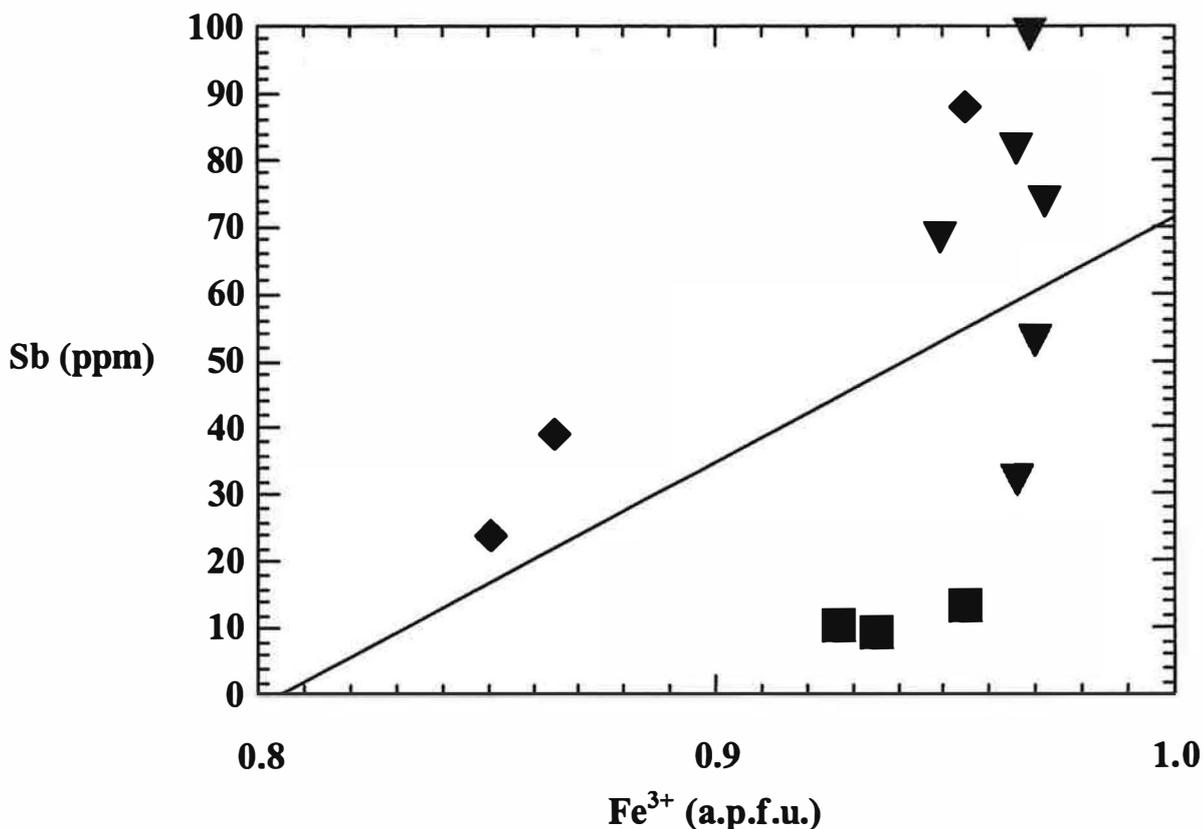


Figure 17. Correlation between  $\text{Fe}^{3+}$  (a.p.f.u.) and Sb (ppm) in ludwigite, as given by the analyses in Tables 10 and 15-16. Sb contents taken as means of ICPMS and neutron activation determinations. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Cacova Ierii (squares), and Masca-Baisoara (diamonds).

En revenant aux analyses du tableau 15, on constate que la ludwigite d'Ocna de Fier montre les plus fortes teneur en antimoine pendant qu'elle est par contre presque dépourvue de Sn. Cette signature géochimique se conserve, même si elle est moins nette, dans les analyses du tableau 16.

#### 4.2.10.2.3.4. Le nickel

Bien que dans la bonaccordite, identifiée comme espèce minérale par de Waal *et al.* (1974), les teneurs en nickel soient substantielles (52,79 % NiO en moyenne, selon les analyses publiées par les de Waal *et al.*, 1974), dans les ludwigites ordinaires les dosages de cet élément ont donné des teneurs mineures: les rares analyses, comme celle de Leonard *et al.* (1962) révèlent des teneurs allant jusqu'à 15 ppm Ni.

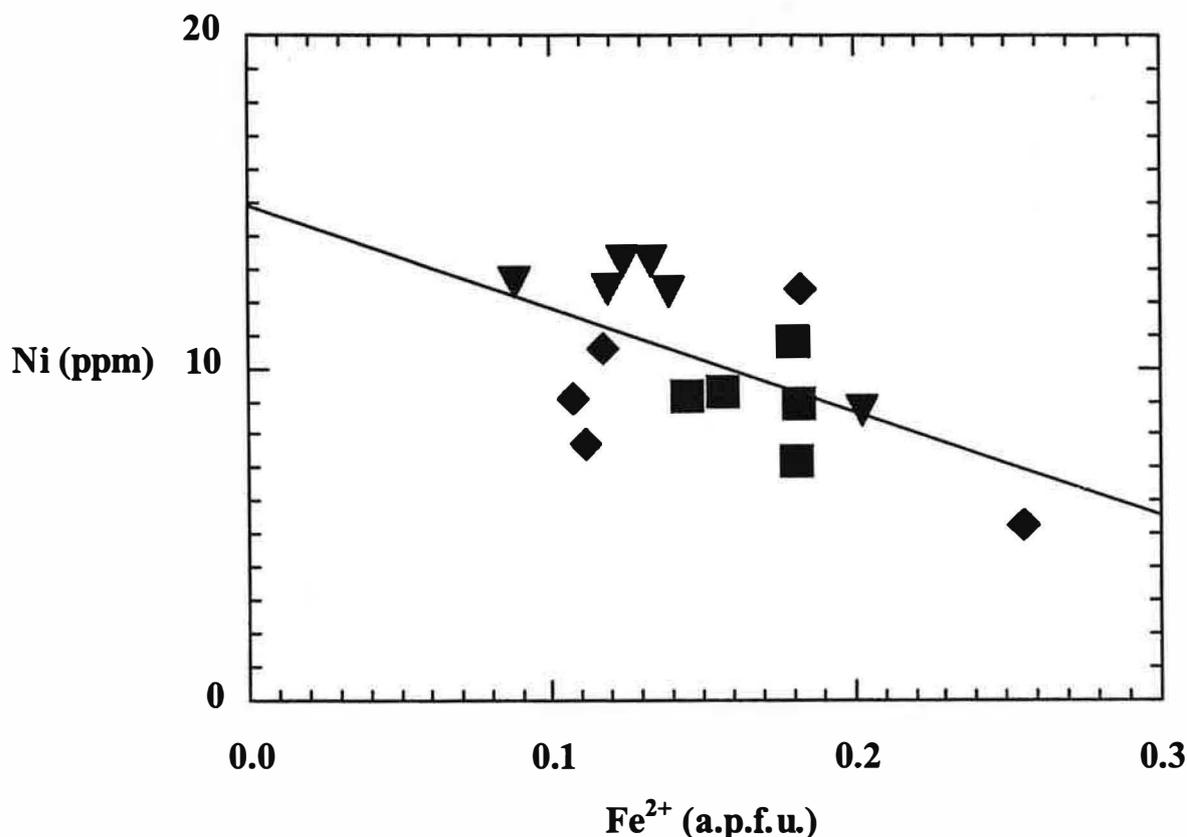


Figure 18. Correlation between Fe<sup>2+</sup> (a.p.f.u.) and Ni (ppm) in ludwigite, as given by the analyses in Tables 10 and 14. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Cacova Ierii (squares), and Masca-Baisoara (diamonds).

Un regard sur les données du tableau 14 montre que le Ni des ludwigites analysées a, dans tous les cas, des teneurs très faibles. Les ordres de grandeur déterminés par nous s'accordent bien

avec ceux trouvés par Leonard *et al.* (1962). De plus, il n'y a pas de différences majeures de contenu en Ni entre les ludwigites d'une occurrence ou d'une autre. Un examen plus approfondi du tableau 14 montre également que l'abondance de cet élément diminue au fur et à mesure que la ludwigite devient de plus en plus ferreuse. Cette bonne corrélation inverse avec le  $\text{Fe}^{2+}$ , illustrée dans la figure 18, indique une substitution "classique" de Fe par Ni, déjà rencontrée dans la bonaccordite. Notons également que ce type de corrélation reste rigoureusement valable pour chacun des trois groupes d'échantillons sélectionnés, provenant de Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier. Nos résultats confirment donc pleinement l'hypothèse que le Ni occupe préférentiellement les sites M1-M3, où il se substitue à  $\text{Fe}^{2+}$  et Mg.

#### 4.2.10.2.3.5. Le cobalt

Détecté en faibles traces dans quelques ludwigites analysées par spectrométrie d'émission, le cobalt peut être facilement imaginé comme entrant dans une structure de type ludwigite. Sa diadochie évidente avec le nickel nous fait penser facilement à un isotype cobaltifère de la bonaccordite. Bertaut (1950) puis Blum et Bozon (1954) ont synthétisé des composés isostructuraux de la ludwigite avec les positions M1 - M3 occupées par  $\text{Co}^{2+}$  et les positions M4 occupées par  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  respectivement. Quelque temps après, Götz et Herrmann (1966) puis Norrestam *et al.* (1989) ont réussi la synthèse d'un composé isotype de formule  $\text{Co}^{2+}_2\text{Co}^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ , avec le cobalt dans tous les sites cationiques. Il résulte donc qu'une structure de type ludwigite peut facilement s'adapter à l'admission de Co, qui n'est pas forcément conditionnée par la diadochie  $\text{Co} \leftrightarrow \text{Mg}$ .

La possibilité de l'apparition de  $\text{Co}^{3+}$  dans les sites M4 met donc en jeu une substitution à préciser. Le diagramme binaire  $\text{Fe}^{2+}$  (a.p.f.u.) - Co (ppm) de la figure 19, tracé sur la base des analyses des tableaux 10 et 16, indique une corrélation inverse entre les teneurs en Co et celles en fer divalent. Cette corrélation est rigoureusement maintenue si on reconstruit le diagramme en utilisant les données d'analyse du tableau 14. D'un autre côté, on n'a pas retrouvé une corrélation de même type entre le Co et le fer trivalent. Il résulte que le Co se substitue non au  $\text{Fe}^{3+}$  mais au Mg et  $\text{Fe}^{2+}$ , donc très probablement par le jeu de la substitution classique  $\text{Fe}^{2+}(\text{Mg}) \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ .

Notons enfin que, en ce qui concerne sa répartition, le Co n'enregistre pas d'écarts importants d'une occurrence à l'autre.

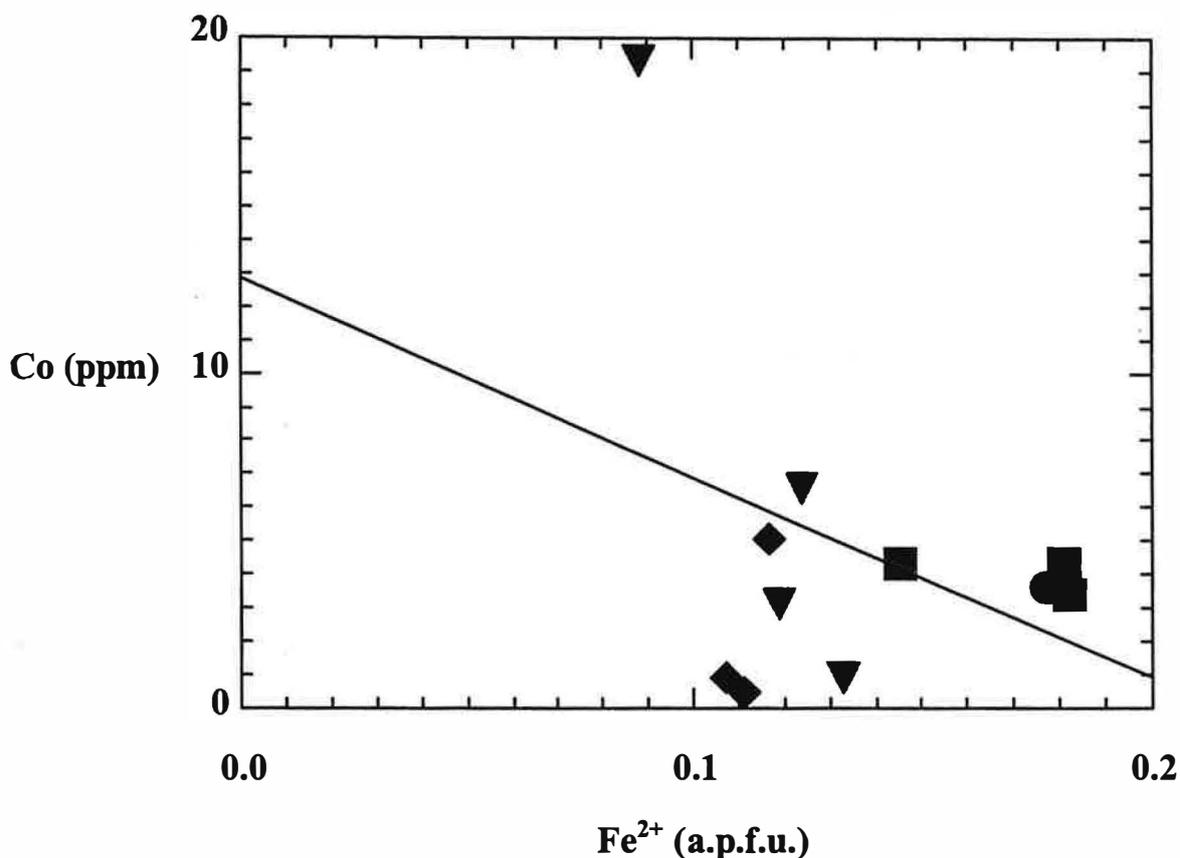


Figure 19. Correlation between  $\text{Fe}^{2+}$  (a.p.f.u.) and Co (ppm) in ludwigite, as given by the analyses in Tables 10 and 16. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds) and Pietroasa (circles).

#### 4.2.10.2.3.6. Le vanadium

La synthèse de composés isotypes de la ludwigite contenant du vanadium a été réussite par Blum et Bozon (1954). Il résulte donc que la structure de la ludwigite peut facilement s'accommoder à l'incorporation de cet élément si le contexte géochimique le permet. On peut facilement prédire la position structurale occupée par V dans le minéral: quel que soit l'état d'oxydation de V, l'affinité géochimique pour le fer et l'écart minimal entre les rayons ioniques de  $^{\text{VI}}\text{V}^{3+}$  (0,64 Å), de  $^{\text{VI}}\text{V}^{4+}$  (0,59 Å) ou de  $^{\text{VI}}\text{V}^{5+}$  (0,54 Å) et ceux de  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å) et de  $^{\text{VI}}\text{Al}^{3+}$  (0,53 Å *cf.* Shannon et Prewitt, 1969) sont des arguments en faveur de l'admission de V dans les sites structuraux M4. Un premier examen du tableau 14 montre de considérables variations de teneurs en V, qui dépassent dans certains cas 100 ppm et présentent une bonne corrélation négative avec le fer trivalent. Cette corrélation est illustrée dans la figure 20 et prouve la présence de vanadium comme substituant de  $\text{Fe}^{3+}$ . Notons également que la corrélation  $\text{Fe}^{2+}$  - V est positive, ce qui est en bon accord avec



- (1) - A côté de Ni, Co, Sn, Ti, V, dont on a déjà parlé, d'autres éléments sidérophiles (Zr, Mo, W, Zn) semblent jouer un certain rôle dans le chimisme du minéral. Des diadochies  $Zr^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ ,  $Mo^{6+} (W^{6+}) \leftrightarrow Fe^{3+}$  ou  $Zn \leftrightarrow Fe^{2+} (Mg)$  peuvent expliquer facilement leur présence.
- (2) - Le molybdène est toujours présent dans les ludwigites analysées (tableau 16), mais en faibles quantités. Par comparaison avec les données analytiques publiées par Întorsureanu et Popescu (1973), qui ont dosé 3 ppm de Mo dans une ludwigite de Masca-Baisoara, les abondances trouvées (3-11 ppm) sont normales.
- (3) - Le tungstène ne présente pas non plus de teneurs notables. Remarquons que les teneurs de tableau 16 présentent une bonne corrélation inverse avec le molybdène.
- (4) - Un premier examen des tableaux 14 et 16 montre que la répartition de Zn se caractérise par des écarts importants d'un échantillon à l'autre. Compte tenu du contexte géochimique particulier de Baita Bihor et de Ocna de Fier, où la blende est fréquemment présente en association, les teneurs anormalement élevées en Zn des échantillons 1417 et 1850 ne peuvent pas surprendre.
- (5) - Les échantillons de ludwigite alumineuse provenant de Pietroasa sont visiblement enrichies en Sc, Nb, V, Zr et appauvries en Mo et Yb. La ludwigite d'Ocna de Fier présente également quelques particularités dans sa composition: les analyses de tableau 16 montrent qu'elle est anormalement riche en Th et U.
- (6) - Les éléments oxyphiles comme le baryum, le strontium ou le lithium sont présents en assez faibles teneurs, quasi concordantes avec les teneurs mineures en Ca du minéral. Néanmoins on doit noter que la corrélation entre les teneurs en Ca et celles en Li, Ba ou Sr est difficile à établir, ce qui nous fait penser à des substitutions de Mg par Li, Sr, Ba et également Ca.
- (7) - Les terres rares sont, comme attendu dans un minéral très ferrifère, déficientes dans les ludwigites analysées. Un regard sur les données du tableau 14 montre, dans la plupart des situations, une prédominance assez nette des terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes. Cette prédominance, plus visible à Pietroasa, est due surtout aux teneurs assez élevées en cérium des échantillons analysés. Notons qu'en principe une surévaluation d'origine analytique de cet élément est toujours possible, car en présence de fer très abondant le cérium est difficile à doser, en raison d'une superposition de raies. En effet, les résultats du tableau 16, obtenues par activation neutronique, indiquent des teneurs en Ce inférieures à celles déterminées par ICP ce qui implique qu'en réalité les terres rares lourdes sont plus abondantes que les légères. Dans la plupart des échantillons analysés, on note également un très faible fractionnement des terres rares. Les rapports La/Yb normalisés aux chondrites en utilisant les valeurs de Sun et McDonough (1989) ( $La_{chl} = 0,237$  ppm et  $Yb_{chl} = 0,170$  ppm) vont, pour les ludwigites "normales" provenant de Baita Bihor,

Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier, de 0,066 (échantillon 1429 Cacova Ierii) à 0,299 (échantillon 1850 Baita Bihor). Un fractionnement plus élevé, mais également faible, a été enregistré pour la ludwigite alumineuse de Pietroasa (échantillon 1865):  $(La/Yb)_{Nch} = 1,206$ .

#### 4.2.11. Analyse thermique

La littérature fournit très peu d'informations concernant l'analyse thermique des minéraux du groupe de la ludwigite. Une première analyse de ce type a été citée par Smothers et Chiang (1966) comme étant rapportée par Hang (1957), qui a analysé une ludwigite (?) en provenance de Kuantien (Chine). Les résultats issus de cette première étude sont difficiles à prendre en considération dans la mesure où une analyse chimique par voie humide prouve que le matériel considéré est fortement impur: avec des teneurs en eau de 10,05 %, en  $B_2O_3$  de 33,43 %, en MgO de 39,60 % et avec seulement 2,50 % de  $Fe_2O_3$  et 0,33 % de FeO, celui-ci est plutôt un mélange de szaïbelyite et (très peu) de ludwigite. De plus, la courbe DTA présentée par Hang (1957) appartient vraisemblablement à une szaïbelyite, dont la déshydroxylation se produit à 725°C pour une vitesse de chauffe de 12°C / minute. Les données mentionnées, à côté des paramètres optiques qui indiquent également la présence de la szaïbelyite, prouvent qu'une regrettable confusion de termes a mené à une citation erronée.

Une deuxième analyse a été obtenue par Kissling (1967), qui a publié une courbe d'analyse thermique différentielle de la ludwigite d'Ocna de Fier. Celle-ci montre un effet exothermique large, centré à environ 678°C, précédé par un très faible effet endothermique à 230°C. L'auteur attribue le phénomène exothermique à l'oxydation du fer et suppose une décomposition de la ludwigite en kotoïte, magnétite et hématite, à une température voisine de 800°C. Aucun diagramme de poudre n'est donné et en particulier il n'est pas précisé si la ludwigite a changé sa structure avant la décomposition (pourtant le phénomène exothermique à 678°C pourrait correspondre à un tel changement et non à une oxydation du fer). De plus, si la décomposition de la ludwigite est réelle et la destruction de son réseau se produit avant 950°C (température maximale de l'enregistrement opéré par Kissling, 1967), on doit distinguer sur la courbe DTA un pic endothermique à haute température, succédant à l'effet qui marque l'oxydation. Nous considérons par conséquent que l'interprétation de Kissling (1967) est sujette à caution. Une étude comparative sur des échantillons prélevés au même endroit que celui analysé par Kissling (1967), c'est à dire de la carrière Magnet, a été entamée pour étayer notre hypothèse. Les échantillons analysés n'ont pas subi de traitements chimiques, étant simplement sélectionnés sous la loupe binoculaire avant le broyage. Les courbes d'analyse thermique différentielle (DTA) et d'analyse thermogravimétrique différentielle (DTG)

enregistrées pour ces échantillons sont présentées dans la figure 21. Vue leur allure assez accidentée, une discussion des effets observés s'impose.

Sur une partie des courbes de la figure 21 (échantillons 1417, 1418, 1439) on distingue un premier pic endothermique, à peine prononcé, à basse température (220 - 235°C) suivi d'un deuxième, très étalé et difficilement observable, à 395 - 420°C, dans le cas de l'échantillon 1439. Le premier pic endothermique est dû, selon toutes probabilités, à la déshydratation des gels pelliculaires d'hydrogoethite observables à la surface des certains cristaux. Il correspond sans doute au départ de l'eau moléculaire additionnée par les minéraux hydroxylés du fer et, selon Ammou-Chokroum et Pianelli (1970), reflète la mauvaise cristallinité de ce type de composé. La quantité importante de molécules d'eau éliminées, trahie par une perte de poids atteignant 1,25 % enregistrée sur les courbes thermogravimétriques des trois échantillons jusqu'au premier effet endothermique observable sur la courbe dérivée, témoigne de la présence d'une phase hydratée dans nos échantillons. La déshydratation des gels de hydroxy-sesquioxides de fer de type hydrogoethite, accompagnée d'une oxydation de  $Fe^{2+}$ , a été décrite par Ammou-Chokroum et Pianelli (1970) comme un phénomène prenant place entre 280 et 285°C. Elle est suivie normalement par une recristallisation du produit déshydraté, dont la transformation en hématite doit être marquée par un faible pic exothermique (Gheith, 1952), à peine observable sur nos courbes. Notons aussi que dans la même gamme de température on peut attendre également le faible pic exothermique dû à l'éventuelle présence de pyrite très fortement divisée, si sa teneur n'excède pas quelques dixièmes de pour cent. Quant au deuxième pic endothermique, il marque sans doute la déshydratation de la goethite qui, soit est associée aux gels mentionnés dans un mélange de type "limonite", soit elle est le produit de leur déshydratation. Ce phénomène a été observé à des températures situées entre 310°C (Ammou-Chokroum et Pianelli, 1970) et 390°C (Kauffman et Dilling, 1950).

Au-delà de la température du deuxième effet et jusqu'à environ 670°C on n'observe pas d'accident significatif sur les courbes DTA, marquées par un long palier ascendant, souvent à peine jalonné par l'effet exothermique à 678°C remarqué par Kissling (1967). L'exception est constituée par la courbe DTA de l'échantillon 1439, qui présente un effet endothermique nettement visible centré vers 620°C. Celui-ci est probablement dû à la déshydroxylation d'une  $\beta$ -serpentine *sensu* Caillère (1936), qui a été par ailleurs identifiée dans la poudre initiale. Le phénomène intéressant est que le départ d'eau correspondant est à peine visible sur la courbe thermogravimétrique (figure 22). En réalité, une explication de ce comportement peut être facilement donnée. Les courbes d'analyse thermopondérale de la figure 22, obtenues en atmosphère normale, présentent dès 200°C environ l'amorce d'un gain de poids dû, selon toutes les apparences, à un processus d'oxydation du fer.

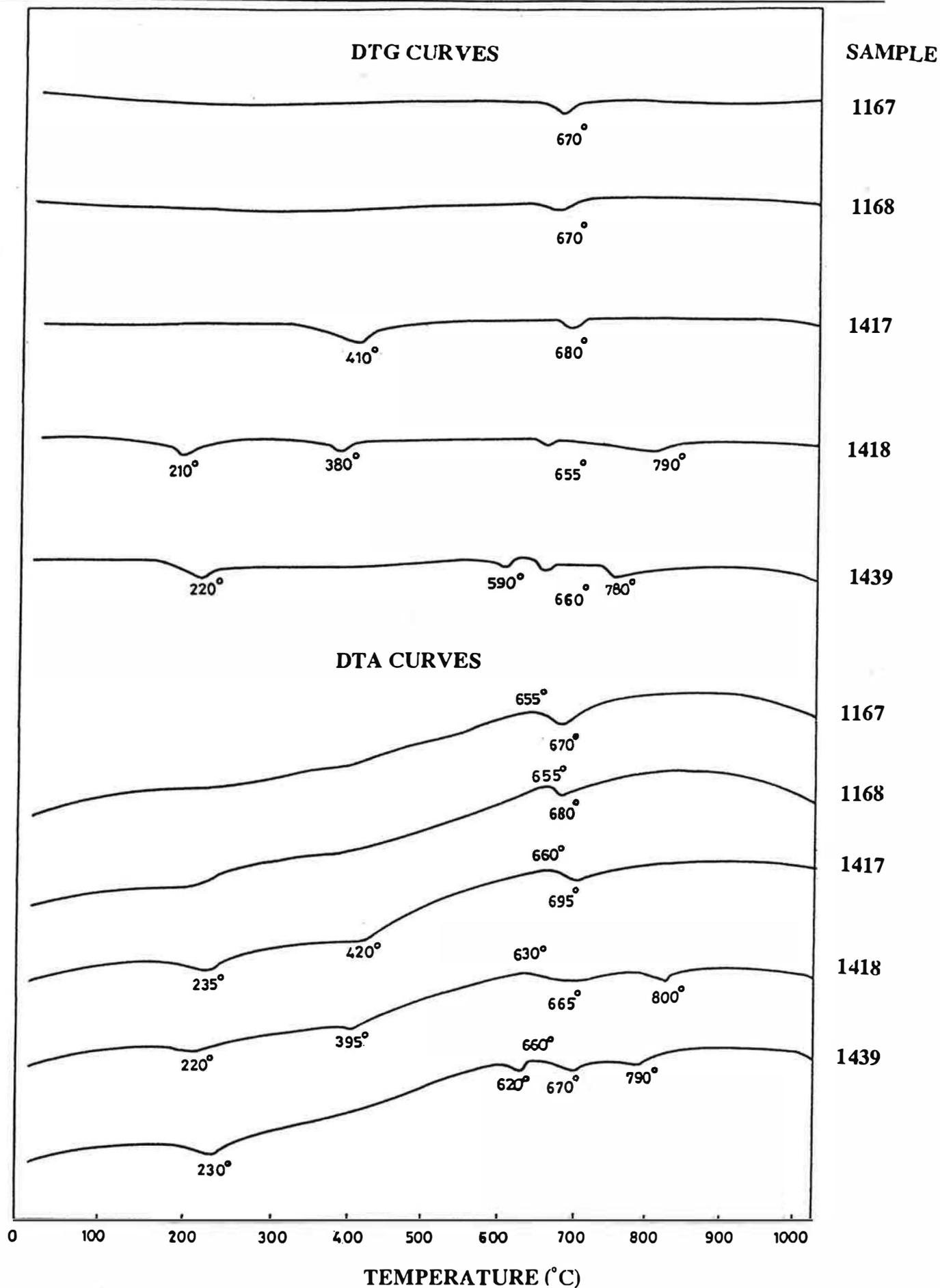


Figure 21. Thermal curves recorded for ludwigite samples from Ocna de Fier : differential thermogravimetric (top) and differential thermal analysis (bottom).

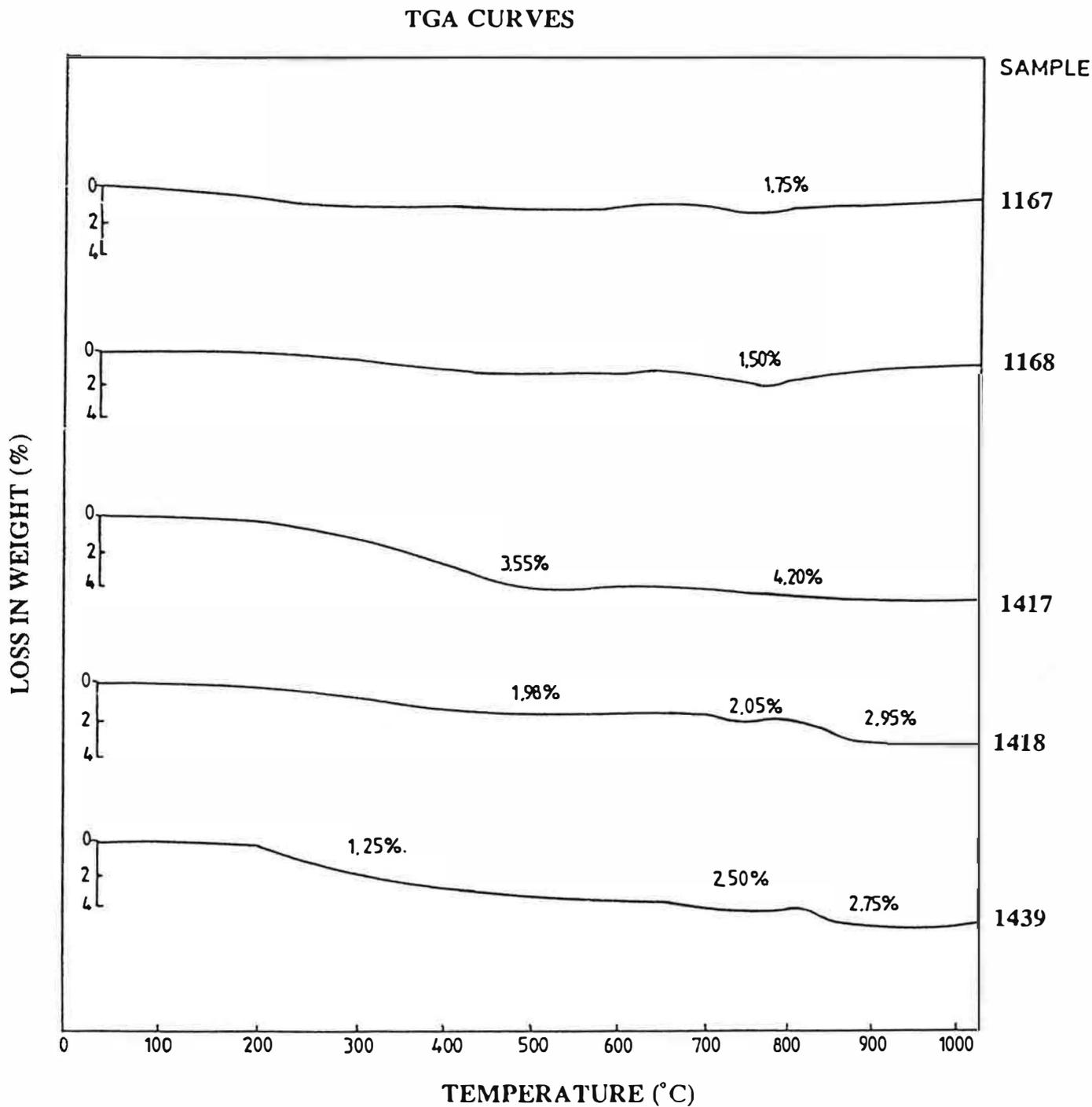


Figure 22. Thermogravimetric curves recorded for ludwigite samples from Ocna de Fier. Corresponding DTG and DTA curves are given in Figure 21.

Celui-ci masque normalement les pertes de poids dues aux autres phases présentes en mélange. Ce phénomène est évidemment marqué sur les courbes DTA par l'effet exothermique centré autour 660°C. Le problème qu'on doit poser est de savoir si cet effet correspond en réalité à l'oxydation du fer divalent appartenant à la structure de la ludwigite. L'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$ , accompagnée par la destruction lente de la structure, a été décrite par Galan *et al.* (1981) dans la vonsénite. Le phénomène endothermique qui marque la cristallisation de l'hématite a été reconnu par ces auteurs à une température plus élevée (764°C). Récemment, Rudnev (1996), en interprétant la courbe DTA de l'hulsite, a attribué deux effets exothermiques observés à 700 et 740°C à la formation de maghémite, puis à la transition  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Compte tenu du comportement normal des termes appartenant à des solutions solides ferro-magnésiennes, l'occurrence d'un effet dû à un phénomène d'oxydation propre au minéral est attendue dans la ludwigite à des températures encore plus élevées. En réalité, le pic exothermique très étalé centré autour de 660°C est observé sur nos courbes DTA à des températures inférieures. Il peut être donc attribué plutôt à l'oxydation de la magnétite présente en impureté. Pour la magnétite pure, cet effet, résultant de la recristallisation de la maghémite en hématite, a été enregistré entre 625 et 675°C (Gheith, 1952; Schmidt et Vermaas, 1955). Notons qu'un autre argument vient s'ajouter à celui déjà mentionné en faveur d'une oxydation de la magnétite associée: la différence entre la reprise en masse observée sur la courbe TGA enregistrée en atmosphère oxydante et la courbe TGA de référence, enregistrée en atmosphère inerte, est de beaucoup inférieure au gain théorique de masse dû à l'oxydation complète de  $\text{Fe}^{2+}$  de la ludwigite en  $\text{Fe}^{3+}$ . En prenant l'échantillon 2037 comme exemple, l'oxydation totale du fer ferreux indiquée par l'analyse chimique (tableau 10) correspond à un gain de masse de 0,56 %, valeur qu'on doit retrouver dans l'écart maximal entre les courbes obtenues sous atmosphère d'air et d'argon (non reproduites ici à cause de leur mauvaise définition). Si on considère seulement la ludwigite, les teneurs en FeO et MnO entraînent, en s'oxydant complètement, une augmentation de poids de 0,52 %. Cette reprise de poids n'a été jamais retrouvée sur les courbes thermogravimétriques, sur lesquelles la différence de gain de masse atteint à peine 0,12 %.

Les effets endothermiques qui coupent le large exotherme qu'on vient de décrire, centrés à 665 - 695°C et 665 - 680°C respectivement et marqués par de faibles crochets sur les courbes DTA et DTG (figure 21) sont certainement attribuables à la déshydratation de la szaïbelyite. L'existence de celle-ci, soit comme phase appartenant au mélange initial soit comme phase résultant de la transformation déjà citée ludwigite = szaïbelyite + magnétite (4.2.5), se déroulant sous l'effet thermique, est difficile à établir. Quant au dernier effet endothermique visible sur une partie des

courbes DTA et DTG (figure 21), centré vers 780 - 800°C, il est sans doute provoqué par la décarbonation d'une autre phase du mélange, la calcite.

Notons enfin qu'une dernière réaction est annoncée sur la plupart des courbes DTA (figure 21) par l'amorce d'un effet endothermique enregistré vers 950°C. Cet effet est dû probablement au début de la fusion des ludwigites analysées, incomplète à cause de l'arrêt du chauffage à 1000°C. Pour les termes vonsénitiques, le paroxysme de cette réaction passe de 1100°C environ à moins de 950°C; la température de début de réaction chute de 950°C environ jusqu'au voisinage de 850°C (Galan *et al.*, 1981). Les courbes de la figure 21 montrent donc que la fusion des termes analysés, identifiés comme des ludwigites, a lieu à des températures très nettement supérieures à celles spécifiées pour la fusion des termes vonsénitiques.

L'étude diffractométrique en poudres d'une ludwigite provenant de la même occurrence (échantillon 1417 Ocna de Fier) pendant son chauffage à l'air de 25 à 1000°C, prouve la permanence des raies caractéristiques de ce minéral. La série de diffractogrammes, obtenus jusqu'à 800°C, est reportée sur la figure 23. En dépit d'un affaiblissement assez net pour les températures qui dépassent 600°C, les principales raies sont bien visibles. Remarquons que les raies qui apparaissent dans ces diagrammes dans le domaine considéré ( $10 - 70^\circ 2\theta$ ) et notamment celles enregistrées à  $d = 5,10 - 5,15 \text{ \AA}$  et  $d = 2,15 - 2,17 \text{ \AA}$  sont caractéristiques d'une ludwigite relativement bien cristallisée. Le second fait notable est l'absence de raies principales autres que celles du platine, qui constitue le matériel du support, et de quelques raies attribuables à la magnétite. Dans le tableau 17 sont reportées les données issues du dépouillement des diagrammes de poudres. Un examen des diffractogrammes du produit chauffé fait ressortir les points suivants:

- (1) - Le produit initial présente déjà une raie à environ 4,86 Å, assez intense et bien visible jusqu'à 1000°C. Celle-ci appartient vraisemblablement à la magnétite qui se trouve en mélange mécanique avec la ludwigite analysée.
- (2) - Au cours du chauffage jusqu'à 800°C, le réseau de la ludwigite se déforme assez peu. Sur la figure 23 on peut observer que l'élargissement des pics de diffraction des rayons X est presque imperceptible et la convergence de la série des intensités (hk0) augmente très peu.
- (3) - Le produit de haute température présente, à 800°C, une cristallinité assez élevée, qui permet de calculer facilement ses paramètres de maille (tableau 17). Notons cependant que les données diffractométriques sont difficilement exploitables pour calcul au-dessus de cette température, à cause de l'affaiblissement général des raies. On peut facilement constater que les raies de la ludwigite se maintiennent au-delà de 800°C. Même au-dessus de 1000°C la structure du minéral est préservée, dans la mesure où le diffractogramme du produit refroidi conserve les réflexions de la ludwigite.

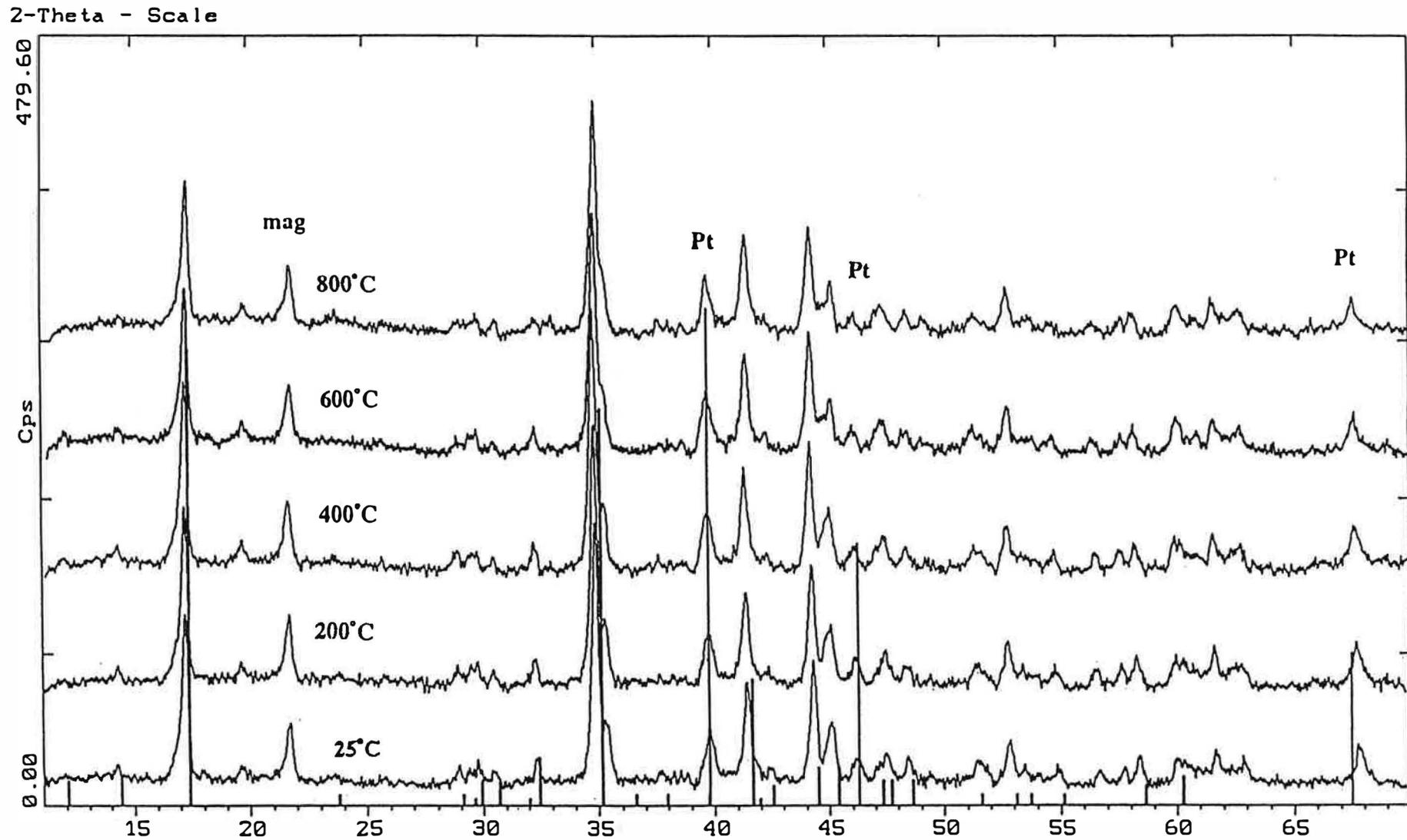


Figure 23. X-ray powder diffraction patterns of ludwigite from Ocna de Fier (sample 1417), taken during the progressive heating in air. The diffraction lines pertain to ludwigite (unmarked), magnetite (mag) and platinum (Pt). Standard lines for ludwigite (PDF 15-797) and platinum (PDF 4-802).

**Table 17. Selected diffractometric spacings and cell parameters for ludwigite heated at different temperatures (sample 1417 Ocna de Fier) <sup>(1)</sup>**

| Crt. no.                       | Pattern taken at 25°C ↑ |                        |                                | Pattern taken at 200°C ↑ |                        |                                | Pattern taken at 400°C ↑ |                        |                  | (hkl) |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                                | d <sub>meas.</sub> (Å)  | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>               | d <sub>meas.</sub> (Å)   | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>               | d <sub>meas.</sub> (Å)   | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1                              | 6.1398                  | 6.1310                 | 59                             | 6.1237                   | 6.1623                 | 58                             | -                        | -                      | -                | (020) |
| 2                              | 5.1076                  | 5.1043                 | 100                            | 5.1080                   | 5.1294                 | 100                            | 5.1120                   | 5.1189                 | 100              | (120) |
| 3                              | 3.0732                  | 3.0575                 | 65                             | 3.0744                   | 3.0723                 | 65                             | -                        | -                      | -                | (230) |
| 4                              | 2.9889                  | 2.9794                 | 65                             | 2.9867                   | 2.9929                 | 66                             | 3.0214                   | 3.0099                 | 68               | (310) |
| 5                              | -                       | -                      | -                              | 2.9214                   | 2.9234                 | 65                             | 2.9127                   | 2.9102                 | 65               | (140) |
| 6                              | 2.7550                  | 2.7461                 | 67                             | 2.7578                   | 2.7588                 | 68                             | -                        | -                      | -                | (320) |
| 7                              | 2.1716                  | 2.1648                 | 81                             | 2.1729                   | 2.1756                 | 82                             | 2.1688                   | 2.1688                 | 76               | (250) |
| 8                              | 1.9941                  | 1.9951                 | 77                             | 2.0037                   | 2.0053                 | 78                             | 2.0003                   | 1.9949                 | 79               | (160) |
| 9                              | -                       | -                      | -                              | 1.9614                   | 1.9567                 | 75                             | 1.9710                   | 1.9679                 | 74               | (241) |
| 10                             | 1.9084                  | 1.9114                 | 74                             | 1.9095                   | 1.9123                 | 76                             | 1.9224                   | 1.9272                 | 76               | (331) |
| 11                             | 1.7715                  | 1.7670                 | 74                             | 1.7722                   | 1.7690                 | 74                             | -                        | -                      | -                | (341) |
| 12                             | 1.7208                  | 1.7208                 | 76                             | 1.7300                   | 1.7296                 | 78                             | 1.7219                   | 1.7205                 | 79               | (170) |
| 13                             | 1.7057                  | 1.7014                 | 73                             | 1.7105                   | 1.7098                 | 74                             | -                        | -                      | -                | (360) |
| 14                             | 1.6675                  | 1.6688                 | 73                             | 1.6708                   | 1.6717                 | 74                             | 1.6794                   | 1.6740*                | 75               | (161) |
| 15                             | 1.6212                  | 1.6219                 | 72                             | 1.6217                   | 1.6248                 | 74                             | 1.6317                   | 1.6313                 | 75               | (351) |
| 16                             | 1.5762                  | 1.5758                 | 75                             | 1.5784                   | 1.5786                 | 74                             | 1.5877                   | 1.5880                 | 75               | (441) |
| 17                             | 1.5283                  | 1.5288                 | 74                             | 1.5382                   | 1.5361                 | 75                             | 1.5394                   | 1.5355*                | 74               | (460) |
| 18                             | -                       | -                      | -                              | 1.5303                   | 1.5292                 | 75                             | -                        | -                      | -                | (370) |
| a = 9.214(10) Å                |                         |                        | a = 9.256(12) Å                |                          |                        | a = 9.315(16) Å                |                          |                        |                  |       |
| b = 12.262(14) Å               |                         |                        | b = 12.325(9) Å                |                          |                        | b = 12.254(13) Å               |                          |                        |                  |       |
| c = 3.044(7) Å                 |                         |                        | c = 3.027(6) Å                 |                          |                        | c = 3.078(4) Å                 |                          |                        |                  |       |
| V = 344.037(66) Å <sup>3</sup> |                         |                        | V = 345.264(55) Å <sup>3</sup> |                          |                        | V = 351.292(62) Å <sup>3</sup> |                          |                        |                  |       |

| Crt. no.                       | Pattern taken at 600°C ↑ |                        |                                | Pattern taken at 1000°C ↑↓ |                        |                                 | Pattern taken at 700°C °C ↓ |                        |                  | (hkl) |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                                | d <sub>meas.</sub> (Å)   | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>               | d <sub>meas.</sub> (Å)     | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>                | d <sub>meas.</sub> (Å)      | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1                              | 5.1986                   | 5.1488*                | 100                            | 5.4871                     | 5.1297*                | 100                             | 5.2827                      | 5.1044                 | 100              | (120) |
| 2                              | -                        | -                      | -                              | -                          | -                      | -                               | 3.0608                      | 3.0627                 | 76               | (230) |
| 3                              | -                        | -                      | -                              | -                          | -                      | -                               | 2.7617                      | 2.7634                 | 79               | (320) |
| 4                              | 2.1478                   | 2.1481                 | 74                             | -                          | -                      | -                               | 2.1409                      | 2.1425                 | 87               | (311) |
| 5                              | -                        | -                      | -                              | 1.9687                     | 1.9679                 | 90                              | -                           | -                      | -                | (241) |
| 6                              | 1.9298                   | 1.9280                 | 77                             | -                          | -                      | -                               | -                           | -                      | -                | (331) |
| 7                              | 1.7760                   | 1.7752                 | 77                             | 1.7745                     | 1.7744                 | 94                              | -                           | -                      | -                | (421) |
| 8                              | 1.7382                   | 1.7357                 | 81                             | -                          | -                      | -                               | 1.7139                      | 1.7150                 | 81               | (170) |
| 9                              | 1.6837                   | 1.6832                 | 77                             | -                          | -                      | -                               | -                           | -                      | -                | (161) |
| 10                             | 1.6371                   | 1.6360                 | 77                             | 1.6315                     | 1.6319                 | 92                              | 1.6278                      | 1.6250                 | 78               | (351) |
| 11                             | 1.5918                   | 1.5934                 | 78                             | 1.5914                     | 1.5915                 | 91                              | 1.5880                      | 1.5881                 | 80               | (540) |
| 12                             | 1.5338                   | 1.5354                 | 77                             | 1.5342                     | 1.5343                 | 94                              | -                           | -                      | -                | (002) |
| 13                             | 1.5260                   | 1.5250                 | 77                             | -                          | -                      | -                               | -                           | -                      | -                | (180) |
| 14                             | 1.4852                   | 1.4839                 | 78                             | -                          | -                      | -                               | 1.4799                      | 1.4799                 | 79               | (531) |
| a = 9.297(7) Å                 |                          |                        | a = 9.301(8) Å                 |                            |                        | a = 9.296(15) Å                 |                             |                        |                  |       |
| b = 12.367(8) Å                |                          |                        | b = 12.299(11) Å               |                            |                        | b = 12.215(22) Å                |                             |                        |                  |       |
| c = 3.071(3) Å                 |                          |                        | c = 3.069(11) Å                |                            |                        | c = 3.057(11) Å                 |                             |                        |                  |       |
| V = 353.084(32) Å <sup>3</sup> |                          |                        | V = 351.019(27) Å <sup>3</sup> |                            |                        | V = 347.142(150) Å <sup>3</sup> |                             |                        |                  |       |

(1) - Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.5406 Å. Number of refining cycles: 7; 4; 4; 5; 3; 3. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections. Symbols represent: ↑ during heating; ↓ during cooling.

(4) - Les modifications de structure produites par chauffage progressif sont observables si on regarde les résultats du calcul des paramètres de maille (tableau 17). Le volume de celle-ci augmente visiblement entre 25 et 600°C. Cette augmentation coïncide avec la dilatation thermique et est d'environ 2,6 % par rapport au volume d'avant chauffage. Un rétrécissement de volume se produit après chauffage à 800°C et est probablement dû au début de fusion remarqué sur les courbes thermiques. Le refroidissement du produit, qui reste parfaitement cristallisé, mène à une contraction qui peut être suivie jusqu'à la température ambiante (illustrée, dans le tableau 17, par le volume calculé à 700°C).

Les données diffractométriques prouvent pleinement que la ludwigite reste stable par chauffage jusqu'à 1000°C. Une vérification supplémentaire a été entreprise en étudiant par spectrométrie infrarouge les produits du refroidissement lent des trois échantillons dont les courbes thermiques sont données sur les figures 21 et 22. Les spectres, présentés dans la figure 24 à côté des spectres enregistrés sur les produits initiaux (avant chauffage), montrent tous les caractères d'un spectre de ludwigite (*vide infra*, 4.2.12). Les différences entre les spectres enregistrés avant chauffage (A sur la figure 24) et ceux enregistrés sur les produits refroidis (B sur la figure 24) sont mineures. On peut cependant mettre en évidence, sur la gamme des spectres B, des absorptions un peu plus larges dans le domaine des vibrations de déformation de la molécule H<sub>2</sub>O (vers 1630 cm<sup>-1</sup>), dues à l'eau adsorbée, ainsi que l'apparition de quelques absorptions faibles vers 750-770 cm<sup>-1</sup>. Ces dernières, plus marquées sur le spectre 1417 B, correspondent probablement aux vibrations de déformation des groupes OH d'un composé de type lépidocrocite, ou plus précisément des liaisons Fe - OH d'une telle structure (Cabannes-Ott, 1957; Ryskin, 1974).

#### 4.2.12. Etude par spectrométrie infrarouge

En dépit d'un grand nombre de spectres existants (Moenke, 1962; Akhmanova, 1962; Plyusnina et Kharitonov, 1963; Aleksandrov *et al.*, 1965; Nekrasov et Brovkin, 1966; Aleksandrov, 1968; Franz *et al.*, 1981; Xie *et al.*, 1985 *etc.*), l'historique de l'étude par absorption infrarouge de la ludwigite reflète surtout l'intérêt d'utiliser cette méthode analytique pour une vérification supplémentaire de la position du terme analysé dans la solution solide ludwigite - vonsénite. Les études entreprises par Aleksandrov *et al.* (1965), Nekrasov et Brovkin (1966), Aleksandrov (1968; 1982) ou Xie *et al.* (1985) sont pertinentes pour cette tendance. De ce fait, et compte tenu des variations de chimisme signalées pour les ludwigites des différentes occurrences qu'on a analysées, les spectres infrarouges groupés dans les figures 24, 25 et 26, ainsi que les données IR rassemblées dans le tableau 18, nécessitent une discussion approfondie.

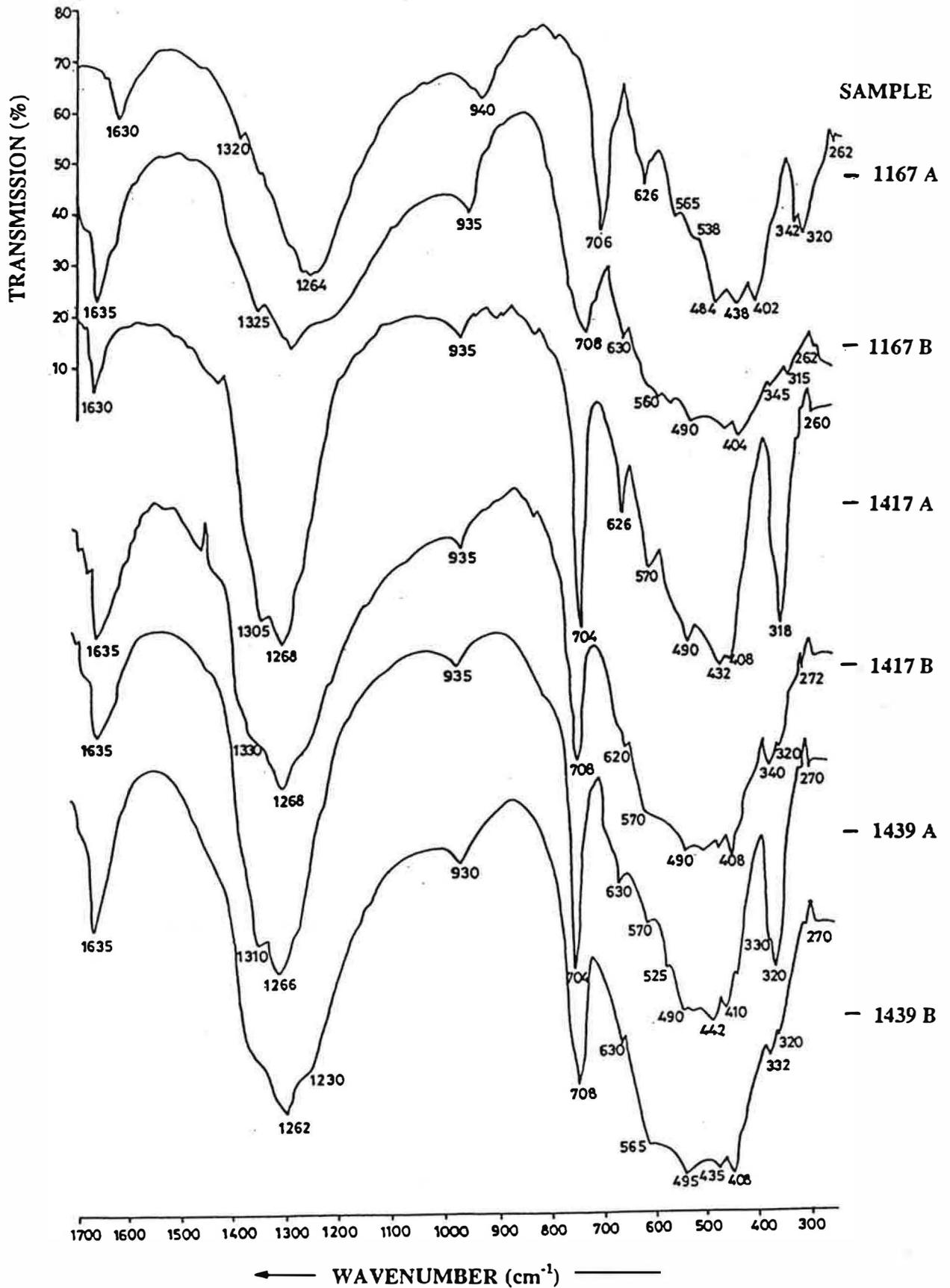


Figure 24. Infrared spectra of selected ludwigite samples from Ocna de Fier before (A) and after (B) heating at 1000°C.

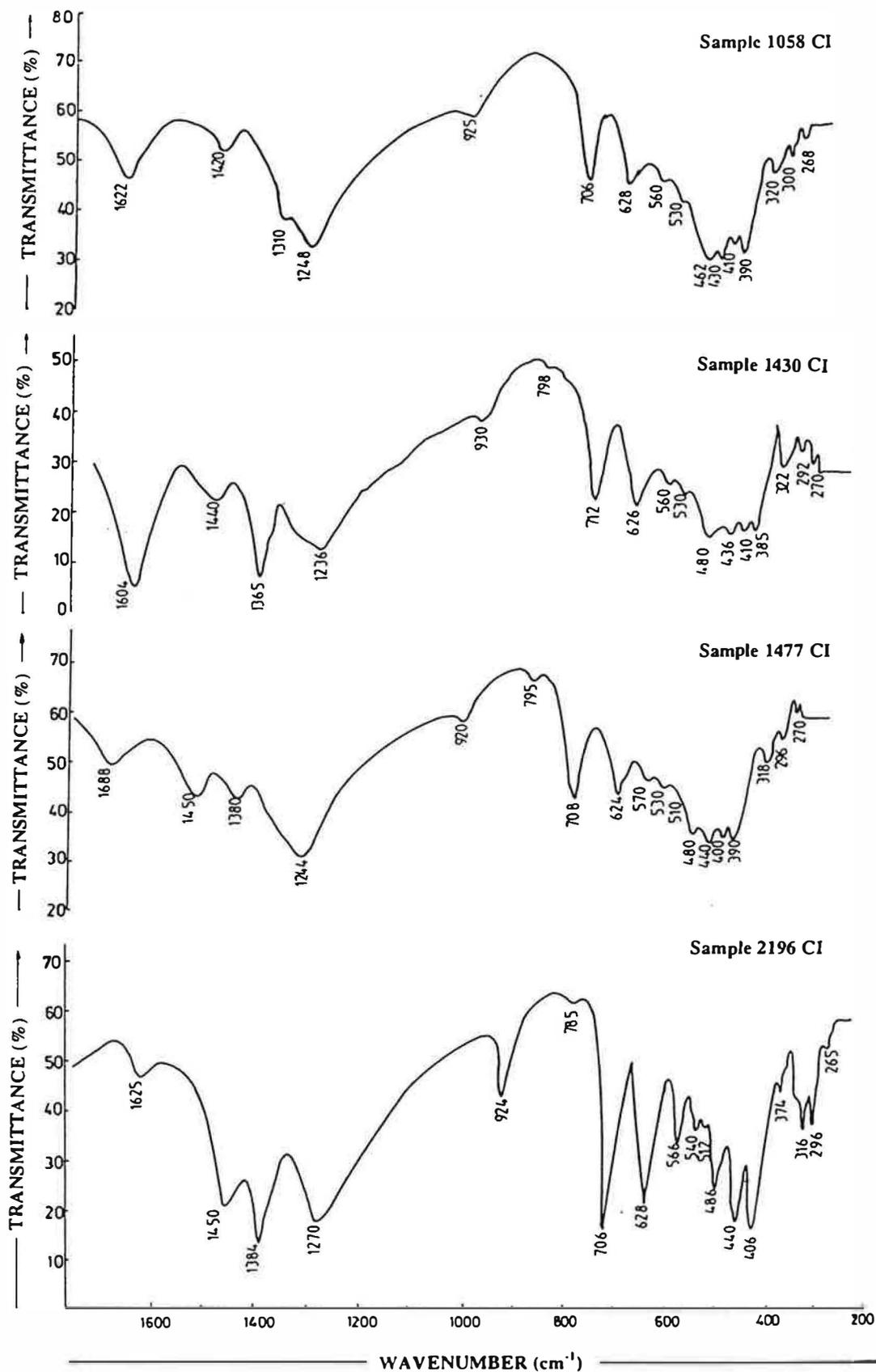


Figure 25. Infrared spectra of selected samples of ludwigite from Romanian occurrences. Samples from Cacova Ierii.

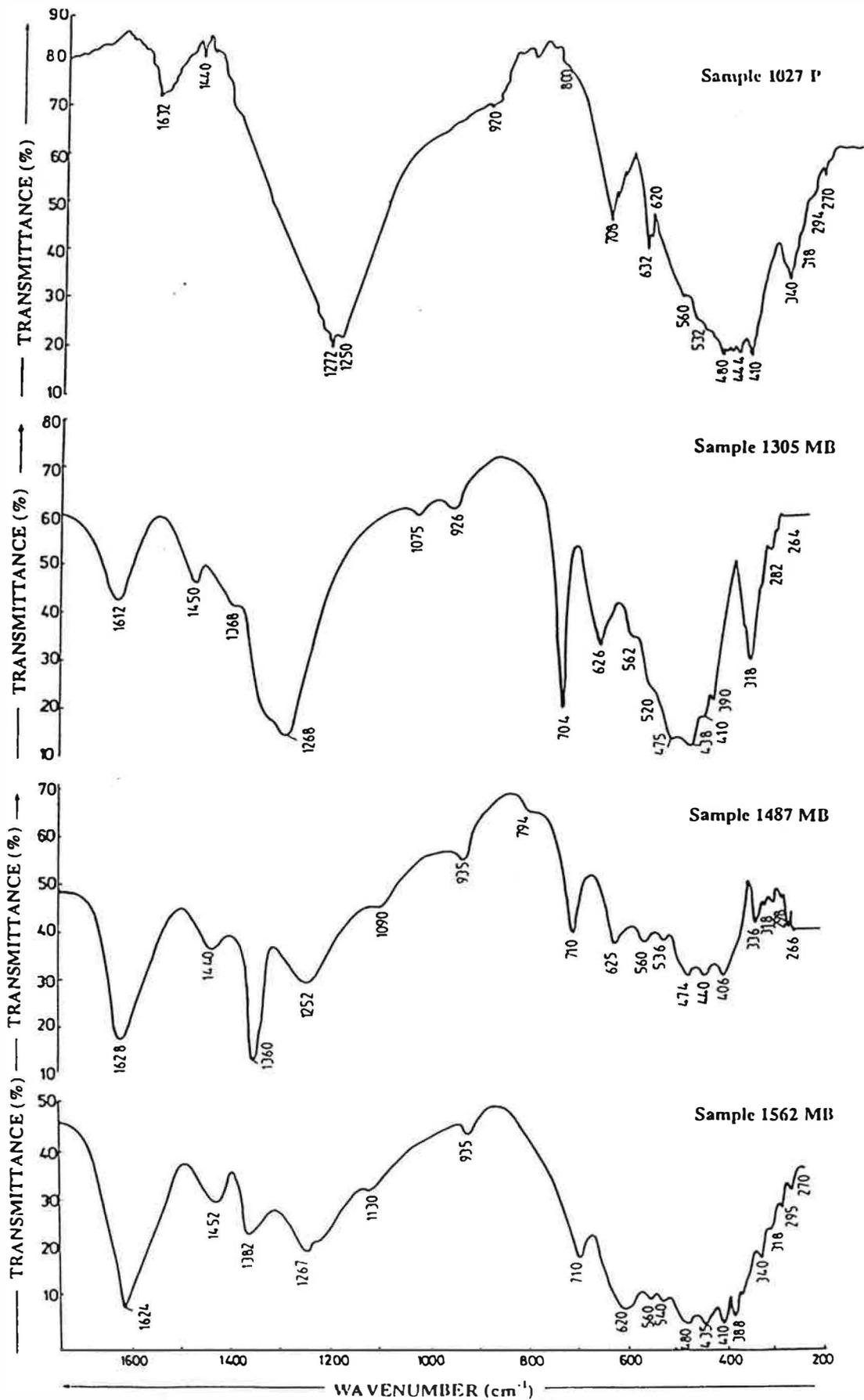


Figure 26. Infrared spectra of selected samples of ludwigite from Romanian occurrences. Samples from Masca-Baisoara (MB) and Pietroasa (P).

**Table 18. The infrared frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of selected samples of Romanian ludwigite, as compared with similar data in literature**

| Moenke (1962) <sup>(1)</sup> | Nekrasov, Brovkin (1966) <sup>(2)</sup> | Nekrasov, Brovkin (1966) <sup>(3)</sup> | Suknev (1969) <sup>(4)</sup> | Povarennykh, Nefedov (1971) <sup>(5)</sup> | Franz <i>et al.</i> (1981) <sup>(6)</sup> | Sample 1167 OF | Sample 1168 OF |
|------------------------------|---|---|------------------------------|--|---|----------------|----------------|
| 1630                         | 1650                                    | 1650                                    | -                            | -  | 1620                                      | 1630           | 1618           |
| -                            | -                                       | 1450                                    | -                            | -  | 1452                                      | 1460           | 1440           |
| 1300                         | -                                       | -                                       | -                            | 1310                                       | 1320                                      | 1320           | 1305           |
| 1265                         | 1250                                    | 1255                                    | 1260                         | 1270                                       | 1275                                      | 1264           | 1264           |
| -                            | -                                       | -                                       | -                            | 1212                                       | 1215                                      | -              | -              |
| -                            | -                                       | 1100                                    | -                            | 1170                                       | 1150                                      | -              | -              |
| -                            | -                                       | -                                       | -                            | 1090                                       | 1112                                      | -              | -              |
| -                            | -                                       | -                                       | -                            | 940  | 955                                       | 940            | 938            |
| -                            | 830                                     | 750                                     | 763                          | 800  | 798                                       | 795            | 794            |
| 701                          | 718                                     | 688                                     | 682                          | 730  | 735                                       | 706            | 704            |
| 625                          | 635                                     | 602                                     | 598                          | -  | 635                                       | 626            | 620            |
| -                            | -                                       | -                                       | -                            | 565  | -   | 565            | 564            |
| 520                          | 515                                     | -                                       | 480                          | 520  | 530                                       | 538            | 530            |
| -                            | -                                       | -                                       | -                            | 510  | -   | -              | -              |
| 480                          | -                                       | -                                       | -                            | -  | 466                                       | 484            | 480            |
| 440                          | 435                                     | 455                                     | 445                          | 465  | -   | 438            | 430            |
| 415                          | -                                       | 412                                     | 410                          | 416  | 395                                       | 402            | 392            |
| - <sup>(7)</sup>             | - <sup>(7)</sup>                        | - <sup>(7)</sup>                        | - <sup>(7)</sup>             | - <sup>(7)</sup>                           | 377                                       | 342            | 330            |
|                              |   |   |                              |  | 315                                       | 320            | 318            |
|                              |   |   |                              |  | 295                                       | 300            | 295            |
|                              |   |   |                              |  | 274                                       | 272            | 273            |

| Sample 1417 OF | Sample 1418 OF | Sample 1439 OF | Sample 1798 OF | Sample 1866 OF | Sample 1982 OF | Sample 2037 OF | Sample 2218 OF |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1630           | 1616           | 1635           | 1612           | 1620           | 1610           | 1630           | 1630           |
| 1390           | 1432           | 1420           | 1436           | 1420           | 1420           | 1420           | 1430           |
| 1305           | 1300           | 1310           | 1300           | 1300           | 1300           | 1340           | 1335           |
| 1268           | 1268           | 1266           | 1268           | 1260           | 1268           | 1268           | 1262           |
| -              | -              | -              | -              | -              | 1105           | -              | 1080           |
| 935            | 935            | 935            | 935            | 920            | 935            | 920            | 920            |
| 795            | 795            | 800            | 798            | 795            | 790            | 794            | 798            |
| 704            | 704            | 704            | 708            | 704            | 706            | 704            | 704            |
| 626            | 625            | 630            | 628            | 630            | 622            | 630            | -              |
| 610            | -              | 620            | 620            | 620            | 615            | -              | 622            |
| 570            | 565            | 570            | 560            | 560            | 560            | 566            | 570            |
| 520            | 535            | 525            | -              | 535            | 540            | -              | -              |
| 510            | -              | -              | -              | 510            | 520            | 522            | 525            |
| 490            | 485            | 490            | 480            | 476            | 486            | 480            | 495            |
| 432            | 440            | 442            | 435            | 440            | 436            | 432            | 432            |
| 408            | 410            | 410            | 410            | 404            | 402            | 410            | 415            |
| 340            | 330            | 330            | 330            | 330            | 320            | 330            | 330            |
| 318            | 318            | 320            | 318            | 320            | -              | 312            | 318            |
| 295            | 295            | 300            | 290            | 295            | 298            | 305            | 305            |
| 260            | 275            | 270            | 275            | 272            | 274            | 280            | 278            |

Table 18. (continued)

| Sample<br>1058 CI | Sample<br>1430 CI | Sample<br>1477 CI | Sample<br>1895 CI | Sample<br>2196 CI | Sample<br>1305 MB | Sample<br>1452 MB | Sample<br>1487 MB |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1622              | 1604              | 1628              | 1612              | 1625              | 1612              | 1620              | 1628              |
| 1420              | 1440              | 1450              | 1450              | 1450              | 1450              | 1435              | 1440              |
| 1310              | 1365              | 1380              | 1368              | 1384              | 1368              | 1320              | 1360              |
| 1248              | 1236              | 1244              | 1250              | 1270              | 1268              | 1266              | 1252              |
| -                 | -                 | -                 | 1080              | -                 | 1075              | -                 | 1090              |
| 925               | 930               | 920               | -                 | 924               | 926               | 930               | 935               |
| -                 | 798               | 795               | 796               | 785               | -                 | 792               | 794               |
| 706               | 712               | 708               | 704               | 706               | 704               | 706               | 710               |
| 628               | 626               | 624               | 624               | 628               | 626               | 625               | 625               |
| 560               | 560               | 570               | 570               | 566               | 562               | 564               | 560               |
| 530               | 530               | 530               | 540               | 540               | 520               | 530               | 536               |
| -                 | 510               | 510               | 508               | 512               | -                 | 510               | -                 |
| 462               | 480               | 480               | 480               | 486               | 475               | 484               | 474               |
| 435               | 436               | 440               | 440               | 440               | 438               | 440               | 440               |
| 410               | 410               | 406               | 402               | 406               | 410               | 406               | 406               |
| 390               | 385               | 390               | 375               | 374               | 390               | 370               | 336               |
| 320               | 322               | 318               | 325               | 316               | 318               | 318               | 318               |
| 300               | 292               | 296               | 298               | 296               | 282               | 294               | 298               |
| 268               | 270               | 270               | 270               | 265               | 264               | 268               | 266               |

| Sample<br>1562 MB | Sample<br>1835 MB | Sample<br>1898 MB | Sample<br>1850 BB | Sample<br>134 P | Sample<br>1027 P | Sample<br>1865 P | Sample<br>2209 P |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| 1624              | 1635              | 1620              | 1640              | 1630            | 1632             | 1626             | 1624             |
| 1452              | 1440              | 1450              | 1450              | 1440            | 1440             | 1446             | 1450             |
| 1382              | 1384              | 1375              | 1384              | 1382            | 1380             | 1384             | 1384             |
| 1267              | 1280              | 1274              | 1275              | 1274            | 1272             | 1274             | 1276             |
| 1130              | 1080              | -                 | -                 | 1244            | 1250             | 1250             | 1246             |
| 935               | 930               | 922               | 922               | 922             | 920              | 924              | 924              |
| -                 | 805               | 800               | 785               | 804             | 800              | 802              | 806              |
| 710               | 705               | 704               | 706               | 710             | 708              | 706              | 706              |
| 620               | 625               | 628               | 626               | 630             | 632              | 630              | 628              |
| 560               | 578               | 566               | 566               | 564             | 560              | 566              | 566              |
| 540               | 550               | 530               | 530               | 532             | 532              | 532              | 532              |
| -                 | 514               | -                 | 504               | 510             | -                | -                | 512              |
| 480               | 482               | 485               | 488               | 484             | 480              | 484              | 486              |
| 435               | 448               | 438               | 446               | 440             | 444              | 440              | 440              |
| 410               | 405               | 406               | 404               | 408             | 410              | 410              | 408              |
| 388               | 382               | 370               | 362               | 362             | -                | 364              | 365              |
| 340               | 350               | -                 | 340               | 342             | 340              | 340              | 340              |
| 318               | 320               | 318               | 320               | 318             | 318              | 318              | 320              |
| 295               | 300               | 302               | 296               | 296             | 294              | 294              | 296              |
| 270               | 275               | 278               | 266               | 272             | 270              | 272              | 274              |

(1) - as given for a ludwigite from Ocna de Fier, of unknown composition ; (2) - as given for a ludwigite with  $f = 5\%$  and  $a = 2\%$  ; (3) - as given for a vonsenite with  $f = 81\%$  and  $a = 8\%$  ; (4) - as given for a synthetic vonsenite ; (5) - as given for an azoproteite of unknown composition ; (6) - as given for a ludwigite of unknown composition. Bands of admixed szaibelyite may be recognized ; (7) - not recorded below  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Une étude par spectrométrie d'absorption infrarouge des minéraux de la série ludwigite - vonsénite doit normalement prendre en considération les fréquences inférieures à  $1650\text{ cm}^{-1}$ , au-dessus desquelles on ne retrouve pas de vibrations correspondant aux groupes structuraux  $\text{BO}_3$  ou  $\text{MeO}_6$ . Pour cette raison, les spectres reproduits sur les figures 24, 25 et 26, obtenus pour des ludwigites en provenance d'Ocna de Fier, Pietroasa, Cacova Ierii et Masca-Baisoara, ainsi que les données du tableau 18, qui essaient de présenter synthétiquement les positions et les caractères des bandes d'absorption en infrarouge de plusieurs échantillons de ludwigite de Roumanie, se résument au domaine de fréquence compris entre  $250$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Il faut mentionner que tous les spectres en question ont été enregistrés entre  $250$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  et qu'une bonne partie d'entre eux fait apparaître vers  $3200 - 3300\text{ cm}^{-1}$  une bande d'absorption large correspondant aux vibrations de valence H-O-H de l'eau. Sa présence, doublée par une bande d'absorption de faible intensité centrée autour de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration de déformation plane de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , témoigne de l'existence de l'eau adsorbée. Une situation semblable peut être observée sur les spectres de ludwigite présentés par Plyusnina et Kharitonov (1963) ou Franz *et al.* (1981). Ce comportement est certainement dû à la présence de phases supplémentaires hydratées ou à une simple hydratation de la matrice de KBr.

En revenant aux spectres des figures 24, 25 et 26 et aux données du tableau 18 on soulignera que la discussion doit être focalisée sur l'interprétation de deux domaines de fréquence distincts:

- (1) - le domaine  $1350 - 600\text{ cm}^{-1}$ , qui regroupe essentiellement les vibrations de l'ion orthoborate;
- (2) - le domaine  $600 - 250\text{ cm}^{-1}$ , qui regroupe en principe, mais non exclusivement, des vibrations de la trame Fe (Mg) - O.

### Région $1350 - 600\text{ cm}^{-1}$

Ce domaine spectral (figures 24, 25 et 26) comprend essentiellement deux groupements de bandes correspondants aux zones d'absorption distinctes de l'ion  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Compte tenu que dans les composés moléculaires ou ceux possédant des anions complexes, plus particulièrement des oxyanions tels que  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , l'identité vibrationnelle des entités structurales est pratiquement conservée et leurs modes de vibration dominants sont internes, le dénombrement des modes de vibration et les attributions des bandes de cette région peuvent être facilement effectuées par analogie avec les études faits sur des autres orthoborates.

Un premier groupement de bandes, centré vers  $1300\text{ cm}^{-1}$ , permet en général de distinguer deux bandes distinctes, positionnées vers  $1270$  et  $1300 - 1320\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Ces bandes sont certainement dues à des vibrations de valence antisymétrique (*antisymmetric stretching*) de l'ion

orthoborate, notées  $\nu_5$  et  $\nu_3$  respectivement par Aleksandrov *et al.* (1965). Notons donc que ce mode de vibration, en principe doublement dégénéré, se manifeste par un doublet de bandes (*factor group splitting*) ce qui rend la ludwigite particulière par rapport aux orthoborates simples, caractérisés par une seule bande d'absorption dans cette région (Steele et Decius, 1956; Hart et Smallwood, 1962; Weir et Schroeder, 1964; Mitchell, 1966). Une discussion sur ce sujet s'avère nécessaire.

Les corrélations groupe de site - groupe facteur pour le groupement orthoborate indiquent six modes normaux de vibration. Si l'on admet que l'ion  $(\text{BO}_3)^{3-}$  a une configuration plane, l'atome de bore étant au centre d'un triangle équilatéral, comme les études structurales l'ont prouvé (*vide supra*, chapitre 4.2.2), la symétrie correspondante est  $D_{3h}$ . Cela implique, selon Duval et Lecompte (1952) ou Steele et Decius (1956) qu'on peut trouver deux vibrations doublement dégénérées ( $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) actives à la fois en absorption et en diffusion (Raman), et deux vibrations simples ( $\nu_1$  et  $\nu_2$ ) actives l'une dans l'absorption seulement ( $\nu_2$ ) et l'autre dans la diffusion seulement ( $\nu_1$ ). Avec une configuration pyramidale symétrique pour l'ion  $(\text{BO}_3)^{3-}$  (symétrie  $C_{3v}$ ) on peut prévoir les mêmes quatre vibrations fondamentales, avec le même degré de dégénérescence, mais cette fois-ci  $\nu_1$  et  $\nu_2$  seront en même temps actives en absorption et en diffusion (Duval et Lecompte, 1952). On observe dans les deux cas une levée de la dégénérescence des six modes normaux de vibration du groupement  $(\text{BO}_3)$ , mais on peut remarquer également que la coexistence des groupements orthoborate de symétries différentes peut expliquer les changements dans la topographie normale des spectres d'absorption. Il en résulte qu'une faible dissymétrie du groupe orthoborate peut provoquer des déplacements et même des dédoublements de bandes d'absorption. Généralement, lorsque des effets de symétrie du groupe moléculaire apparaissent, le degré de dédoublement des modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  peut être relié à la différence de la longueur des différentes liaisons B-O. Par ailleurs, une vue sur les structures de plusieurs ludwigites naturelles, dont les structures ont été affinées par Bonazzi et Menchetti (1989), ne peut que confirmer les faibles écarts par rapport à la symétrie  $D_{3h}$ , du moment que les distances B-O (1,379 à 1,384 Å en moyenne) sont un peu plus larges que celles correspondant à un triangle  $\text{BO}_3$  parfaitement équilatéral (avec des distances B-O d'environ 1,37 Å selon Plyusnina et Kharitonov, 1963, ou Mokeyeva, 1968). Ce type de dissymétrie, qui réduit la symétrie ponctuelle de  $(\text{BO}_3)^{3-}$  à  $C_{3v}$  ou  $C_s$ , peut être facilement provoqué par les forces de liaison métal - oxygène exercées sur les oxygènes qui assurent la coordinence du bore. Quand l'encombrement de la structure l'impose, comme on peut l'imaginer dans la ludwigite elle-même ou dans certains termes intermédiaires de la série ludwigite - vonsénite dans lesquels les substitutions  $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  ou même  $3 \text{Mg} \leftrightarrow 2 \text{Fe}^{3+}$  sont moins prononcées, on peut même imaginer une dominance des groupes orthoborate de symétrie  $C_{3v}$ . Cette déduction est en parfait accord avec les

résultats expérimentaux obtenues sur des termes naturels de la série par Aleksandrov *et al.* (1965), Nekrasov et Brovkin (1966) ou Aleksandrov (1968), et également avec ceux obtenues sur des termes synthétiques par Xie *et al.* (1985). Elle suppose l'existence de plusieurs bandes correspondant à la vibration de valence antisymétrique du groupe orthoborate dans la ludwigite contre une seule dans la vonsénite.

On doit également imaginer l'existence d'une corrélation inverse entre la fréquence d'enregistrement de la vibration principale de valence antisymétrique du groupe  $\text{BO}_3$  (trouvée par Xie *et al.*, 1985, à  $1220 \text{ cm}^{-1}$  dans la vonsénite et à  $1260 \text{ cm}^{-1}$  dans la ludwigite stoechiométrique) et la ferruginité ( $f = 100 \cdot \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}) \%$ ) des termes analysés. Compte tenu de la présence de plusieurs bandes d'absorption exprimant le *stretching* antisymétrique du groupe  $\text{BO}_3$  dans les spectres de la ludwigite, la quantification de cette corrélation est discutable. Notons cependant qu'une étude sur ce sujet, dirigée par Aleksandrov *et al.* (1965), a conduit aux remarques suivantes:

- pour une ferruginité inférieure à 25 %, la fréquence de la bande exprimant les vibrations de type  $\nu_3$  décroît proportionnellement avec la teneur en moles de vonsénite de la solution solide (entre  $1290$  et  $1250 \text{ cm}^{-1}$ );
- pour une ferruginité comprise entre 25 et 75 %, nous ne notons aucune variation, la bande d'absorption attribuable à la vibration de valence antisymétrique de l'ion orthoborate se situant constamment à environ  $1250 \text{ cm}^{-1}$ ;
- pour une ferruginité qui dépasse la valeur de 75 %, la fréquence de cette bande continue sa décroissance, cette fois-ci presque linéaire, jusqu'à  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .

Une vue sur les figures 24, 25 et 26, ainsi que sur les données du tableau 18, montre que, pour toutes les ludwigites analysées, la vibration de valence antisymétrique du groupe  $\text{BO}_3$  est exprimée par au moins deux bandes d'absorption distinctes, dont une peut être parfois aperçue comme un épaulement de l'absorption principale. On est donc en présence des ludwigites *sensu stricto*, et les fréquences auxquelles est enregistrée la bande principale correspondant aux vibrations  $\nu_3$  ( $1236 - 1276 \text{ cm}^{-1}$ ) ne font que confirmer les observations d'Aleksandrov *et al.* (1965) ou d'Aleksandrov (1968).

En ce qui concerne le deuxième groupement de bandes observé dans les spectres de figures 24, 25 et 26, celui-ci se manifeste par une seule bande, centrée vers  $710 \text{ cm}^{-1}$ , qui matérialise les vibrations de la déformation hors du plan (*out-of-plane bending*)  $\nu_2$  du groupe  $\text{BO}_3$ . Cette bande paraît moins dépendante des variations de chimisme des termes analysées dans la mesure où la plupart des auteurs qui ont analysé des ludwigites (Akhmanova, 1962; Moenke, 1962; Plyusnina et Kharitonov, 1963; Franz *et al.*, 1981) l'ont retrouvée à  $720 \text{ cm}^{-1}$ . Dans un minéral comme

l'azoproïte, où les effets de réseau sont plus forts à cause de la présence du titane, cette bande a été localisée à  $730 \text{ cm}^{-1}$  (Povarennykh et Nefedov, 1971). Selon Aleksandrov *et al.* (1965) et Nekrasov et Brovkin (1966) le glissement de fréquence de cette bande dans la série ludwigite - vonsénite de  $730 \text{ cm}^{-1}$  vers  $700 \text{ cm}^{-1}$  suit le changement de la symétrie ponctuelle du groupe orthoborate de  $C_{3v}$  à  $D_{3h}$ . Il semble donc qu'une certaine variation de la position de cette bande existe, mais elle est difficile à suivre dans les spectres des figures 24, 25 et 26. Elle a en fait été retrouvée dans les spectres IR des termes synthétiques de la série par Xie *et al.* (1985), qui ont donné une relation de dépendance position  $\nu_2$  - ferruginité exprimée par l'équation  $\nu_2 = 698,2 - 0,208 f$ . Cette équation est inapplicable dans le cas des ludwigites naturelles à cause des multiples interdépendances qui provoquent l'augmentation visible de la fréquence d'enregistrement de cette vibration de déformation.

On doit enfin analyser les deux autres modes internes prévus suite à l'analyse vibrationnelle faite antérieurement pour le groupe orthoborate. La bande correspondant à la vibration de valence symétrique  $\nu_1$  doit normalement apparaître, pour une symétrie  $C_{3v}$  du groupe  $(\text{BO}_3)$ , vers  $940 \text{ cm}^{-1}$  (Aleksandrov *et al.*, 1965). Elle a été observée par Xie *et al.* (1985) seulement dans les termes magnésiens de la série ( $f = 0 - 25\%$ ), à  $930 - 940 \text{ cm}^{-1}$ . Dans nos spectres, cette bande a une faible intensité, ce qui ne peut que confirmer le fait que la bande  $\nu_1$ , active en infrarouge seulement pour une symétrie  $C_{3v}$  ou  $C_s$  du groupe orthoborate, est tellement faible qu'elle peut passer inobservée dans la plus part des spectres expérimentaux. A cause du fait qu'elle est mal exprimée ou même imperceptible on ne peut pas suivre, dans ce cas, un quelconque phénomène de glissement de fréquence en fonction du chimisme des termes analysés. On peut pourtant corroborer son apparition par le fait que tous les termes analysés par nous sont assez proches du pôle ludwigite de la série pour qu'elle soit exprimée. Enfin, le dernier mode de vibration interne du groupe  $(\text{BO}_3)$ , c'est-à-dire la vibration de déformation plane (*in-plane bending*)  $\nu_4$ , en principe doublement dégénérée (*vide supra*) se manifeste par une bande d'assez faible intensité centrée autour de  $625 \text{ cm}^{-1}$ . Le fait que sur certains spectres dépouillés dans le tableau 18 cette bande est en apparence absente ne doit pas surprendre, compte tenu qu'elle peut très bien être identifiée comme une inflexion du continuum de bandes située au-dessous de  $600 \text{ cm}^{-1}$  (figures 24 - 26). Nous ne retenons donc pas la conclusion d'Aleksandrov *et al.* (1965) qui ont attribué l'absence de cette bande à une symétrie  $C_{3v}$  parfaite du groupe  $(\text{BO}_3)$ . En ce qui concerne le glissement de sa fréquence en fonction de chimisme, prouvée par Nekrasov et Brovkin (1966) dans des ludwigites naturelles et par Xie *et al.* (1985) dans les termes de synthèse, on doit rester prudent: si une corrélation existe, elle est trop influencée dans les termes naturels par les multiples interdépendances de réseau. Cela implique que l'équation proposée

par Xie *et al.* (1985) ( $\nu_4 = 618,8 - 0,372 f$ ), même si elle exprime correctement l'abaissement de la fréquence  $\nu_4$  avec l'augmentation de la substitution vonsénitique, reste inapplicable.

### Région 600 - 250 $\text{cm}^{-1}$

Les bandes de cette région doivent correspondre en majorité aux vibrations de valence des liaisons métal - oxygène, mais il est évidemment impossible de proposer des attributions spécifiques à chaque bande. La difficulté réside principalement dans la présence attendue, dans cette même région du spectre, des vibrations caractérisant les modes externes du groupe orthoborate, c'est-à-dire des vibrations dues aux mouvements d'ensemble de ce groupe par rapport aux autres ions (translations, rotations, *etc.*). Nous devons donc nous contenter de quelques considérations générales.

Dans la proximité immédiate des vibrations B-O des groupes triangulaires, vers les fréquences inférieures, on doit trouver, du point de vue théorique, des absorptions dues aux vibrations de la trame octaédrique. Bien que l'analyse vibrationnelle de ce type de bandes soit impossible, la succession des bandes vers des valeurs de fréquence inférieures doit respecter en principe l'ordre croissant des distances Me - O. L'ordre théorique (décroissant) des fréquences de *stretching* Me - O est donc Al - O,  $\text{Fe}^{3+}$  - O,  $\text{Fe}^{2+}$  - O, Mg - O. Un regard sur la structure montre que les distances moyennes ( $\text{Fe}^{3+}$ , Al) - O sont remarquablement proches de celles ( $\text{Fe}^{2+}$ , Mg) - O: 2,03 Å contre 2,07 Å selon Mokeyeva (1968). Il en résulte des possibilités infinies de superposition des bandes d'absorption et la subsistance d'une indétermination générale sur l'attribution des bandes dues au squelette. Cette conclusion s'impose également si l'on essaye d'utiliser des bandes de cette région du spectre pour prédire la position des termes analysés dans la série ludwigite - vonsénite. Etant donnée la différence entre les distances Fe - O et les distances Mg - O, résultant principalement des valeurs différentes des rayons des deux cations hexacoordinés, il paraissait logique d'accepter un abaissement des fréquences de *stretching* des liaisons métal - oxygène dans les termes plus proches du pôle ludwigite. L'étude des données du tableau 18 montre sans équivoque qu'un tel déplacement de fréquence ne peut pas être mis en évidence dans le cas présent, les modifications spectrales observées n'ayant aucun caractère systématique.

Il faut également mentionner que l'existence des interactions entre les vibrations Me - O et les vibrations dues aux modes externes du groupe orthoborate est plus que probable. Si on ajoute à tout ça le fait que la vibration de déformation plane  $\nu_4$  du groupe orthoborate, en principe doublement dégénérée, doit se manifester par une deuxième bande d'absorption, trouvée par Weir et Schroeder (1964) à 560-590  $\text{cm}^{-1}$  dans les orthoborates des métaux trivalents ou identifiée à environ

400  $\text{cm}^{-1}$  par Moore et McMillan (1956) dans les verres contenant de l'oxyde de bore, l'interprétation dévient encore plus compliquée. On doit également remarquer que le commentaire de Nekrasov et Brovkin (1966) selon lequel la bande d'absorption de 590 - 635  $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations B-O-Fe<sup>2+</sup> est sujet à caution. S'il existe des interactions entre les vibrations de type *stretching* des liaisons Me - O et les modes externes de vibration du groupe orthoborate, celles-ci doivent être cherchées au-dessous de 530  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que Ross (1974) l'a supposé.

De toute façon, il semble raisonnable de penser que les absorptions plus intenses, centrées autour de 560, 490, 435 et 410  $\text{cm}^{-1}$ , et probablement celle centrée autour de 320  $\text{cm}^{-1}$ , sont dues principalement ou peut-être exclusivement à des vibrations métal - oxygène. Ces attributions rejoignent ceux que Xie *et al.* (1985) proposent pour les ludwigites synthétiques, dont les bandes à 420 - 425, 460, 500 et 555  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de la trame Fe (Mg) - O.

#### 4.2.13. Données diffractométriques

Des diagrammes de poudre des ludwigites naturelles ont été publiés par de nombreux auteurs; en ce qui concerne la liste des équidistances, elle est particulièrement complète chez Takeuchi *et al.* (1950), Watanabe et Ito (1954), Thompson et Gower (1954), Shabynin (1955), Barsukov et Kurilchikova (1957a), Guitard et Laffite (1960), Leonard *et al.* (1962), Brovkin *et al.* (1963), Pertsev et Aleksandrov (1964), Kravchuk *et al.* (1966), Kissling (1967), Aleksandrov (1968) *etc.* Les diffractogrammes présentés par ces auteurs coïncident en règle générale avec les diagrammes des composés de synthèse équivalents, publiés par Kravchuk *et al.* (1966) et Xie *et al.* (1985), donc on peut penser qu'ils présentent des particularités liées principalement à l'isomorphisme dans la série ludwigite - vonsénite, qui a conditionné les synthèses de ces derniers auteurs. Une étude diffractométrique des ludwigites des occurrences roumaines s'impose par conséquent et elle aura comme but principal de souligner les éventuelles corrélations chimisme - paramètres diffractométriques.

Plusieurs diagrammes de poudre des ludwigites provenant d'Ocna de Fier, Baita Bihor, Pietroasa, Cacova Ierii et Masca Baisoara, sont présentés dans les tableaux A.5 à A.10 de l'annexe 1. La plupart des échantillons analysés, réduits en poudre, ont également servi aux analyses chimiques par voie humide et aux analyses par spectrométrie d'absorption infrarouge. Les diagrammes de poudre des tableaux A.5 - A.10 sont indexés sur la base d'une maille orthorhombique (groupe spatial Pbam), en respectant les conditions d'extinction observées sur les clichés de Weissenberg par Takeuchi *et al.* (1950), telles qu'elles ont été indiquées par Leonard *et al.* (1962) (fiche JCPDS 15-797). L'analyse des données de tableaux A.5 - A.10 permet de tirer plusieurs conclusions:

(1) - Les diffractogrammes des ludwigites analysées sont proches de ceux de la ludwigite (fiche JCPDS 15-797) et de la vonsénite (fiche JCPDS 25-395) respectivement, avec un faible décalage des pics vers les petits angles de diffraction dans le premier cas et avec un plus grand décalage vers les angles supérieurs dans le second. Si l'on pense en termes d'une solution solide ludwigite - vonsénite, il résulte que les termes analysés sont plus proches du pôle ludwigite.

(2) - Il n'apparaît en aucun cas de dédoublement ou d'aplatissement des pics, ce qui prouve l'homogénéité des solutions solides, au moins dans la limite de la précision de la méthode, ainsi que leur extension réduite.

(3) - Une partie des diffractogrammes reproduits dans les tableaux A.5 - A.10 présente, comme raie de plus grande intensité, la réflexion (201), observée à environ 2.55 Å. Cette apparente incompatibilité avec le spectre standard publié par JCPDS (fiche 15-797), dans lequel la raie la plus intense est celle de 5.12 Å (120), est due, selon toute probabilité, à l'interférence avec une raie de diffraction de la magnétite, plus précisément sa raie principale (311), localisée à environ de 2.54 Å. La superposition des deux raies renforce visiblement la raie (201) de la ludwigite et peut être soupçonnée également dans le spectre de vonsénite publié par Ruiz et Salvador (1971), pris comme référence par JCPDS (fiche 25-395).

(4) - Dans les diagrammes dont le dépouillement est présenté dans les tableaux A.5 - A.10 on n'observe pas de corrélation directe évidente entre la position des principales raies de diffraction et la ferruginité des termes analysés. Cette corrélation a pourtant été observée presque systématiquement par les auteurs qui ont étudié le comportement diffractométrique des ludwigites naturelles et de synthèse (Leonard *et al.*, 1962; Aleksandrov, 1968; 1982; Xie *et al.*, 1985), et qui ont constaté qu'elle est plus visible pour les réflexions de type (hkl) et (hk0). Une discussion sur ce sujet paraît donc nécessaire.

Les ludwigites naturelles ont constitué l'objet d'assez nombreuses études visant à préciser l'influence du chimisme sur la position des principales raies diffractométriques. Celles-ci ont montré que, lorsqu'on passe de la ludwigite à la vonsénite, plusieurs réflexions se déplacent visiblement vers des angles  $2\theta$  plus petits (donc vers des valeurs de  $d$  croissantes). Pour les ludwigites naturelles, les réflexions prises en considération ont été soit (240), (440), (640), (720) (Leonard *et al.*, 1962) soit (321), (331), (441), (531), (640), (281), (480), (800), (642) (Aleksandrov, 1968; 1982), donc presque exclusivement des réflexions de type (hkl) et (hk0). Une tentative d'étude quantitative de cette variation a été entreprise également pour des termes de synthèse par Xie *et al.* (1985) et elle s'est focalisée sur quelques réflexions appartenant à la gamme prise en considération par Aleksandrov (1968; 1982): (331), (640) et (800). Des essais plus complexes, destinés à suivre la

variation du produit de l'intensité relative de certaines réflexions par l'équidistance correspondante (Leonard *et al.*, 1962), ont porté sur les réflexions (310) et (200). Compte tenu des possibles interférences dues à la présence des phases supplémentaires (en particulier, comme on l'a vu la magnétite) et de la possibilité d'une orientation préférentielle, favorisée par l'habitus aciculaire, on doit considérer ces essais comme sujets à caution.

En revenant aux données des tableaux A.5 - A.10, on doit préciser qu'une sélection des principales raies de diffraction a été donnée dans le tableau 19, à côté des paramètres suggestifs pour le chimisme des phases analysées: l'indice  $f$ , exprimant la ferruginité ( $f = \text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ ), l'indice  $a$ , exprimant l'aluminosité ( $a = \text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})$ ) et l'indice  $k$ , exprimant l'influence globale des cations hexacoordinés. Ce dernier indice a été calculé selon les recommandations de Bonazzi et Menchetti (1989), en utilisant l'équation:

$$k = [(\text{r}(\text{Fe}^{2+})^{\text{VI}} - \text{r}(\text{Mg})^{\text{VI}}) \cdot (1 - f) + (\text{r}(\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}} - \text{r}(\text{Al})^{\text{VI}}) \cdot a] \cdot 100 (\%).$$

Compte tenu des valeurs théoriques données par Shannon et Prewitt (1969) pour les quatre rayons ioniques impliqués ( $\text{r}(\text{Fe}^{2+})^{\text{VI}} = 0,770 \text{ \AA}$ ;  $\text{r}(\text{Mg})^{\text{VI}} = 0,720 \text{ \AA}$ ;  $\text{r}(\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}} = 0,645 \text{ \AA}$  et  $\text{r}(\text{Al})^{\text{VI}} = 0,535 \text{ \AA}$ ), cette relation dévient, si on renonce à son expression en pour-cents:

$$k = 0,11a - 0,05f + 0,05.$$

L'efficacité supérieure de l'indice  $k$  pour suivre la corrélation entre le chimisme et les dimensions de la maille dans les ludwigites naturelles a déjà été prouvée par Bonazzi et Menchetti (1989). Elle a comme principal argument le fait que les modifications des paramètres cristallographiques sont provoquées autant par des substitutions dans les positions M3 que dans les positions M4. L'indice  $k$  doit normalement être considéré comme indicateur synthétique et plus relevant de la variation des positions des principales raies de diffraction en fonction du chimisme. En partant de ce raisonnement, nous avons porté les variations des cinq premières équidistances principales répertoriées dans le tableau 19 sur les diagrammes  $k - d(\text{hkl})$  de la figure 27. La relation obtenue exprime toujours une corrélation négative et presque linéaire, visible en dépit de la pente faible enregistrée par les lignes de corrélation et supérieure à la corrélation incertaine entre les mêmes équidistances et la ferruginité (figure 28). Ceci peut expliquer facilement les divergences constatées par rapport aux très bonnes corrélations constatées par les auteurs auxquels nous avons fait référence.

Table 19. Diffractometric versus chemical parameters of Romanian ludwigite

## a. Samples from Ocna de Fier

| Sample | d(201) | d(211) | d(250) | d(160) | d(241) | d(331) | d(341) | d(441) | d(271) |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1167   | 2.5347 | 2.4951 | 2.1556 | 1.9881 | 1.9524 | -      | 1.7691 | 1.5783 | -      |
| 1168   | 2.5470 | 2.4959 | 2.1766 | 2.0055 | 1.9582 | 1.9143 | 1.7730 | 1.5793 | 1.4443 |
| 1415   | 2.5493 | 2.4961 | 2.1641 | 1.9953 | 1.9584 | 1.9178 | 1.7655 | 1.5816 | -      |
| 1417   | 2.5354 | -      | 2.1771 | -      | 1.9564 | 1.9131 | 1.7749 | 1.5791 | -      |
| 1418   | 2.5368 | -      | 2.1755 | 2.0050 | 1.9570 | 1.9134 | 1.7735 | 1.5792 | 1.4462 |
| 1439   | 2.5376 | -      | 2.1769 | 2.0054 | 1.9583 | 1.9142 | 1.7732 | 1.5796 | -      |
| 1798   | 2.5470 | 2.5342 | 2.1740 | 2.0032 | 1.9558 | 1.9117 | 1.7714 | 1.5780 | 1.4465 |
| 1799   | 2.5524 | 2.5099 | 2.1660 | 1.9974 | -      | 1.9168 | -      | 1.5773 | 1.4449 |
| 1866   | 2.5436 | 2.4946 | 2.1608 | 1.9927 | -      | 1.9146 | -      | 1.5807 | -      |
| 1867   | 2.5486 | 2.4950 | 2.1645 | 1.9951 | 1.9592 | 1.9166 | 1.7657 | 1.5801 | 1.4439 |
| 1872   | 2.5597 | 2.4951 | 2.1714 | 2.0024 | 1.9535 | 1.9095 | -      | 1.5767 | 1.4448 |
| 2218   | 2.5540 | 2.4960 | 2.1678 | 1.9989 | 1.9600 | 1.9167 | 1.7711 | 1.5754 | 1.4435 |

| Sample | d(561) | d(712) | a (Å)    | b (Å)     | c (Å)    | V (Å <sup>3</sup> ) | f     | a     | k     |
|--------|--------|--------|----------|-----------|----------|---------------------|-------|-------|-------|
| 1167*  | 1.2498 | 0.9980 | 9.233(8) | 12.243(9) | 3.057(3) | 345.537             | 0.046 | 0.009 | 0.049 |
| 1168*  | 1.2515 | 0.9980 | 9.263(6) | 12.317(5) | 3.042(3) | 347.078             | 0.067 | 0.020 | 0.049 |
| 1415   | 1.2522 | 0.9976 | 9.290(6) | 12.234(8) | 3.050(2) | 346.670             | 0.090 | 0.014 | 0.047 |
| 1417*  | 1.2517 | 0.9982 | 9.260(4) | 12.334(6) | 3.033(4) | 346.448             | 0.044 | 0.024 | 0.050 |
| 1418*  | 1.2515 | -      | 9.250(7) | 12.321(5) | 3.034(5) | 345.780             | 0.060 | 0.012 | 0.048 |
| 1439*  | -      | 0.9978 | 9.260(4) | 12.326(5) | 3.037(2) | 346.664             | 0.103 | 0.024 | 0.048 |
| 1798*  | 1.2514 | 0.9973 | 9.256(7) | 12.233(9) | 3.057(3) | 346.188             | 0.069 | 0.019 | 0.049 |
| 1799   | 1.2513 | 0.9976 | 9.236(7) | 12.301(8) | 3.053(3) | 346.927             | 0.064 | 0.008 | 0.048 |
| 1866   | 1.2517 | 0.9994 | 9.276(9) | 12.242(8) | 3.049(3) | 346.281             | 0.067 | 0.015 | 0.048 |
| 1867   | -      | 0.9970 | 9.258(9) | 12.255(8) | 3.053(3) | 346.345             | 0.093 | 0.066 | 0.053 |
| 1872   | 1.2505 | 0.9978 | 9.225(8) | 12.267(9) | 3.057(3) | 345.991             | -     | -     | -     |
| 2218   | 1.2510 | 0.9975 | 9.247(6) | 12.259(8) | 3.056(2) | 346.435             | 0.079 | 0.016 | 0.048 |

## b. Samples from Pietroasa (Dealul Gruiului)

| Sample | d(201) | d(211) | d(250) | d(160) | d(241) | d(331) | d(341) | d(441) | d(271) |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 134    | 2.5389 | 2.4957 | 2.1570 | 1.9933 | -      | 1.9129 | 1.7695 | 1.5781 | 1.4405 |
| 181    | 2.5471 | 2.4959 | 2.1614 | 1.9960 | -      | -      | 1.7705 | 1.5790 | -      |
| 1027   | 2.5524 | 2.4938 | 2.1634 | 1.9971 | -      | 1.9132 | 1.7693 | 1.5833 | 1.4439 |
| 1865   | 2.5475 | -      | 2.1625 | 1.9955 | 1.9497 | 1.9146 | 1.7638 | 1.5732 | 1.4352 |
| 2209   | 2.5494 | 2.4946 | 2.1655 | 1.9949 | 1.9566 | 1.9166 | 1.7656 | 1.5736 | -      |
| 2210   | 2.5352 | -      | 2.1744 | 1.9994 | 1.9533 | -      | 1.7672 | 1.5817 | 1.4425 |

| Sample | d(561) | d(712) | a (Å)    | b (Å)     | c (Å)    | V (Å <sup>3</sup> ) | f     | a     | k     |
|--------|--------|--------|----------|-----------|----------|---------------------|-------|-------|-------|
| 134    | 1.2483 | 0.9902 | 9.220(2) | 12.253(7) | 3.053(3) | 344.426             | 0.064 | 0.196 | 0.068 |
| 181    | 1.2502 | 0.9961 | 9.255(7) | 12.240(8) | 3.055(2) | 346.055             | 0.022 | 0.266 | 0.078 |
| 1027*  | 1.2483 | 0.9943 | 9.271(5) | 12.245(8) | 3.049(3) | 346.098             | 0.091 | 0.229 | 0.071 |
| 1865*  | 1.2463 | 0.9938 | 9.244(6) | 12.222(8) | 3.039(3) | 343.277             | 0.100 | 0.240 | 0.071 |
| 2209   | 1.2511 | 0.9959 | 9.253(8) | 12.256(7) | 3.053(3) | 346.175             | 0.007 | 0.286 | 0.081 |
| 2210   | 1.2544 | -      | 9.332(9) | 12.285(9) | 3.016(4) | 345.718             | 0.036 | 0.283 | 0.079 |

Table 19. (continued)

## c. Samples from Cacova Ierii

| Sample | d(201) | d(211) | d(250) | d(160) | d(241) | d(331) | d(341) | d(441) | d(271) |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 998    | 2.5465 | 2.4990 | 2.1764 | 2.0058 | 1.9604 | 1.9167 | 1.7727 | 1.5805 | -      |
| 1058   | 2.5550 | 2.4989 | 2.1706 | 2.0017 | -      | -      | 1.7706 | 1.5809 | 1.4444 |
| 1431   | 2.5459 | 2.4904 | 2.1629 | 1.9943 | -      | 1.9076 | 1.7648 | -      | -      |
| 1477   | 2.5585 | -      | 2.1747 | 2.0044 | 1.9606 | 1.9168 | 1.7729 | 1.5812 | -      |
| 1895   | 2.5500 | 2.4936 | 2.1629 | 1.9942 | -      | -      | -      | 1.5797 | 1.4456 |
| 2194   | 2.5535 | 2.4913 | 2.1667 | 1.9986 | 1.9511 | 1.9085 | 1.7682 | 1.5755 | 1.4431 |
| 2196   | 2.5538 | 2.4939 | 2.1690 | 1.9985 | 1.9600 | 1.9165 | 1.7709 | 1.5755 | 1.4447 |
| 2198   | 2.5434 | 2.4905 | 2.1674 | 1.9999 | 1.9613 | -      | 1.7716 | -      | -      |
| 2222   | 2.5573 | 2.4976 | 2.1707 | 1.9992 | -      | -      | 1.7717 | 1.5769 | 1.4444 |
| 2223   | 2.5468 | 2.4930 | 2.1619 | 1.9918 | 1.9569 | 1.9157 | -      | 1.5805 | -      |

| Sample | d(561) | d(712) | a (Å)    | b (Å)     | c (Å)    | V (Å <sup>3</sup> ) | f     | a     | k     |
|--------|--------|--------|----------|-----------|----------|---------------------|-------|-------|-------|
| 998*   | 1.2524 | 0.9986 | 9.226(8) | 12.327(9) | 3.059(2) | 347.932             | 0.090 | 0.028 | 0.049 |
| 1058*  | 1.2524 | 0.9954 | 9.248(5) | 12.294(7) | 3.051(2) | 346.906             | 0.091 | 0.058 | 0.052 |
| 1431*  | -      | 0.9933 | 9.210(9) | 12.248(9) | 3.051(3) | 344.169             | 0.080 | 0.044 | 0.051 |
| 1477*  | 1.2512 | 1.0020 | 9.262(8) | 12.318(8) | 3.043(3) | 347.207             | 0.073 | 0.035 | 0.050 |
| 1895   | 1.2510 | 0.9962 | 9.267(8) | 12.238(9) | 3.049(3) | 345.792             | 0.210 | 0.034 | 0.043 |
| 2194   | 1.2496 | 0.9908 | 9.229(5) | 12.264(7) | 3.050(2) | 345.222             | 0.092 | 0.001 | 0.046 |
| 2196   | -      | 0.9956 | 9.249(8) | 12.280(9) | 3.051(3) | 346.507             | 0.049 | 0.001 | 0.048 |
| 2198   | 1.2504 | 0.9942 | 9.242(5) | 12.270(6) | 3.046(2) | 345.451             | 0.103 | 0.001 | 0.045 |
| 2222   | 1.2509 | 0.9974 | 9.246(6) | 12.266(8) | 3.059(2) | 346.924             | 0.080 | 0.001 | 0.046 |
| 2223   | 1.2514 | 0.9969 | 9.281(7) | 12.233(9) | 3.046(2) | 345.852             | -     | -     | -     |

## d. Samples from Masca-Baisoara

| Sample | d(201) | d(211) | d(250) | d(160) | d(241) | d(331) | d(341) | d(441) | d(271) |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 969    | 2.5430 | 2.4942 | 2.1594 | 1.9902 | -      | 1.9170 | 1.7713 | 1.5809 | 1.4431 |
| 1305   | 2.5514 | 2.4929 | 2.1663 | 1.9964 | -      | 1.9187 | 1.7682 | 1.5769 | -      |
| 1438   | 2.5399 | 2.4934 | 2.1690 | 1.9909 | -      | 1.9169 | 1.7715 | 1.5811 | -      |
| 1452   | 2.5388 | 2.4957 | 2.1568 | 1.9880 | -      | 1.9194 | 1.7694 | -      | -      |
| 1487   | 2.5370 | -      | 2.1736 | 2.0026 | 1.9580 | 1.9144 | 1.7730 | 1.5794 | 1.4553 |
| 1562   | 2.5342 | 2.4836 | 2.1719 | 2.0016 | 1.9559 | 1.9120 | 1.7705 | 1.5777 | -      |
| 1898   | 2.5553 | 2.4969 | 2.1678 | 1.9990 | 1.9536 | 1.9110 | -      | 1.5773 | 1.4411 |
| 2202   | 2.5526 | 2.4960 | 2.1657 | 1.9958 | 1.9597 | -      | 1.7691 | 1.5798 | 1.4435 |
| 2203   | 2.5478 | 2.4920 | 2.1712 | 1.9926 | 1.9611 | -      | 1.7723 | 1.5829 | -      |

| Sample | d(561) | d(712) | a (Å)    | b (Å)     | c (Å)    | V (Å <sup>3</sup> ) | f     | a     | k     |
|--------|--------|--------|----------|-----------|----------|---------------------|-------|-------|-------|
| 969*   | -      | 0.9963 | 9.274(9) | 12.258(9) | 3.049(4) | 346.591             | 0.055 | 0.033 | 0.051 |
| 1305*  | 1.2497 | 0.9938 | 9.202(7) | 12.294(8) | 3.056(3) | 345.761             | 0.127 | 0.009 | 0.045 |
| 1438*  | 1.2524 | 0.9945 | 9.273(7) | 12.271(9) | 3.047(3) | 346.739             | 0.143 | 0.016 | 0.045 |
| 1452*  | 1.2498 | 0.9963 | 9.305(9) | 12.193(9) | 3.048(3) | 345.827             | 0.053 | 0.126 | 0.063 |
| 1487*  | -      | 0.9977 | 9.260(4) | 12.307(4) | 3.036(2) | 346.053             | 0.045 | 0.110 | 0.060 |
| 1562*  | 1.2502 | 0.9973 | 9.250(3) | 12.304(4) | 3.032(2) | 345.111             | 0.059 | 0.120 | 0.060 |
| 1898   | 1.2505 | 0.9973 | 9.243(6) | 12.249(8) | 3.058(2) | 346.264             | 0.113 | 0.060 | 0.051 |
| 2202   | 1.2498 | 0.9954 | 9.249(6) | 12.255(6) | 3.056(2) | 346.359             | -     | -     | -     |
| 2203   | 1.2542 | 0.9966 | 9.275(7) | 12.285(9) | 3.050(3) | 347.534             | 0.055 | 0.150 | 0.064 |

Table 19. (continued)

## e. Samples from Baita Bihor (Antoniou)

| Sample | d(201) | d(211) | d(250) | d(160) | d(241) | d(331) | d(341) | d(441) | d(271) |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1850   | 2.5506 | 2.4976 | 2.1648 | 1.9957 | -      | 1.9158 | 1.7680 | -      | -      |
| 2103   | 2.5543 | 2.4962 | 2.1674 | 1.9981 | 1.9601 | 1.9175 | 1.7683 | 1.5805 | 1.4445 |
| 2182   | 2.5448 | 2.4931 | 2.1612 | 1.9925 | 1.9589 | 1.9170 | 1.7714 | 1.5813 | 1.4432 |

| Sample | d(561) | d(712) | a (Å)    | b (Å)     | c (Å)    | V (Å <sup>3</sup> ) | f     | a     | k     |
|--------|--------|--------|----------|-----------|----------|---------------------|-------|-------|-------|
| 1850*  | 1.2519 | 0.9967 | 9.269(7) | 12.253(8) | 3.056(3) | 347.072             | 0.098 | 0.024 | 0.048 |
| 2103   | 1.2492 | 0.9972 | 9.251(8) | 12.271(8) | 3.056(3) | 346.867             | 0.143 | 0.051 | 0.048 |
| 2182   | 1.2506 | 0.9963 | 9.283(8) | 12.261(9) | 3.045(3) | 346.641             | -     | -     | -     |

\* - Asterisk in sample column shows that the chemical computations were carried out on the basis of wet-chemical analysis. d spacings given in Å.

En fait, les teneurs en aluminium des ludwigites naturelles, plus élevées pour les termes plus proches du pôle ludwigite (Aleksandrov, 1982), peuvent influencer de façon substantielle la position des réflexions (hkl). On retrouvera donc des meilleures corrélations ferruginité - d(hkl) pour les termes exempts ou presque d'Al, ce qu'on peut facilement observer dans la figure 28 (en bas), si on élimine les échantillons provenant de Pietroasa.

Il faut mentionner que, dans une situation donnée, les valeurs des équidistances d montrent une bonne corrélation avec les teneurs en vonsénite dans la solution solide, donc avec l'indice f: les réflexions de type (h0l), la ligne (201) par exemple, se corréleront positivement avec la ferruginité. Cette corrélation est presque linéaire (figure 28), conformément aux résultats obtenus par Aleksandrov (1968; 1982) pour les ludwigites naturelles, ou à ceux obtenues par Xie *et al.* (1985) à partir de termes de synthèse. Cette tendance, normale pour les composés à contenu nul en aluminium synthétisés par Xie *et al.* (1985), rend compte du fait que dans les ludwigites analysées par nous la substitution octaédrique M3 enregistre des variations dans des limites plus larges et elle est beaucoup plus avancée que la substitution M4, en exerçant donc une influence plus poussée sur l'expansion du réseau du minéral le long des directions a et c.

Le calcul des paramètres de maille de plusieurs échantillons représentatifs en provenance des cinq occurrences étudiées dans notre travail a été réalisé après l'affinement par la méthode des moindres carrés des données de diffraction en poudre, en utilisant le programme APPEM (Appleman et Evans, 1973) dans sa version pour micro-ordinateurs (Benoit, 1986). Il conduit aux valeurs répertoriées dans le tableau 19.

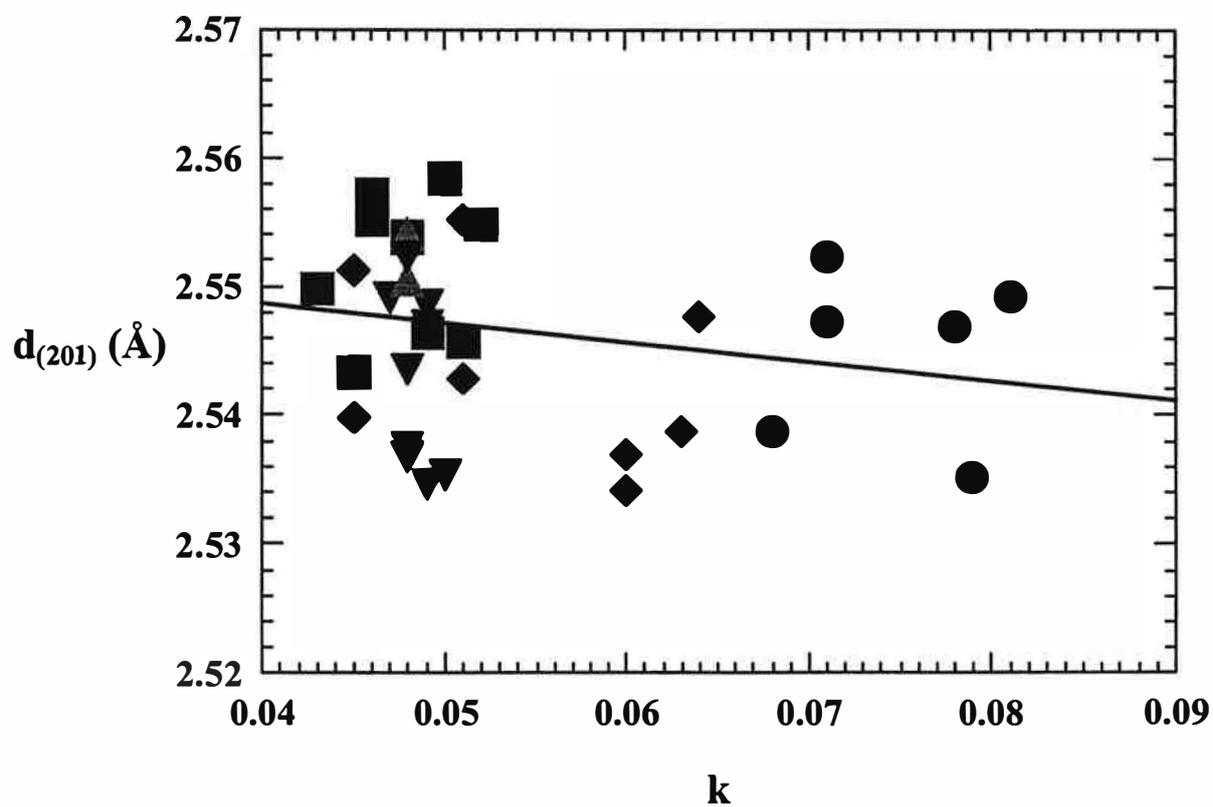
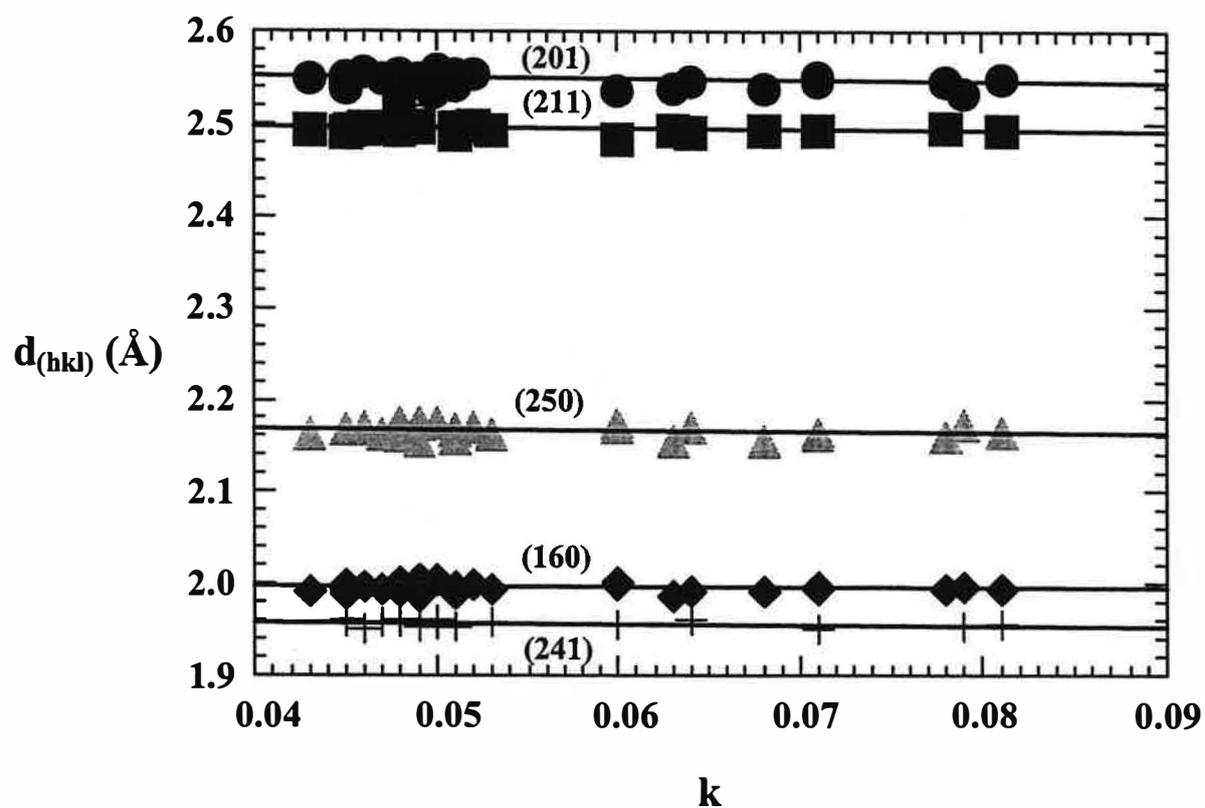


Figure 27. Variation of selected (hkl) spacings of ludwigite as a function of the  $k$  factor (top). Detail for (201) spacing, respecting symbols in Figure 9 (bottom). Data in Table 19.

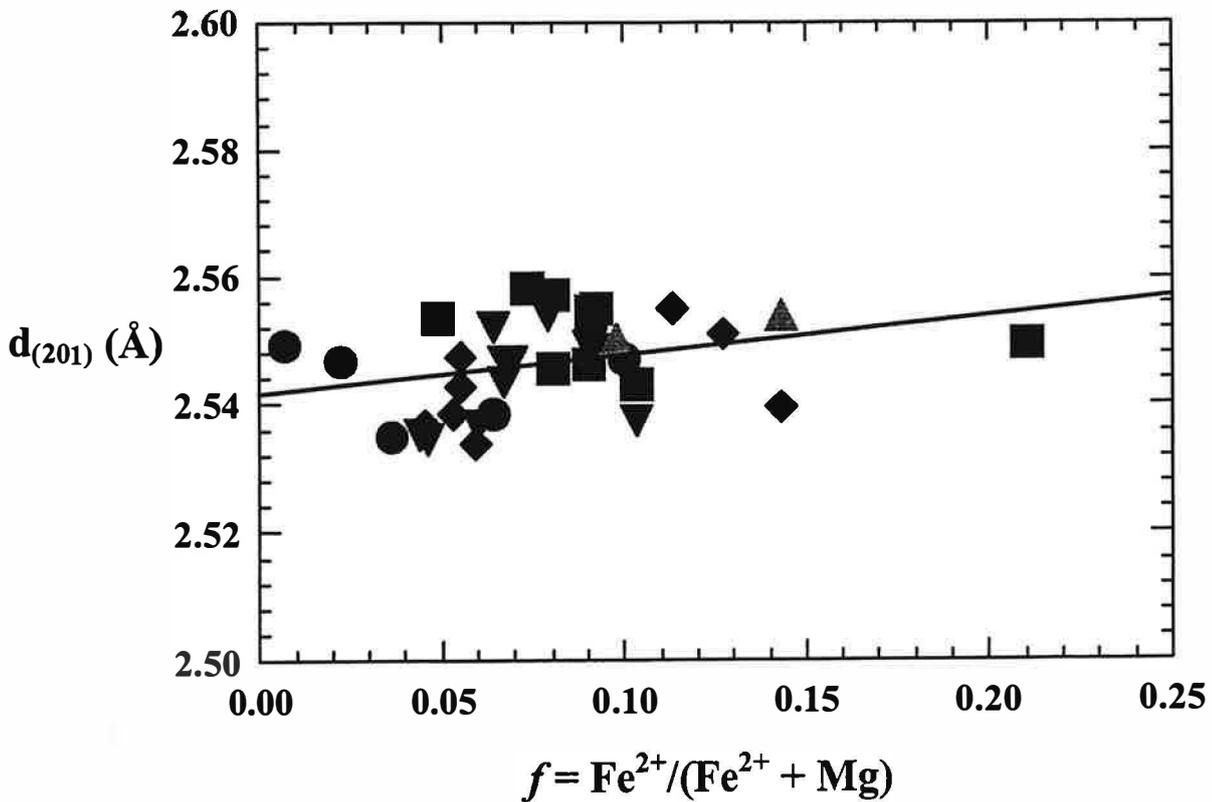
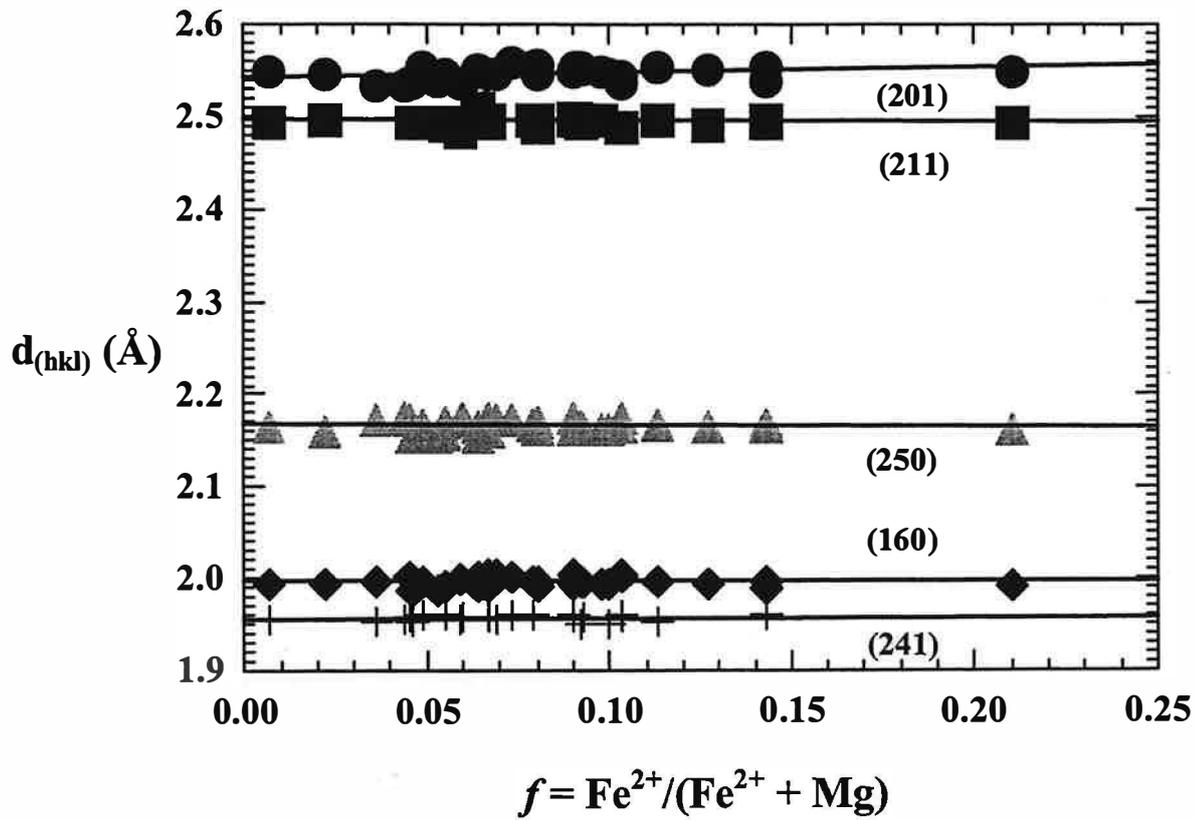


Figure 28. Variation of selected (hkl) spacings of ludwigite as a function of ferruginity (top). Detail for (201) spacing, respecting symbols in Figure 9 (bottom). Data in Table 19.

Une première remarque, même avant l'analyse des résultats, est qu'on peut s'attendre à l'existence d'une corrélation entre les paramètres de maille et les indices de chimisme (surtout  $k$  et  $f$ ), comme conséquence immédiate des corrélations déjà mentionnées entre ces indices et les principales équidistances. Un regard sur les données du tableau 19 montre que cette corrélation existe et affecte plus ou moins les paramètres de maille et surtout le volume de celle-ci. En ce qui concerne les paramètres de maille, l'influence des substitutions dans les positions octaédriques sur leurs dimensions est claire et résulte des différences entre les rayons ioniques des cations impliqués. Normalement, l'augmentation de la ferruginité doit mener à la croissance des paramètres de maille et l'augmentation de la teneur en alumine à leur décroissance. Il en résulte que les corrélations directes ferruginité - paramètres de maille trouvées par Aleksandrov (1968; 1982) ou Xie *et al.* (1985) peuvent être prévues. Ce point, qui mérite discussion, sera traité dans un chapitre ultérieur.

En poursuivant l'objectif de rapporter les variations des paramètres cristallographiques à une expression du chimisme global, on a porté, dans les figures 29 et 30, les variations des paramètres de maille en fonction de la valeur de l'indice  $k$ . Pour les paramètres  $b$ ,  $c$  et  $V$  la relation obtenue est négative et presque linéaire, en très bon accord avec les résultats de Bonazzi et Menchetti (1989), qui ont trouvé des corrélations négatives  $k - c$  et  $k - V$ . Au contraire, le paramètre  $a$  montre une croissance avec la valeur de  $k$ , alors que Bonazzi et Menchetti (1989) n'ont pas trouvé de corrélation. Un faible écart de la loi de Végard sur les solutions solides est toujours observable et serait lié aux multiples substitutions qui interviennent dans les sites structuraux des ludwigites naturelles.

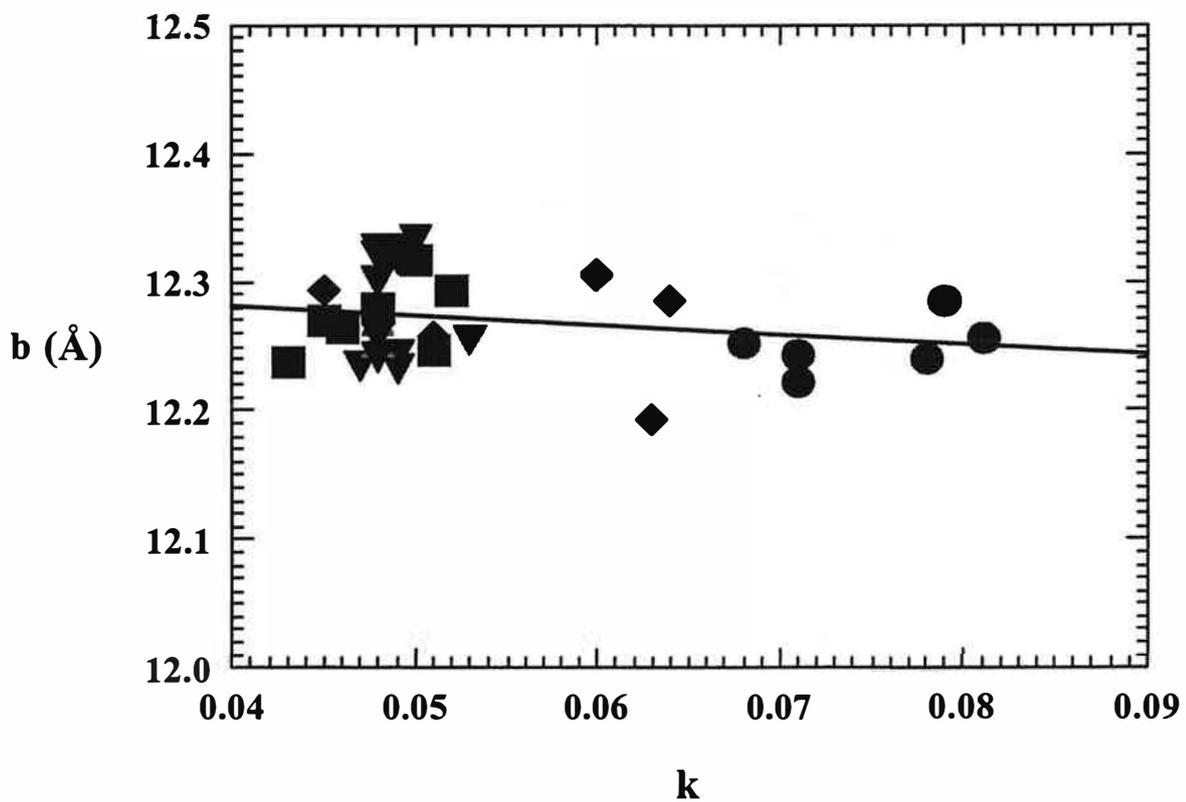
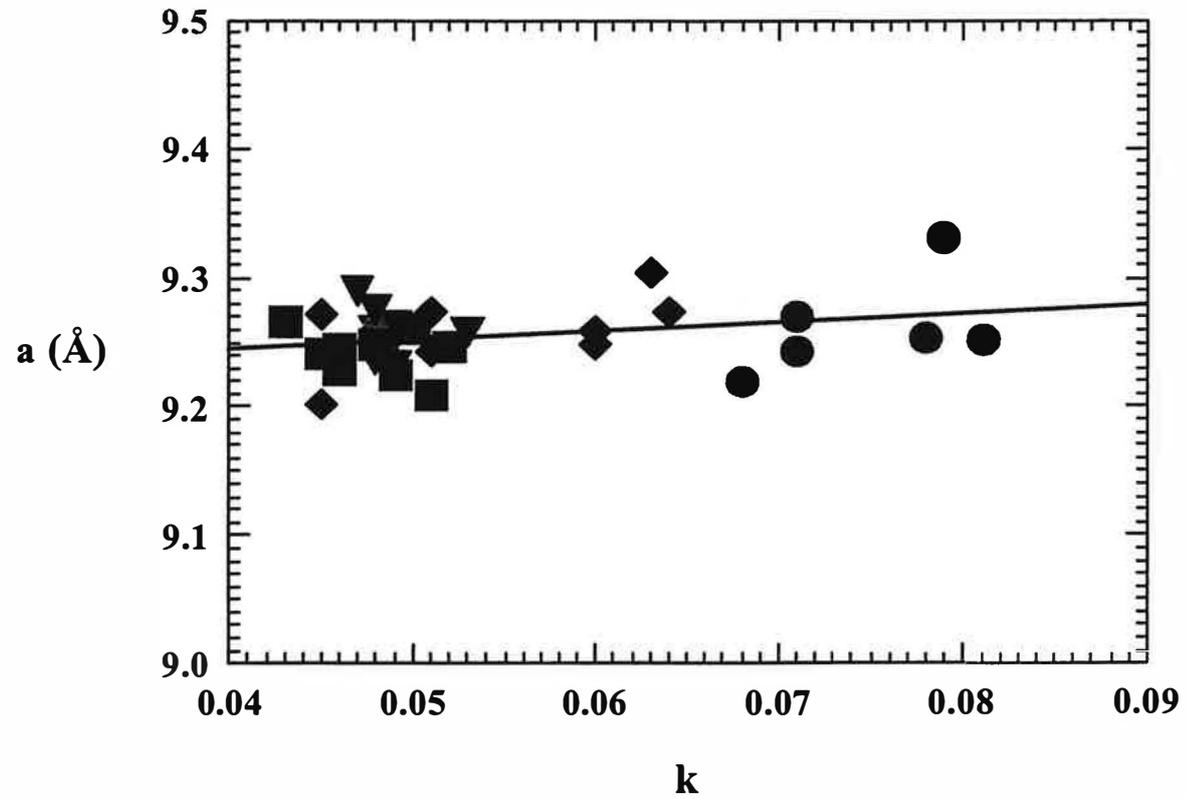


Figure 29. Correlation  $k - a$  (Å) and  $k - b$  (Å) for the samples of ludwigite in Table 19. Symbols as in figure 9.

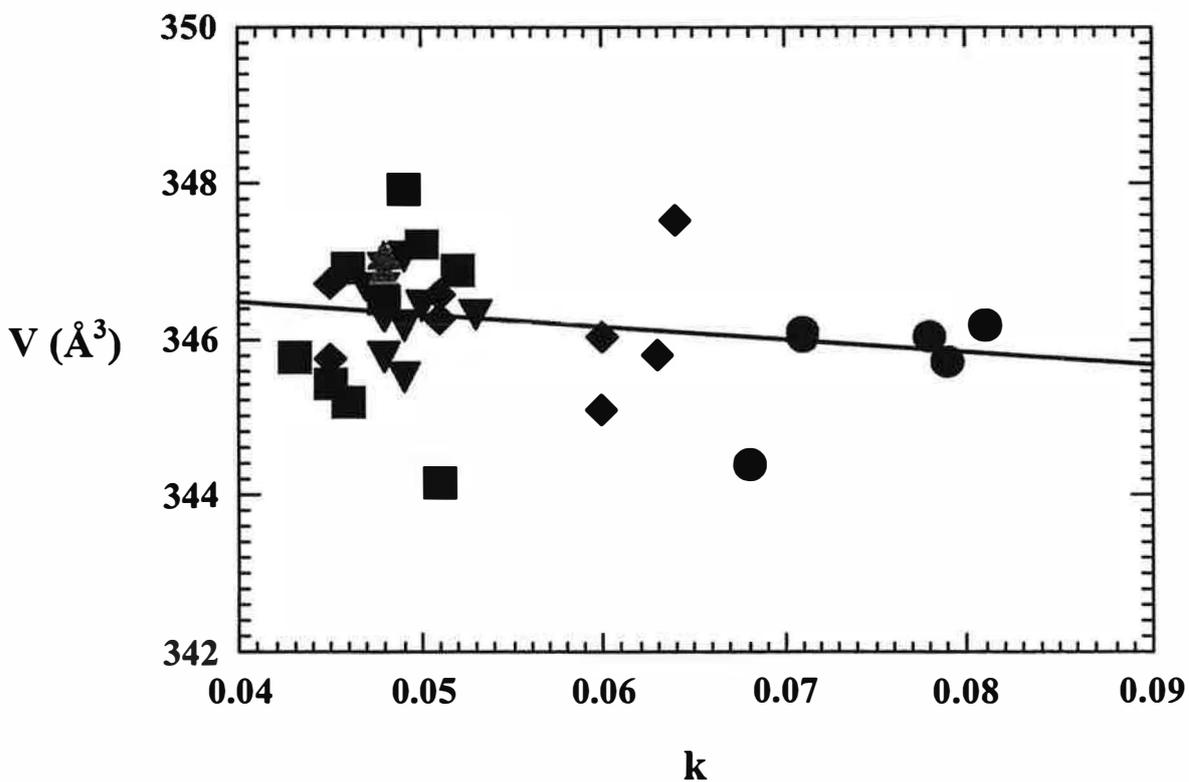
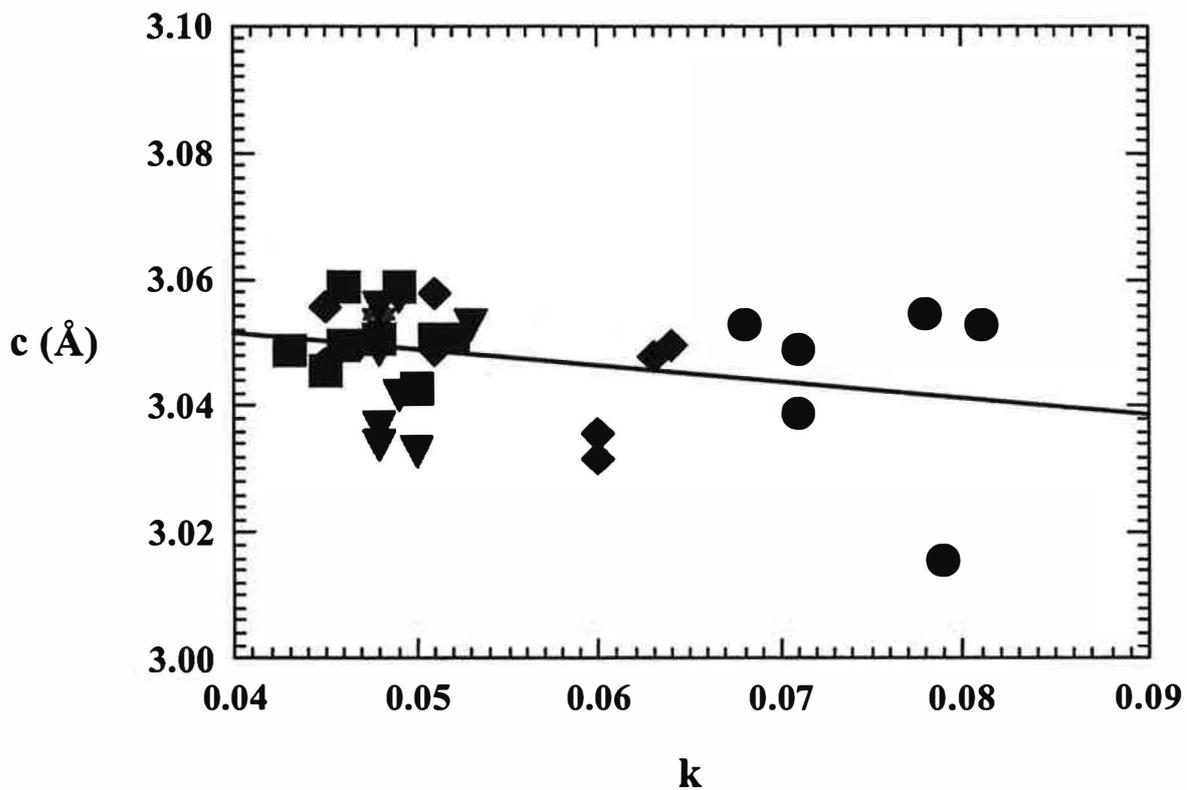


Figure 30. Correlations  $k - c$  (Å) and  $k - V$  (Å<sup>3</sup>) for the samples of ludwigite in Table 19. Symbols as in figure 9.

## 4.2.14. Corrélation chimisme - paramètres physiques dans la ludwigite

### 4.2.14.1. L'aluminium dans la ludwigite

La présence de la ludwigite alumineuse à Pietroasa et l'abondance d'Al dans certains échantillons en provenance de Masca-Baisoara ont suggéré une étude approfondie des modifications induites par la présence de cet élément dans la structure du minéral. Une première remarque est que les échantillons étudiés sont caractérisés par une grande homogénéité de la distribution de l'aluminium dans le réseau. Cette caractéristique a été précisée par des études à la microsonde électronique, en faisant des images X des plusieurs cristaux. Les images obtenues ne sont pas reproduites ici en raison de leur faible contraste, mais en les regardant on peut constater que l'homogénéité de composition ne se traduit pas seulement pour l'aluminium, mais également pour la distribution du fer et du magnésium.

Les paramètres de la maille unité, et en particulier son volume, doivent normalement décroître avec la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Une explication théorique de cette hypothèse peut être donnée: si l'on admet qu'il y a une relation linéaire entre ces paramètres et les rayons des cations diadochiques des sites octaédriques, la substitution de  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å) par Al (0,535 Å) entraîne en effet une décroissance de la maille. Ce phénomène est observable si l'on regarde les données de la littérature (tableau 20) et si on compare les données du tableau 19 pour les ludwigites des différentes occurrences: pour une même ferruginité, les volumes de la maille unité calculés pour les ludwigites à contenu modéré en alumine de Masca-Baisoara sont intermédiaires entre ceux des ludwigites exemptes ou presque d'aluminium de Cacova Ierii ou Ocna de Fier et ceux de la ludwigite alumineuse de Pietroasa (Dealul Gruiului). Plus précisément, en ce qui concerne ces dernières, on peut dire que leurs paramètres de maille, comparés à ceux des ludwigites presque exemptes d'aluminium des autres occurrences, montrent nettement l'influence de la teneur en Al sur le rétrécissement des dimensions de la maille. On peut préciser que les paramètres  $b$  et  $c$  diminuent presque régulièrement avec le degré de remplacement du fer trivalent par l'aluminium, ce qui est bien visible sur les figures 31 et 32. Au contraire, le paramètre  $a$ , sans accuser de variations significatives, a une tendance croissante (figure 31, en haut). On peut pourtant remarquer que conjointement  $b$  augmente visiblement avec les teneurs en  $\text{Fe}^{2+}$ , ce qui va exercer une influence directe sur le volume de la maille unité. Le rétrécissement du volume en fonction de la substitution de  $\text{Fe}^{3+}$  par Al est clairement exprimé dans le diagramme du bas de la figure 32.

**Table 20. Comparative crystallographic data for members of the ludwigite - vonsenite series, as function of their ferruginity ( $f$ ) and aluminosity ( $a$ )<sup>(1)</sup>**

| Crt. no. | Mineral species          | $f$  | $a$ | Cell parameter (Å) |        |       | Cell volume* | Reference                     |
|----------|--------------------------|------|-----|--------------------|--------|-------|--------------|-------------------------------|
|          |                          |      |     | a                  | b      | c     |              |                               |
| 1        | vonsenite <sup>(2)</sup> | 100  | 0   | 9.440              | 12.260 | 3.065 | 354.726      | Bertaut (1950)                |
| 2        | vonsenite <sup>(2)</sup> | 100  | 0   | 9.463              | 12.305 | 3.073 | 357.792      | Swinnea, Steinfink (1983)     |
| 3        | vonsenite <sup>(2)</sup> | 100  | 0   | 9.450              | 12.302 | 3.075 | 357.481      | Barrese <i>et al.</i> (1984)  |
| 4        | vonsenite <sup>(2)</sup> | 100  | 0   | 9.453              | 12.298 | 3.063 | 356.083      | Xie <i>et al.</i> (1985)      |
| 5        | vonsenite                | 99   | 1   | 9.452              | 12.287 | 3.072 | 356.772      | Ruiz, Salvador (1971)         |
| 6        | vonsenite                | 98   | -   | 9.470              | 12.310 | 3.070 | 357.887      | Leonard, Vlisidis (1961)      |
| 7        | vonsenite                | 95   | 1   | 9.427              | 12.309 | 3.071 | 356.349      | Bonazzi, Menchetti (1989)     |
| 8        | vonsenite                | 90   | -   | 9.500              | 12.400 | 3.100 | 365.180      | Federico (1957)               |
| 9        | vonsenite                | 87   | 5   | 9.420              | 12.330 | 3.073 | 356.925      | Mokeyeva, Aleksandrov (1969)  |
| 10       | vonsenite                | 81   | 5   | 9.420              | 12.330 | 3.069 | 356.460      | Mokeyeva, Aleksandrov (1969)  |
| 11       | vonsenite <sup>(2)</sup> | 75   | 0   | 9.412              | 12.294 | 3.056 | 353.613      | Xie <i>et al.</i> (1985)      |
| 12       | vonsenite                | 67.5 | -   | 9.300              | 12.220 | 3.060 | 347.757      | Leonard <i>et al.</i> (1962)  |
| 13       | vonsenite                | 66.5 | 1   | 9.337              | 12.290 | 3.061 | 351.255      | Bonazzi, Menchetti (1989)     |
| 14       | vonsenite                | 62   | 0   | 9.370              | 12.350 | 3.055 | 353.523      | Takeuchi (1956)               |
| 15       | --- <sup>(2)</sup>       | 50   | 0   | 9.354              | 12.291 | 3.051 | 350.774      | Xie <i>et al.</i> (1985)      |
| 16       | ---                      | 50   | 5   | 9.296              | 12.310 | 3.059 | 350.053      | Lisitsin <i>et al.</i> (1985) |
| 17       | ludwigite                | 45   | 1   | 9.263              | 12.274 | 3.062 | 348.131      | Lisitsin <i>et al.</i> (1985) |
| 18       | ludwigite                | 37.5 | -   | 9.290              | 12.230 | 3.070 | 348.803      | Leonard <i>et al.</i> (1962)  |
| 19       | ludwigite                | 30   | 9   | 9.280              | 12.330 | 3.050 | 348.988      | Mokeyeva, Aleksandrov (1969)  |
| 20       | ludwigite <sup>(2)</sup> | 25   | 0   | 9.300              | 12.288 | 3.044 | 347.863      | Xie <i>et al.</i> (1985)      |
| 21       | ludwigite                | 22.8 | 15  | 9.230              | 12.275 | 3.045 | 344.993      | Brovkin <i>et al.</i> (1963)  |
| 22       | ludwigite                | 22.5 | 0   | 9.252              | 12.315 | 3.038 | 346.145      | Bonazzi, Menchetti (1989)     |
| 23       | ludwigite                | 22   | 4.5 | 9.247              | 12.290 | 3.031 | 344.460      | Bonazzi, Menchetti (1989)     |
| 24       | ludwigite                | 22   | 0   | 9.250              | 12.280 | 3.050 | 346.450      | Brovkin <i>et al.</i> (1963)  |
| 25       | ludwigite                | 20   | 0   | 9.240              | 12.275 | 3.040 | 344.780      | Brovkin <i>et al.</i> (1963)  |
| 26       | ludwigite                | 18.5 | 0   | 9.252              | 12.315 | 3.037 | 346.031      | Bonazzi, Menchetti (1989)     |
| 27       | ludwigite                | 17.5 | 0   | 9.252              | 12.317 | 3.038 | 346.201      | Bonazzi, Menchetti (1989)     |
| 28       | ludwigite                | 14   | 10  | 9.140              | 12.250 | 3.050 | 341.493      | Brovkin <i>et al.</i> (1963)  |
| 29       | ludwigite                | 14   | 19  | 9.235              | 12.260 | 3.015 | 341.362      | Brovkin <i>et al.</i> (1963)  |
| 30       | ludwigite                | 9    | 10  | 9.257              | 12.282 | 3.023 | 343.698      | Bonazzi, Menchetti (1989)     |
| 31       | ludwigite                | 7.5  | 4   | 9.240              | 12.275 | 3.025 | 343.099      | Brovkin <i>et al.</i> (1963)  |
| 32       | ludwigite                | 7.5  | 40  | 9.210              | 12.195 | 3.015 | 338.633      | Brovkin <i>et al.</i> (1963)  |
| 33       | ludwigite                | 7.5  | 40  | 9.230              | 12.240 | 2.995 | 338.361      | Mokeyeva, Aleksandrov (1969)  |
| 34       | ludwigite                | 7.5  | 41  | 9.250              | 12.210 | 2.998 | 338.602      | da Silva <i>et al.</i> (1955) |
| 35       | ludwigite                | 6    | 41  | 9.190              | 12.170 | 2.990 | 334.408      | Pertsev, Aleksandrov (1964)   |
| 36       | ludwigite                | 5.5  | 14  | 9.252              | 12.264 | 3.017 | 342.329      | Bonazzi, Menchetti (1989)     |
| 37       | ludwigite                | 5    | 2   | 9.230              | 12.270 | 3.020 | 342.021      | Brovkin <i>et al.</i> (1963)  |
| 38       | ludwigite                | 2.5  | 5   | 9.260              | 12.260 | 3.050 | 346.259      | Leonard <i>et al.</i> (1962)  |
| 39       | ludwigite                | -    | -   | 9.140              | 12.450 | 3.050 | 347.069      | Takeuchi <i>et al.</i> (1950) |
| 40       | ludwigite <sup>(2)</sup> | 0    | 0   | 9.245              | 12.281 | 3.041 | 345.269      | Xie <i>et al.</i> (1985)      |

\* - in Å<sup>3</sup>.

(1) -  $f = 100 \cdot \text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \%$  and  $a = 100 \cdot \text{Al}^{3+} / (\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}) \%$ .

(2) - synthetic.

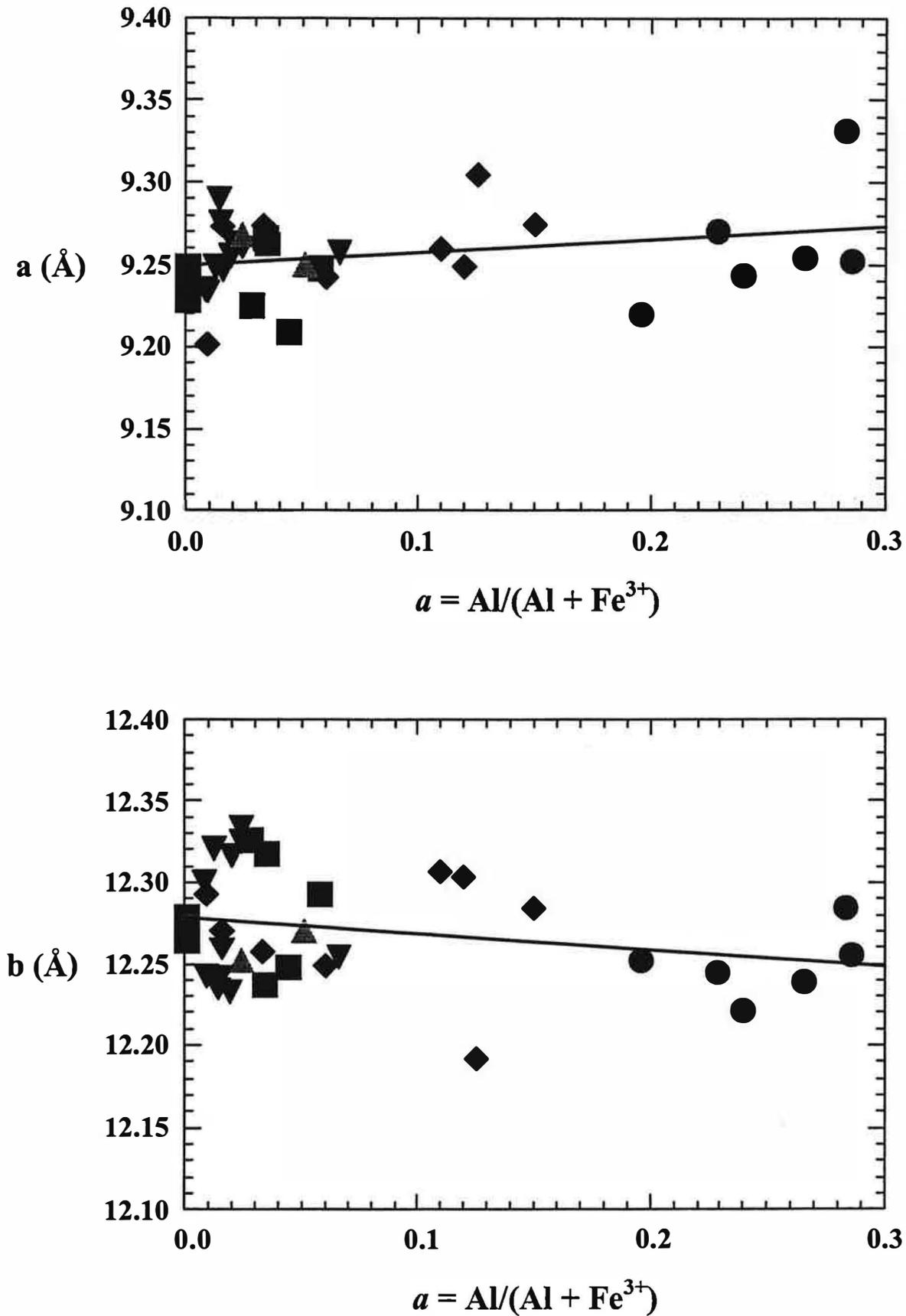
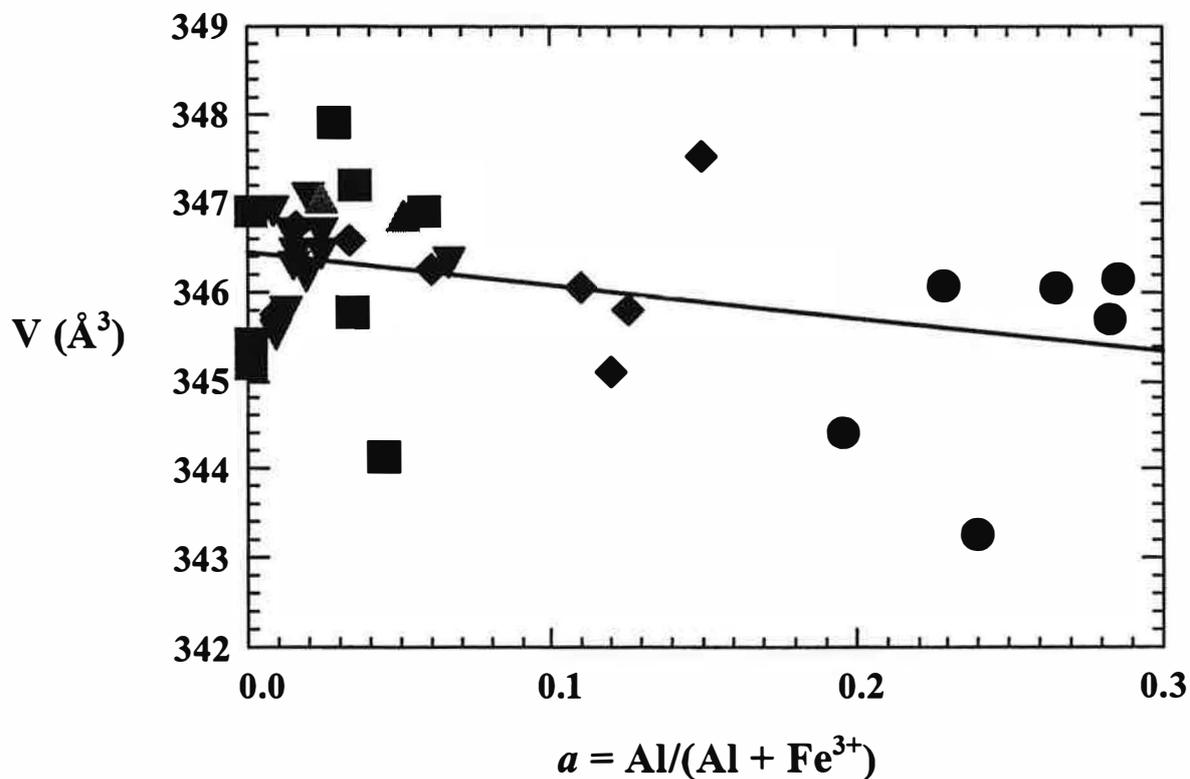
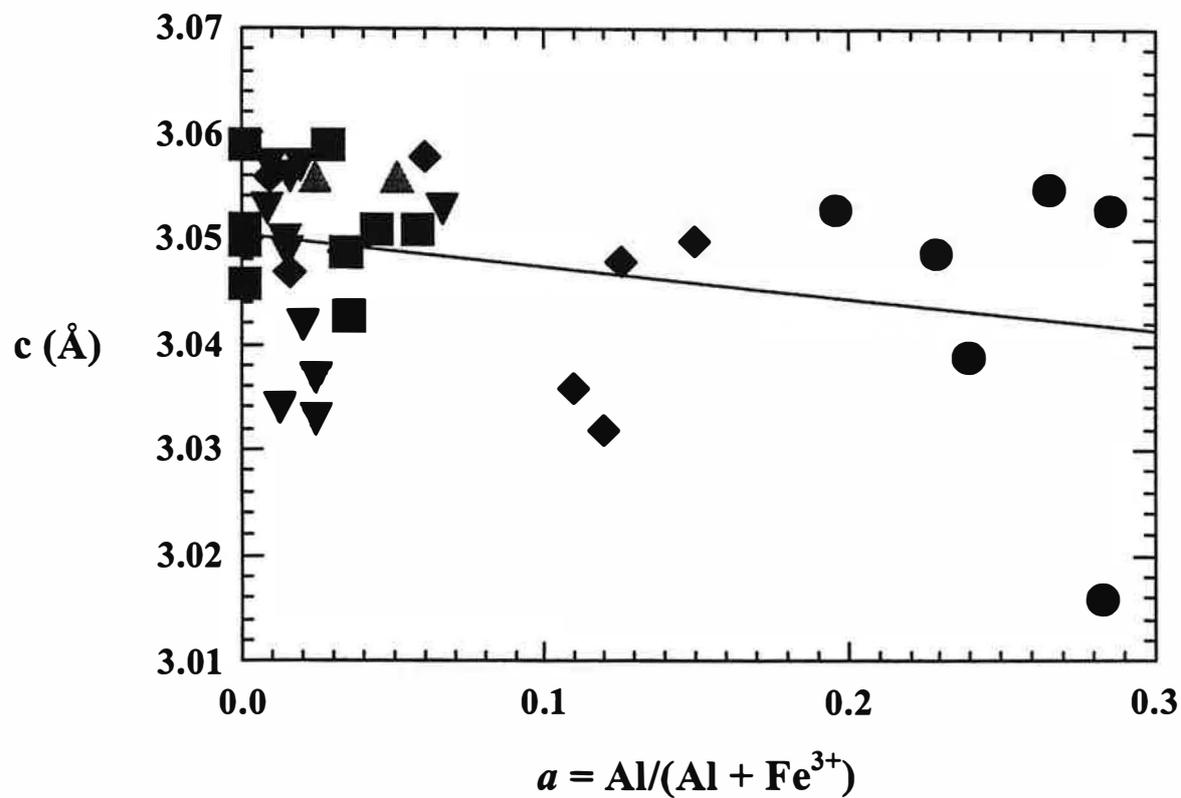


Figure 31. Correlations between cell parameters ( $a$ ,  $b$ ) and aluminosity ( $a$ ) for the samples of ludwigite in Table 19. Symbols as in figure 9.



La densité décroît avec l'augmentation de la teneur en Al dans le minéral. Un premier examen des valeurs du tableau 7, calculées à l'aide des paramètres cristallographiques et des données de chimisme, prouve que, pour une même ferruginité, les ludwigites alumineuses de Pietroasa ont des densités moins élevées que les ludwigites des autres occurrences. Ce comportement est en très bon accord avec les données publiées par Aleksandrov (1968), qui a trouvé des densités moins élevées (3,62 à 3,74 g/cm<sup>3</sup>) pour les ludwigites avec des aluminosités dépassant 15 %. Nos valeurs de densité sont évidemment plus élevées que les valeurs d'Aleksandrov (1968), à cause des teneurs inférieures en alumoludwigite dans la solution solide mais également parce que la ludwigite de Pietroasa est caractérisée par une teneur en titane assez élevée (*vide supra*, 4.2.10.1). La corrélation négative densité - teneur en aluminium dévient encore plus claire si on regarde la figure 33. Les différentes valeurs de densité rassemblées dans le tableau 7 sont portées, dans celle-ci, en fonction de l'indice  $a = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$  repris du tableau 19.

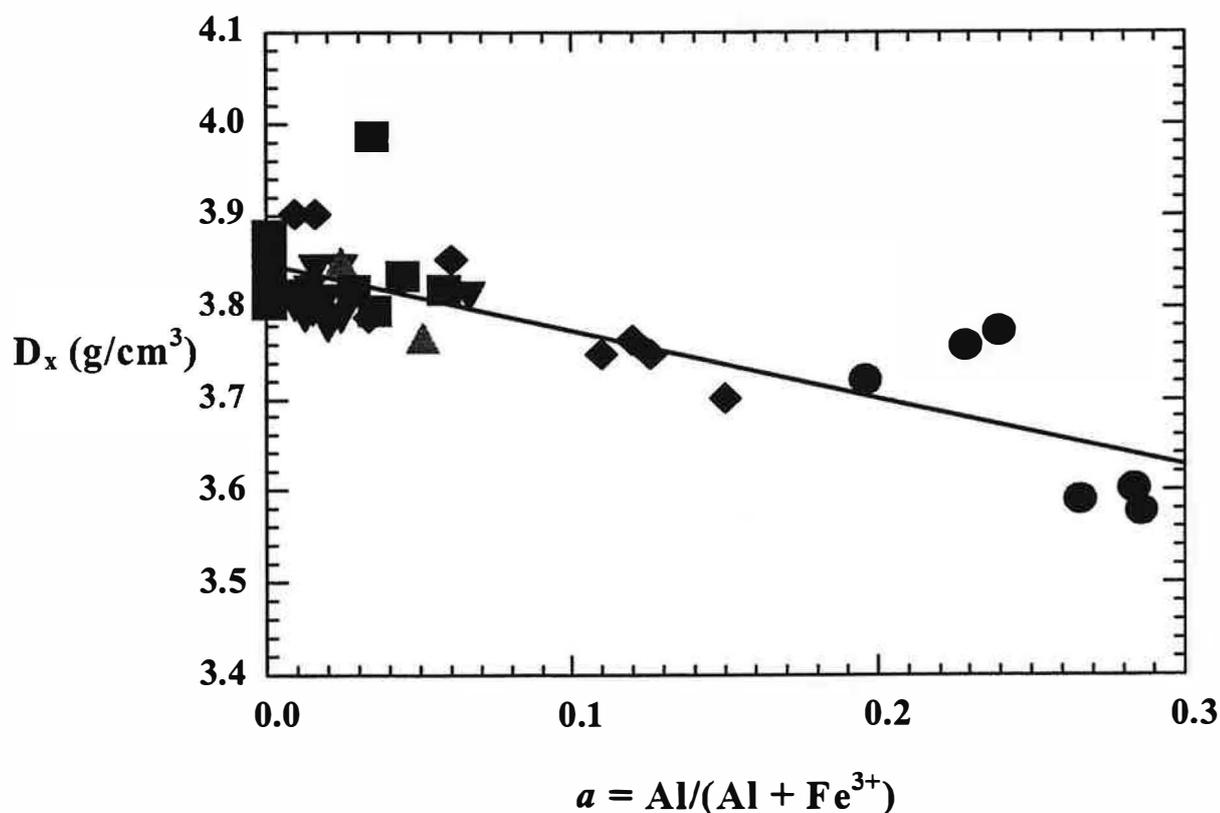


Figure 33. Correlation between calculated density and aluminosity of ludwigite, as given by the data in Tables 7 and 19. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Baita Bihor (normal triangles), Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds) and Pietroasa (circles).

L'indice de réfraction décroît avec la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'évolution de l'indice moyen de réfraction d'un minéral en fonction de sa composition peut se déduire de la formule de Gladstone-Dale (Gladstone et Dale, 1864):

$$n = (\sum k_i p_i / \sum p_i) D + 1,$$

avec  $k_i$  = énergie réfractive spécifique du composé (oxyde)  $i$ ;

$p_i$  = poids (%) de l'oxyde  $i$  dans l'analyse;

$D$  = densité du minéral.

Dans le cas d'une solution solide binaire A-B, on peut écrire, si le volume molaire reste constant et compte tenu que  $D = M/V$ :

$$n_{(1-x)\text{A}, x\text{B}} = n_{\text{A}} + (x \sum \mu_i k_i m_i) / V,$$

où  $x$  = fraction molaire du pôle B en solution solide dans A;

$n_{\text{A}}$  = indice de réfraction du terme extrême A;

$\mu_i$  = coefficient stoechiométrique des oxydes dans l'équation décrivant le mécanisme de substitution;

$m_i$  = masse moléculaire de l'oxyde  $i$ ;

$V$  = volume molaire du minéral.

Si on avance l'hypothèse de la constance du volume, on doit seulement examiner le signe du terme  $\sum \mu_i k_i p_i m_i$ , qui indiquera en première approximation si la substitution provoque une augmentation ou une diminution de l'indice de réfraction (Sonnet, 1981). Prenons par exemple la substitution  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}$ . Pour les valeurs de  $k$  données par Mandarino (1976), ce terme peut se calculer comme:

$$\sum \mu_i k_i m_i = 1/2 k_{\text{Al}_2\text{O}_3} m_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 1/2 k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,5 \cdot 0,207 \cdot 101,961 - 0,5 \cdot 0,315 \cdot 159,692 = -4,599.$$

Cette substitution est donc susceptible de provoquer une diminution de l'indice de réfraction, donc des valeurs de  $n$  moins élevées pour les ludwigites alumineuses. Cependant, cette loi de variation ne paraît pas se retrouver dans les valeurs des indices de réfraction calculées pour l'échantillon 1027 de Dealul Gruiului, sur la base des valeurs du pouvoir réflecteur (tableau 6). Une explication de ce comportement anomal existe, compte tenu des incertitudes sur les mesures de

pouvoir réflecteur (le choix de la section de biréflexion maximale) et en considérant la teneur en  $\text{TiO}_2$  élevée de l'échantillon. En effet, la substitution  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti}$  conduit à une augmentation de l'indice de réfraction du moment que le terme  $\sum \mu_i k_i m_i$  devient positif:

$$\sum \mu_i k_i m_i = k_{\text{TiO}_2} m_{\text{TiO}_2} - 1/2 k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,393 \cdot 79,899 - 0,5 \cdot 0,315 \cdot 159,692 = 6,249.$$

De même, on doit mentionner à nouveau que les valeurs mesurées ( $n_g = 2,01(2)$  et  $n_m = n_p = 1,86(1)$ ), menant à une moyenne plus petite que celle calculée, sont tout à fait compatibles avec celles données dans la littérature pour certaines ludwigites alumineuses (*vide supra*, chapitre 4.2.7).

La présence d'aluminium dans la ludwigite doit en principe mener à des modifications de son spectre infrarouge. On a parlé plus haut (chapitre 4.2.12) de la succession théorique des bandes d'absorption dues aux vibrations de *stretching* des liaisons Me - O. En fait, si l'on compare les spectres des composés structurellement analogues, soit de fer, soit d'aluminium, on observe toujours que les bandes dues aux liaisons Fe - O sont caractérisées par des fréquences plus basses que celle des liaisons Al - O (Tarte, 1965). Ce déplacement de fréquence permet parfois d'identifier les bandes Al - O ou Fe - O, même lorsqu'elles se superposent à d'autres bandes spectrales. On peut donc estimer que les vibrations de *stretching* de la liaison Al - O doivent normalement se traduire par la présence, sur le flanc des hautes fréquences du complexe de bandes située à  $350 - 600 \text{ cm}^{-1}$  d'une bande supplémentaire ou d'un épaulement (inflexion) plus manifeste dans les termes riches en aluminium. L'étude systématique des spectres enregistrés pour les ludwigites de Pietroasa (Dealul Gruiului) prouve cependant que, par rapport aux spectres des ludwigites exemptes ou presque d'aluminium en provenance des autres occurrences, ceux-ci ne présentent pas des modifications notables. Une largeur supplémentaire de la bande centrée autour de  $570 \text{ cm}^{-1}$  est pourtant remarquable, ce qui suggère son lien avec des vibrations Al - O. Des différences plus marquées sont observées si on prend en considération les bandes exprimant les modes internes de vibration du groupe orthoborate. Si on imagine que l'environnement octaédrique impose des écarts de la coordinence triangulaire plane du bore (*vide supra*, chapitre 4.2.12), on doit également penser que la force de liaison Al - O, nettement plus élevée que la force de liaison Fe - O, exercera une influence de sens contraire sur la force des liens B - O adjacents. Ce phénomène doit normalement se traduire par un glissement des bandes matérialisant la vibration de valence antisymétrique  $\nu_3$  et la vibration de déformation hors du plan  $\nu_2$  vers des fréquences plus basses, ce qu'on observe en comparant les positions de ces bandes pour les termes alumineux et non-alumineux de ferruginité équivalente (tableau 18). Une conclusion semblable peut être tirée également si on compare les données d'analyse IR présentées par Aleksandrov *et al.* (1965), Nekrasov et Brovkin (1966) ou Aleksandrov

(1968) pour des ludwigites alumineuses avec des données équivalentes obtenues par les mêmes auteurs pour des termes exempts d'Al.

#### 4.2.14.2. L'influence de la ferruginité

La position des termes analysés dans la solution solide ludwigite - vonsénite joue un rôle déterminant sur leurs comportements généraux. Pour qu'une corrélation chimisme - paramètres physiques puisse être établie sur des bases réelles il faut une bonne homogénéité des cristaux analysés. Cette condition est généralement respectée dans la mesure où les analyses à la microsonde électronique n'ont pas pu mettre en évidence de zonation significative.

On a vu plus haut (4.2.13) que les positions des principales réflexions diffractométriques sont en principe dépendantes des teneurs en moles de vonsénite de la solution solide analysée. En ce qui concerne les paramètres de la maille, affinés à partir des diagrammes de poudre, la variation est également perceptible. Un regard sur les données de la littérature reportées dans le tableau 20 montre qu'il existe une corrélation directe entre les paramètres de maille et la ferruginité. Cette corrélation peut être difficilement retrouvée en analysant les données du tableau 19. Si le paramètre  $b$  semble varier de façon absolument quelconque pour les ludwigites naturelles et enregistre une faible croissance dans les ludwigites synthétiques, en accord avec les constatations d'Aleksandrov (1968; 1982), Xie *et al.* (1985) et Bonazzi et Menchetti (1989),  $a$  et  $c$  évoluent visiblement avec la ferruginité. On peut constater qu'en particulier le paramètre  $c$ , s'il ne dépend pas des teneurs en aluminium, est étroitement lié aux substitutions de  $Mg^{2+}$  par  $Fe^{2+}$ . La tendance croissante du paramètre  $a$  en fonction des valeurs de  $f$ , appréciée comme linéaire pour les ludwigites synthétiques (Xie *et al.*, 1985) n'est pas être retrouvée dans le diagramme du haut de la figure 34. Au contraire, la figure 34 montre que les paramètres  $a$  et  $b$  enregistrent une évolution décroissante avec la ferruginité. Pour  $a$  cette apparente contradiction par rapport aux données de littérature a comme seule explication l'influence de signe contraire de la teneur en aluminium. Quant au paramètre  $b$ , son évolution n'est pas étonnante si on compare nos données avec les données d'Aleksandrov (1982), qui a observé son indifférence aux substitutions de Mg par  $Fe^{2+}$ .

L'absence d'une corrélation directe et positive entre les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille et la teneur en moles de vonsénite dans la solution solide est exprimée de façon plus claire si l'on regarde la variation du volume de la maille unité, qui est difficile à corréler avec la ferruginité dans le diagramme de la figure 35.

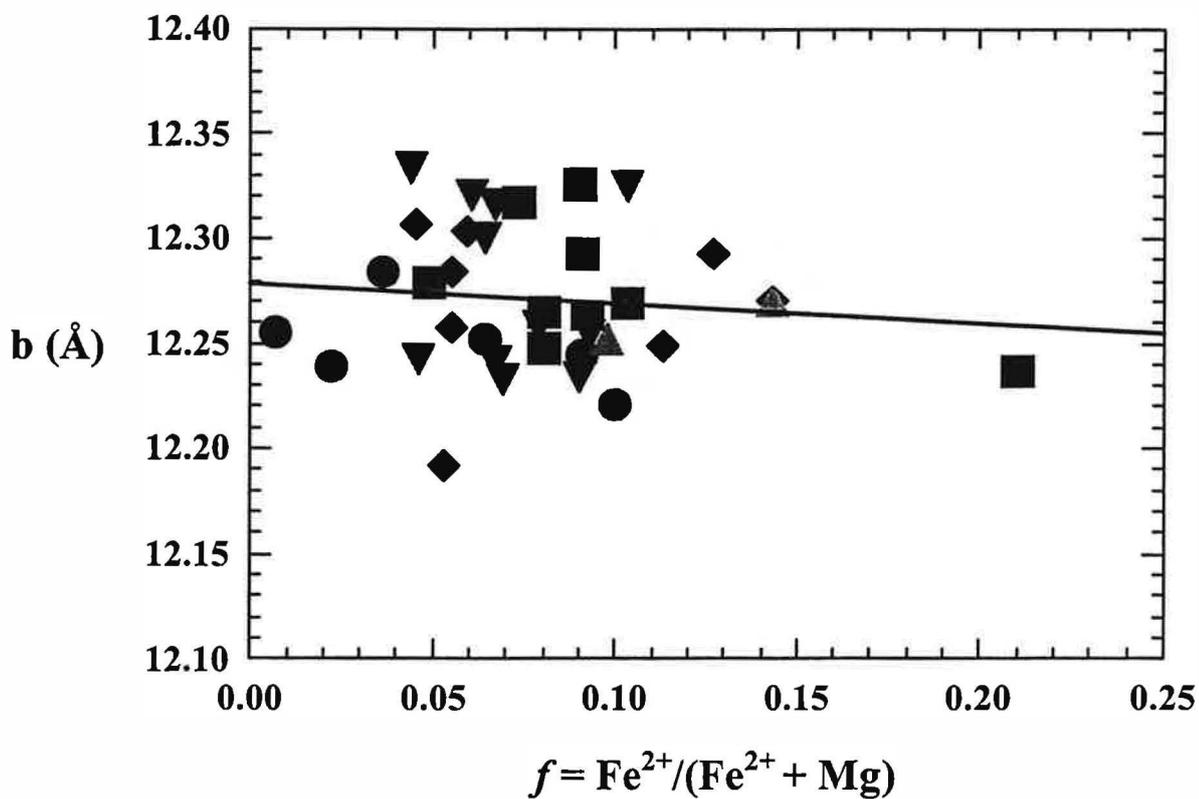
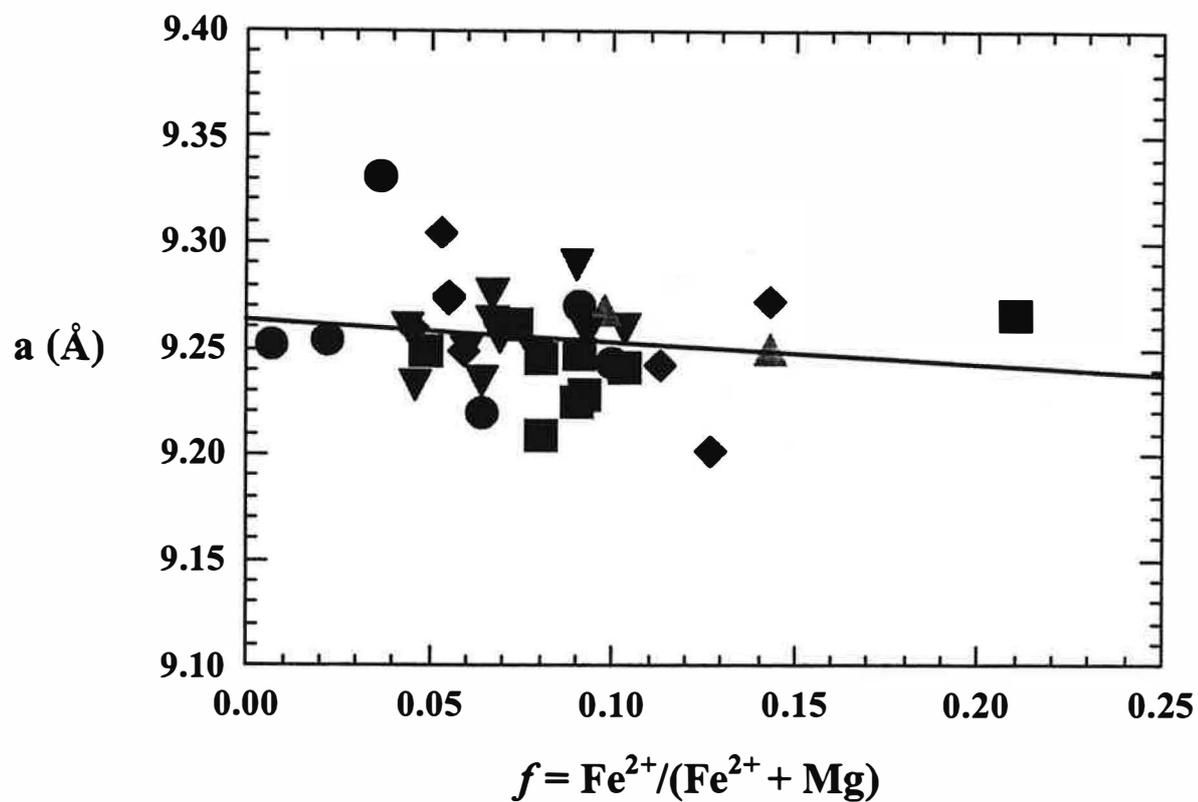


Figure 34. Correlations between cell parameters ( $a$ ,  $b$ ) and ferruginity ( $f$ ) for the samples of ludwigite in Table 19. Symbols as in figure 9.

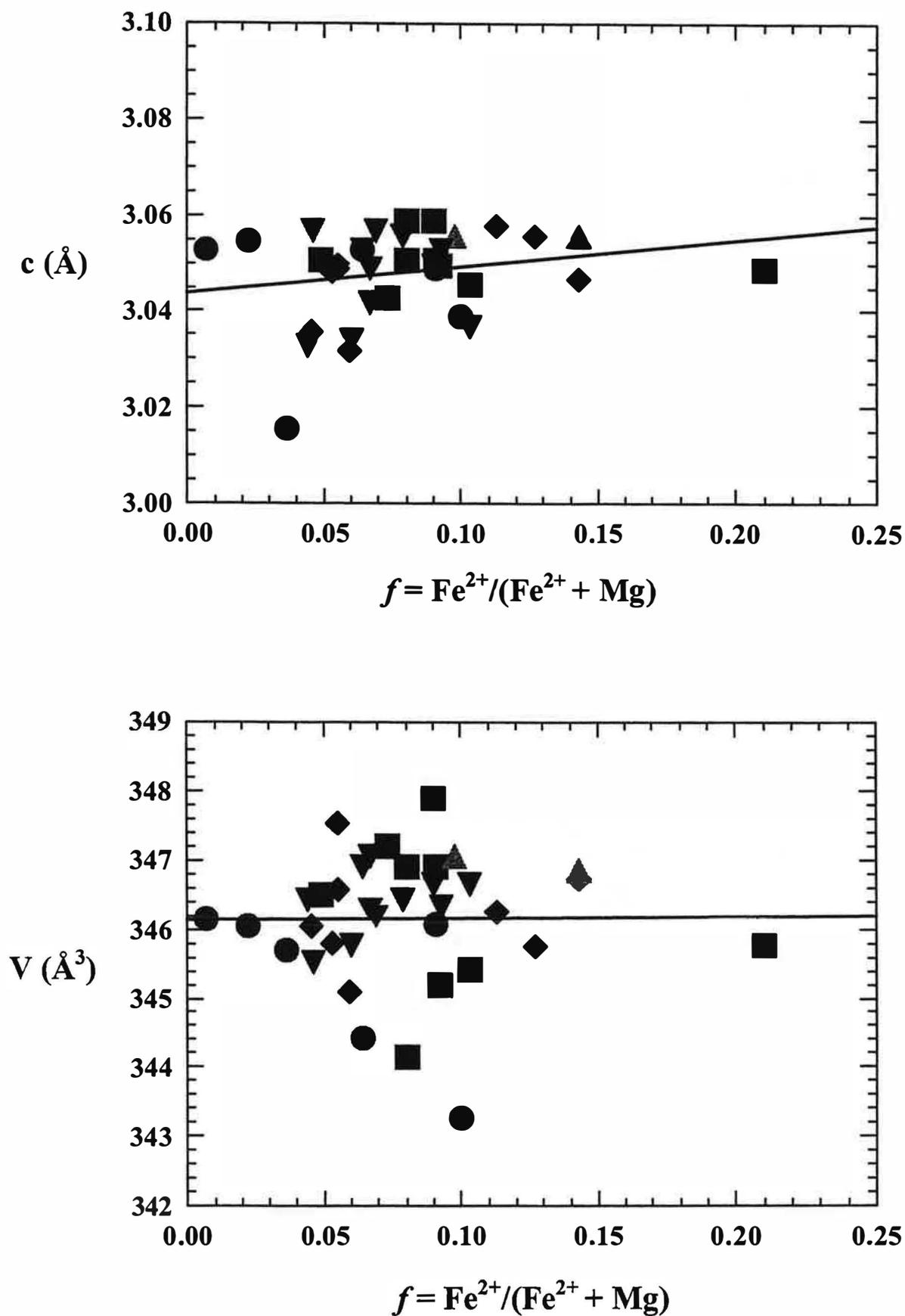


Figure 35. Correlations between cell dimensions ( $c$ ,  $V$ ) and ferruginity ( $f$ ) for the samples of ludwigite in Table 19. Symbols as in figure 9.

Le volume de la maille unité doit normalement être le paramètre exprimant le mieux les variations du chimisme et, si l'on tient compte des données de la littérature, il semble être influencé, avant tout, par la ferruginité des termes analysés. Les données de référence, rassemblées dans le tableau 20, montrent qu'il existe vraiment une corrélation directe entre le volume de la maille unité et la teneur en vonsénite des termes analysés. On peut remarquer que, pour une ludwigite dépourvue ou presque d'aluminium et de titane, le calcul du volume de la maille à partir des paramètres de maille nous permet d'évaluer *grosso modo* la teneur molaire de vonsénite dans la solution solide. Compte tenu que le volume de la maille unité est également dépendant des teneurs en alumoludwigite (*vide supra*, chapitre 4.2.14.1.) et en azoproïte de la même solution solide, cette estimation reste grossière.

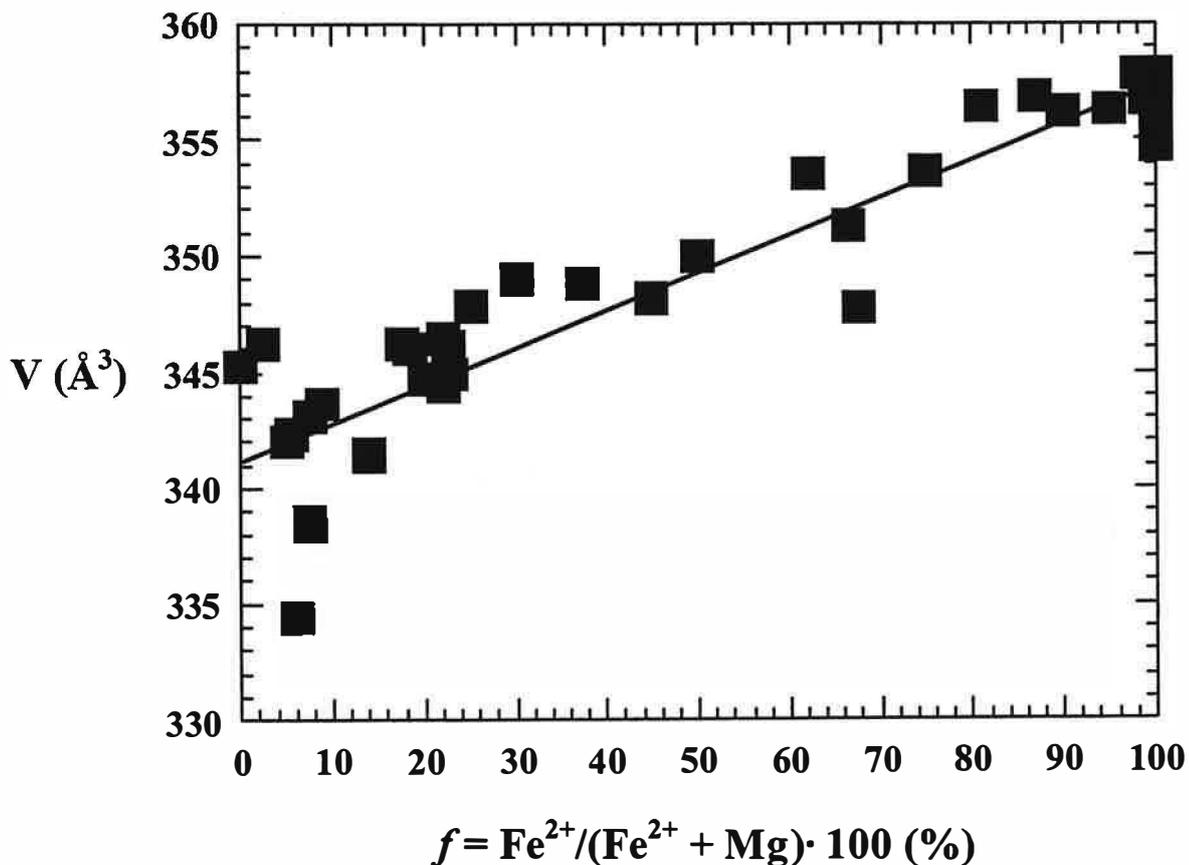


Figure 36. Correlation between ferruginité and cell volume in ludwigite - vonsenite series, as given by the data in literature (Table 20).

La transposition des données du tableau 20 dans un diagramme binaire volume de la maille - teneur de vonsénite dans la solution solide (figure 36) montre une corrélation positive presque

linéaire. Malheureusement on ne peut pas retrouver cette corrélation sur le diagramme du bas de la figure 35, construit à partir des données du tableau 19. Il apparaît donc une relation directe entre les paramètres et le rayon ionique des cations hexacoordonnés, indifférente au site qu'ils occupent dans la structure du minéral.

En dépit de sa corrélation inverse avec le volume de la maille unité, la densité calculée augmente également avec la ferruginité. Un regard sur les données (tableau 7), transposées dans le diagramme ferruginité - densité de la figure 37, montre que la corrélation est directe, à cause de la croissance plus rapide avec la teneur en fer de la masse moléculaire des termes analysés. Cette corrélation a été estimée comme linéaire par Aleksandrov (1968), qui a même donné une équation de régression ( $D = 3,75 + 0,0105f$ ), mais elle est en réalité très difficile à quantifier à cause des substitutions multiples dans les positions M4. Une vue sur les données du tableau 7 montre, pour les termes dépourvus ou presque d'aluminium en provenance de Baita Bihor, Ocna de Fier ou Cacova Ierii, qu'une première estimation de la densité peut être faite en utilisant la relation d'Aleksandrov (1968).

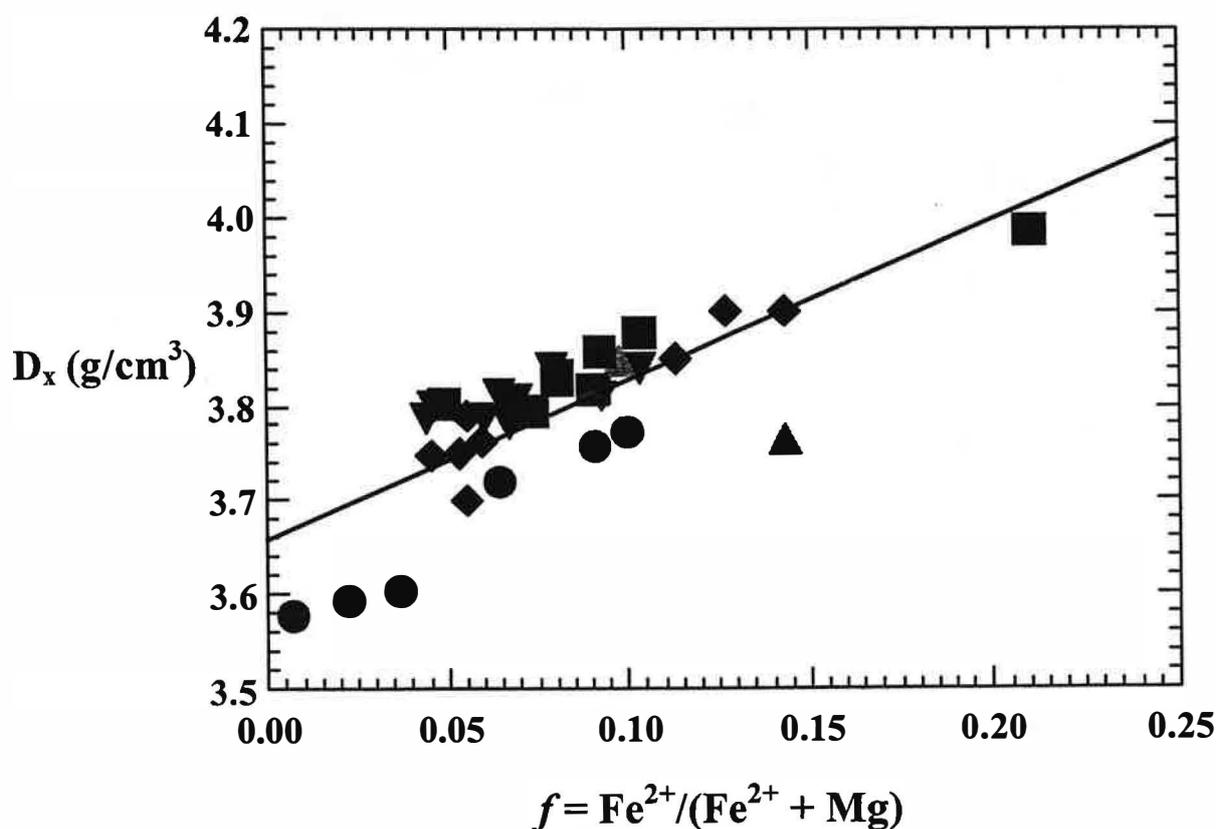


Figure 37. Correlation between calculated density and ferruginity of ludwigite, as given by the data in Tables 7 and 19. Samples from Ocna de Fier (reversed triangles), Baita Bihor (normal triangles), Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds) and Pietroasa (circles).

L'énergie de réfraction spécifique a évidemment le comportement inverse par rapport à la densité, donc on ne peut pas émettre un raisonnement direct en ce qui concerne la variation attendue de l'indice moyen de réfraction. Les données de mesure (chapitre 4.2.7) et également les assez nombreuses données de la littérature (Leonard *et al.*, 1962; Aleksandrov, 1968), prouvent que les indices de réfraction augmentent avec la ferruginité. L'explication théorique de cette évolution peut être facilement donnée si l'on entreprend le calcul du terme  $\sum \mu_i k_i m_i$  (*vide supra*, 4.2.14.1). Celui-ci est:

$$\sum \mu_i k_i m_i = k_{\text{FeO}} m_{\text{FeO}} - k_{\text{MgO}} m_{\text{MgO}} = 0,188 \cdot 71,846 - 0,200 \cdot 40,304 = 5,446,$$

donc positif, ce qui indique la croissance de l'indice moyen de réfraction avec la ferruginité des termes de la série ludwigite - vonsénite.

On a parlé plus haut (chapitre 4.2.12) de l'influence exercée par la position dans la série ludwigite - vonsénite d'un certain terme analysé sur son spectre d'absorption en infrarouge. Cette influence est difficile à suivre dans la région des basses fréquences du spectre, mais elle est très facile à percevoir si l'on suit le déplacement des fréquences correspondant aux modes internes de vibration du groupe orthoborate selon la ferruginité (*vide supra*). L'explication de ce phénomène a déjà été donnée et consiste dans des modifications des distances B - O provoquées par l'attraction plus forte exercée par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  par rapport aux ions Mg sur les oxygènes des ponts B-O-Me<sup>2+</sup>. Ceci entraîne l'augmentation de certaines distances B - O et l'abaissement des fréquences des bandes matérialisant la vibration de valence antisymétrique  $\nu_3$  et la vibration de déformation hors du plan  $\nu_2$  du groupe orthoborate au fur et à mesure que la substitution de Mg par  $\text{Fe}^{2+}$  dans les positions M3 avance. Un raisonnement analogue peut être tenu pour la vibration de déformation plane  $\nu_4$  (Nekrasov et Brovkin, 1966; Xie *et al.*, 1985), mais la bande correspondant à celle-ci est généralement mal exprimée. Autrement dit, l'empilement des ions Mg et  $\text{Fe}^{2+}$  situées dans un environnement octaédrique plus ou moins déformé d'atomes d'oxygène peut facilement provoquer des changements dans la symétrie idéale  $D_{3h}$  des groupes orthoborate. En fait, comme Suknev (1969) l'a prouvé, celle-ci est parfaite seulement dans les termes vonsénitiques.

### 4.3. La suanite

*La beauté du règne minéral est d'une essence différente de celle des autres règnes de la nature. A la richesse des formes et des couleurs vient s'ajouter la dimension temporelle de la pérennité.*

Hubert Curien

#### 4.3.1. Aperçu historique

La suanite,  $Mg_2(B_2O_5)$ , a été proposée comme nouvelle espèce minérale par Watanabe (1953) à partir d'échantillons provenant du gisement de Hol Kol (Suan, Corée), où elle se trouvait dans des skarns magnésiens, associée à d'autres borates (warwickite, ludwigite, kotoïte, fluoborite, szaïbelyite). Elle a ensuite été découverte dans d'autres gisements métasomatiques, soit dans des skarns à ludwigite et phlogopite, soit dans des "calciphires" à forsterite, clinohumite et serpentines ou dans des marbres à kotoïte (Aleksandrov, 1982; 1990).

La définition de l'espèce a été précisée progressivement par Watanabe (1953), Shabynin et Pertsev (1963), Mrose et Fleischer (1963) et Zongshan et Yushan (1984). Sa structure a été déterminée par Takeuchi (1952), qui a étudié le produit synthétique équivalent, même avant la découverte du minéral. Selon la plupart des auteurs mentionnés (*vide supra*), la suanite est monoclinique, groupe spatial  $P2_1/a$ . Un polymorphe triclinique, la "magnioborite", a été décrit par Nefedov (1961), mais il n'a pas été accepté comme espèce minérale (Shabynin, 1961; Mrose, Fleischer, 1963). Une certaine convergence entre les principales raies enregistrées sur les diagrammes de poudre de  $Mg_2(B_2O_5)$  monoclinique et triclinique alimente les incertitudes concernant la symétrie du minéral, considérée comme triclinique par Zongshan et Yushan (1984). Une discussion sur ce sujet sera donnée dans le chapitre traitant la décomposition thermique de la szaïbelyite.

La suanite est une espèce minérale qui reste encore rarement signalée, quoique sa présence dans certains dépôts de borates soit assez banale; en effet, certains de ses caractères la font confondre facilement avec la szaïbelyite, qui l'accompagne généralement (*vide infra*). On connaît environ 14 occurrences de suanite, localisées dans divers gisements de borates magnésiens de Russie (Dokutschansk, Tas Hayahtah, Selenniahsk, Zapadnom, Kliutschinsk, Kerelkenskoe,

Taezhnoe), Ouzbekistan (Yahton), Japon (Kamineichi), Corée de Nord (Hol Kol), Italie (Brosso), Etats Unis (Brooks Mountains, Double Bill) et Roumanie (Baita Bihor): Nambu *et al.* (1970); Lisitsin *et al.*, (1985 b); Aleksandrov (1982; 1990). Une occurrence chinoise du minéral (Zongshan, Yushan, 1984) n'est pas localisée précisément. Ajoutons qu'en dehors de Baita Bihor, la suanite a été suspectée par Marincea (1992) dans les cornéennes magnésiennes métasomatisées de Pietroasa (Dealul Gruiului), et cela complète l'image des occurrences connues.

### 4.3.2. Description de la structure

La structure cristalline de la suanite a été résolue par Takeuchi (1952) à partir du composé synthétique équivalent, même avant la reconnaissance du minéral comme nouvelle espèce (Watanabe, 1953). L'isostructuralité entre la suanite et le polytype monoclinique ( $P2_1/a$ ) du pyroborate de magnésium a été supposée par Watanabe (1953) et confirmée par Mrose et Fleischer (1963). De plus, la structure proposée par Takeuchi (1952) reste encore valable, en dépit de l'essai de Zongshan et Yushan (1984) d'argumenter la symétrie triclinique de la suanite.

Le réseau de la suanite est constitué d'un assemblage d'octaèdres déformés et de groupements ditrigonaux - diplanaires ( $B_2O_5$ ). Selon Povarennykh (1972), il existe un seul type de sites cationiques, occupées par des atomes de Mg ou par leurs substituants (Mn, Fe et Ca) en coordinence 6. Les octaèdres qui en résultent sont assez irréguliers du fait que les distances Mg-O ont une forte dispersion (1,95 Å à 2,43 Å) autour d'une moyenne de 2,15 Å (Takeuchi, 1952). Ils se partagent une arête O-O, formant des chaînes disposées en zigzag le long de l'axe **b**. Latéralement ces chaînes sont reliées entre elles par des groupements  $B_2O_5$ . Les six atomes d'oxygène des points d'octaèdres sont disposés de telle manière qu'ils appartiennent en même temps aux cinq radicaux  $B_2O_5$  différents. Le résultat est qu'on peut imaginer une bande infinie d'atomes d'oxygène et de magnésium disposés selon les plans (201). Les radicaux  $B_2O_5$  sont constitués par deux triangles  $BO_3$  à bore tricoordonné, qui ont mis en commun un sommet oxygène. Les distances B-O varient de 1,33 à 1,38 Å. L'angle formé par les plans des deux triangles est de  $131^\circ 29'$  (Takeuchi, 1952).

La structure décrite conduit à l'apparition d'une puissante pseudo-maille unité réduite à l'échelle de la moitié de la maille unité normale. Ses paramètres, calculés par Takeuchi (1952), sont:  $a = 6,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,36 \text{ \AA}$  et  $\beta = 104^\circ 20'$ , face à  $a = 12,10 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,36 \text{ \AA}$  et  $\beta = 104^\circ 20'$  pour la maille normale.

### 4.3.3. Occurrence

De règle générale, les références sur les occurrences de la suanite ne citent pas ce minéral dans les skarns à borates de Roumanie. Il est possible que dans certains cas, comme à Baita Bihor, ce minéral ait été oublié à cause de la finesse des cristaux et de l'association générale avec la szaïbelyite. En fait, on reconnaît des fantômes de suanite entièrement remplacés par la szaïbelyite dans une large aire des marbres à kotoïte de Baita Bihor. Une étude de la distribution spatiale des zones à suanite montre que, en plus de la présence d'une zonation semblable à celle décrite par Cioflica *et al.* (1977) pour les zones à kotoïte (cornéenne calcique - skarn à grossulaire ± vésuvianite - skarn à diopside ± phlogopite - skarn à clinohumite, chondrodite ± phlogopite - calciphire - marbre à kotoïte - marbre à brucite - marbre dolomitique), on y constate une répartition des zones à suanite, localisée de préférence entre les marbres à kotoïte et les marbres à brucite. Les aires de distribution de la suanite forment donc l'enveloppe des corps de skarn à borates, au moins pour le corps de Baia Rosie. Tous les autres corps de skarn à borates de Baita Bihor (Antoniou, Bolfu-Tony, Hoanca Motului) sont szaïbelyitisés en bordure. Comme des fantômes de suanite peuvent souvent être reconnus dans la masse de szaïbelyite, on peut dire que les bords des corps minéralisés en bore de cette occurrence ont été une fois dominés par la suanite. Une disposition semblable a été observée par ailleurs par Pertsev (1991) dans plusieurs gisements de borates magnésiens, dans lesquels cet auteur décrivait "des dépôts de suanite provenant du remplacement de la calciphire".

### 4.3.4. Morphologie

Dans les deux occurrences roumaines, c'est-à-dire à Pietroasa et à Baita Bihor, la suanite a été identifiée par voie optique. On peut donc envisager une étude morphologique préliminaire du minéral en étudiant les formes des sections de cristaux dans les lames minces. Malheureusement, l'absence de cristaux à habitus automorphe pose des problèmes à ce type d'étude. Au microscope, les reliques de suanite dans une masse de szaïbelyite sont toujours xénomorphes et extrêmement déchiquetées. Comme la suanite présente un aspect réactionnel, les extrémités du prisme cristallin sont effrangées et remplies de petites aiguilles de szaïbelyite. Il est possible d'observer sur une même lame mince des suanites entièrement ou partiellement affectées par la szaïbelyitisation. L'épaisseur des "prismes" individualisés peut aller de quelques dizaines de microns à 0,5 millimètres. Bien que dans le premier cas les reliques manquent, on reconnaît encore très bien des sections qui conservent grossièrement la forme rectangulaire des cristaux primitifs de la suanite. Même dans les échantillons totalement szaïbelyitisés, la disposition en faisceau des aiguilles de

szaïbelyite sur un ancien cristal "prismatique" est parfois évidente, en évoquant les agrégats de "szaïbelyite II" décrits par Aleksandrov (1982) ou les photos publiées par Shabynin et Pertsev (1963) ou par Lisitsin *et al.* (1985 b). Malheureusement, et pour compliquer la situation, sous l'influence des contraintes mécaniques due à l'hydratation, les aiguilles de szaïbelyite II subissent une expansion et, dans les échantillons très altérés, se réorientent de manière divergente.

L'étude au microscope électronique à balayage des échantillons dans lesquels la qualité des pseudomorphoses de szaïbelyite autorise la reconstitution de la géométrie des assemblages initiaux de suanite n'a pas permis des avancées substantielles en ce qui concerne l'identification de la morphologie cristalline. Ce qu'on observe généralement ce sont les faisceaux de szaïbelyite II, toujours tronqués de manière irrégulière, qui cachent probablement des reliques de suanite. Après une attaque prolongée avec de l'acide acétique et abrasion en bain à ultrasons on peut deviner, en microscopie électronique, des cristaux sans formes définies, entourés de faisceaux de szaïbelyite.

#### 4.3.5. Problèmes d'identification

Dans la quasitotalité des situations, les cristaux de suanite peuvent être reconnus comme reliques dans une masse de szaïbelyite. En fait, durant une phase d'hydratation, la suanite est très vite altérée et pseudomorphosée en szaïbelyite, qui garde la morphologie du minéral qu'elle remplace.

La coexistence des deux borates pose des problèmes d'identification par les deux méthodes d'investigation les plus précises: l'analyse à la microsonde électronique et l'analyse par diffraction des rayons X. En détaillant, on peut indiquer que:

(1) - Les analyses chimiques à la microsonde des borates magnésiens de type kotoïte, suanite, szaïbelyite, montrent une variation limitée des teneurs en éléments autres que le bore et le magnésium. Par conséquent, la présence de ces éléments n'exerce pas une influence majeure sur la valeur du rapport atomique  $MgO/B_2O_3$ , qui peut être utilisé pour discriminer les espèces minérales. Malheureusement, la suanite a le même rapport atomique  $MgO/B_2O_3$  que la szaïbelyite (2 / 1, traduit dans un rapport de poids de 1,158 / 1) ce qui rend impossible la distinction entre les deux espèces).

(2) - Une comparaison entre les diagrammes de poudre de la suanite et de la szaïbelyite met bien en évidence le fait que les raies de plus fortes intensités de la suanite se confondent avec des raies de la szaïbelyite. En particulierisant pour les raies les plus intenses données pour la suanite par Zongshan et Yushan (1984: fiche JCPDS 15-537), on peut établir les correspondances suivantes:

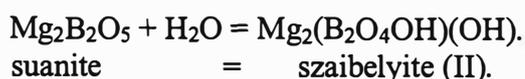
- 2,58 Å: (0 -2 1) de la suanite ou (1 2 1) de la szaïbelyite;

- 2,54 Å: (0 2 1) de la suanite ou (-2 2 1) de la szaïbelyite;
- 2,82 Å: (-2 2 0) de la suanite ou (-2 1 1) de la szaïbelyite;
- 2,01 Å: (-3 2 0) de la suanite ou (4 4 0) de la szaïbelyite;
- 1,95 Å: (-1 -3 1) de la suanite ou (4 2 1) de la szaïbelyite;
- 2,98 Å: (2 0 0) de la suanite ou (0 1 1) de la szaïbelyite;
- 1,89 Å: (1 3 1) de la suanite ou (-5 2 1) de la szaïbelyite.

Il reste seulement une raie principale, à 4,47 Å, sans équivalent dans les diagrammes de poudre de la szaïbelyite. Son intensité relative, estimée à 45 par Zongshan et Yushan (1984), et à 25 par Mrose et Fleischer (1963) sera pourtant fortement diminuée dans des mélanges mécaniques szaïbelyite-suanite dans lesquels la szaïbelyite est dominante. En effet, la suanite, largement disséminée dans la masse des skarns à borates, est en quantité très faible dans la roche et la présence de la szaïbelyite rend presque inopérante la méthode d'analyse diffractométrique sur poudre. De toute évidence, dans des mélanges szaïbelyite - suanite provenant des essais de séparation, la suanite peut passer inaperçue. Ce fait doit être à l'origine de nombreuses situations où la suanite a été ignorée et peut expliquer pourquoi ce minéral n'a pas été mentionné par Stoici (1974; 1983) dans les paragenèses à borates de Baita Bihor et de Pietroasa.

#### 4.3.6. Produits d'altération

Face à l'altération hydratante, la suanite est le plus instable des borates analysés. Le processus d'hydratation, tel qu'il a été décrit par Aleksandrov (1982), mène à la formation de "szaïbelyite II", conformément à la réaction:



La disposition en gerbes des aiguilles de szaïbelyite II, décrite comme "prismatique" par Aleksandrov (1982), permet une reconnaissance facile des pseudomorphoses de szaïbelyite sur la suanite. Ce type de pseudomorphose, observé dans un assez grand nombre de gisements et mentionné, parmi d'autres, par Watanabe (1953), Shabynin et Pertsev (1963), Pertsev (1971) et Aleksandrov (1982, 1990) a été reconnu par le dernier auteur à Baita Bihor. On peut que confirmer ses observations, en ajoutant que les quelques reliques de suanite identifiées au cours de cette étude peuvent donner une image très claire de la vraie nature des szaïbelyites en gerbes présentes presque partout dans les corps de skarn à borates de Baita Bihor.

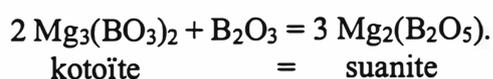
La szaïbelyitisation de la suanite, étant par essence un processus centripète, mène à des aspects caractéristiques, faciles à observer autant à Baita Bihor qu'à Pietroasa (Dealul Gruiului). Des

petits cristaux xénomorphes de suanite, dépourvus d'inclusions, forment les noyaux des agrégats de szaïbelyite qui l'ont envahi, en s'insinuant à partir de la périphérie des cristaux initiaux. Observée au microscope, la szaïbelyite en pseudomorphose sur la suanite développe des veines et des plages qui sont faciles à reconnaître, à cause de la disposition en gerbes des cristaux. Poussé à son maximum, ce processus aboutit à l'isolement d'îlots de suanite noyés dans une masse de szaïbelyite qui, parfois, a conservé le contour automorphe du cristal originel.

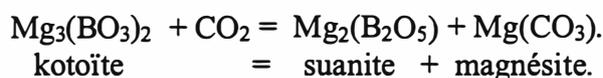
#### 4.3.7. Problème de la coexistence de la suanite avec la kotoïte

La plupart des skarns de Baita Bihor décrits comme "marbres à kotoïte" comprennent des grains de ce minéral à côté d'enchevêtrements de fines aiguilles de szaïbelyite en pseudomorphose sur la suanite. Ce derniers contiennent parfois des reliques de suanite parfaitement visibles, ce qui pose le problème de la coexistence des deux minéraux.

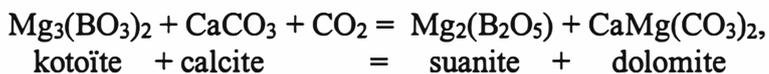
La littérature (Pertsev, 1971; Aleksandrov, 1982) s'accorde à reconnaître la suanite comme le premier minéral à cristalliser au cours du refroidissement des solutions saturées en bore, à températures relativement élevées (> 450°C). La présence de ce minéral, plutôt que celle de la kotoïte, est sous la dépendance de l'état de concentration et de la température des solutions mères. La suanite est une phase de haute température et de haute activité de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; la kotoïte, par contre, est une forme de moyenne température et sa formation suppose une activité modérée de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Grigoriev et Nekrasov, 1966; Aleksandrov, 1974; Pertsev, 1977, *etc.*). L'équation suivante rend compte de l'équilibre entre les deux espèces:



Les données physico-chimiques du système binaire MgO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été établies par Toropov et Konovalov (1940), Davis et Knight (1945) et Mutluer et Timucin (1975). Les domaines de stabilité des différents borates, en équilibre avec leurs solutions, ont été discutés par Aleksandrov (1974) en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub> et de la température. Cet auteur a établi que l'augmentation de la pression de CO<sub>2</sub> provoque le remplacement:



En réalité, cette réaction doit être jugée dans les limites du système MgO - CaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CO<sub>2</sub> et devient:



ainsi que Shabynin et Pertsev (1963) ou Pertsev (1971) l'ont imaginé.

Aleksandrov (1974; 1982) a également établi les domaines de stabilité de ces mêmes minéraux en fonction du pH, de la température et de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . De ces divers diagrammes, il ressort que la suanite est stable à des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et à des températures plus élevées ( $> 450^\circ\text{C}$ ) que la kotoïte.

Comment donc interpréter les assemblages à deux borates magnésiens anhydres? Faut-il considérer l'assemblage comme manifestant une variation de l'activité de  $\text{CO}_2$ , menant à une oscillation des dépôts d'orthoborate et de pyroborate? Faut-il au contraire regarder cette coexistence comme le résultat "figé" d'une modification des conditions de milieu du point de vue de l'activité de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et envisager par conséquent le problème sous l'angle de la cinétique des réactions?

Un raisonnement basé sur les données de synthèse permet de choisir plutôt le deuxième terme de l'alternative. La synthèse anhydre de la suanite, réalisée par Zongshan et Yushan (1984) à l'aide d'une charge proche par sa composition de  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  stoechiométrique, a conduit à la cristallisation, comme phase supplémentaire, de la kotoïte. Celle-ci, considérée comme très gênante par ces auteurs, a été obtenue bien que les proportions molaires des produits de départ ( $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgCO}_3$ ) aient respecté la stoechiométrie de la suanite. Une explication théorique de ce comportement est facile à donner, dans la mesure où la règle des phases est respectée.

Jugée sous l'angle de la règle des phases de Gibbs, la coexistence des deux borates ne peut pas, dans un premier temps, paraître surprenante. Les diagrammes de phase réalisés dans le système binaire  $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$  par Toropov et Konovalov (1940), Davis et Knight (1945) et Mutluer et Timucin (1975) suggèrent que la kotoïte et la suanite sont séparées par le joint  $2 \text{kotoïte} + \text{B}_2\text{O}_3 = 3 \text{suanite}$  (*vide supra*). Le nombre des phases associées ( $\varphi$ ) est donc:

$$\varphi = c + f - \nu,$$

où  $c$  représente le nombre de constituants indépendants ( $\text{MgO}$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ ),  $f$  le nombre de facteurs physiques (température, pression) et  $\nu$  la variance (le nombre maximum de conditions qu'il est possible d'imposer au système sans changer le nombre des phases résultantes). Pour un système fermé, tel que c'est le cas pour les synthèses en système binaire, le nombre maximum de phases, lorsque les divers facteurs physiques sont fixés à des niveaux arbitraires, est égal au nombre de

constituants indépendants, c'est à dire ici 2 et la réaction kotoïte = suanite se résumant à un "équilibre glissant", qui gouverne la répartition du bore entre les deux espèces.

Au cours de l'expérience de synthèse réalisée par Zongshan et Yushan (1984), on doit compter également le dioxyde de carbone parmi les constituants intervenant dans la réaction. Conformément à la règle des phases minéralogiques de Goldschmidt, le nombre des phases minérales qui résultent de la réaction est égal au nombre des constituants impliqués par la réaction. En partant de 3 constituants (MgO, CO<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on doit obtenir trois phases minérales, donc la coexistence de la kotoïte avec la suanite, ainsi que l'excès de magnésite issu de la réaction, sont explicables.

Dans les conditions naturelles, le système doit être considéré toujours comme ouvert pour le dioxyde de carbone et on doit lui ajouter au moins un autre constituant inerte, l'oxyde de calcium. Conformément à la règle des phases de Korzhinskii, ainsi qu'elle a été rappelée par Fonteilles (1978), le nombre maximum de phases possibles dans un tel système lorsque les facteurs physiques sont fixés à des niveaux arbitraires est égal au nombre des constituants inertes (*i*). Appliquons en effet cette règle au système réduit MgO, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub> (si l'on néglige la présence de l'eau); les facteurs physiques de l'équilibre sont la température, la pression et les potentiels de la phase fluide en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>, pour quatre constituants au départ, dont deux (MgO et CaO) peuvent être considérés inertes et deux (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>) parfaitement mobiles. Il résulte que:

$$\varphi = c_i + c_k + f - \nu = 2 + 2 + 2 - 4 = 2,$$

ou, si l'on préfère:

$$\varphi \geq c_i - \nu' = 2 - 0 = 2$$

On obtient donc deux phases; or on observe constamment dans nos systèmes trois phases, à savoir la suanite, la kotoïte et la calcite. Leur nombre est supérieur au nombre des constituants inertes, ce qui peut surprendre si l'on regarde sous l'angle de la règle des phases de Korzhinskii. On peut s'attendre en corollaire que le CO<sub>2</sub>, qui peut être tamponné par des constituants minéraux et est intégralement fixé dans le réseau des carbonates, se comporte comme un constituant inerte.

On peut en déduire que, en présence de CO<sub>2</sub> ou dans les systèmes carbonatés, la coexistence de la suanite avec la kotoïte en présence de la calcite n'est pas inhabituelle. Notons également que la pression partielle du dioxyde de carbone, si celui-ci se comporte comme constituant mobile, peut influencer la cristallisation de l'un ou de l'autre des borates magnésiens dans la même mesure que le potentiel de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.3.8. Propriétés physiques

Ainsi qu'on l'a mentionné plus haut, la suanite de Baita Bihor a été reconnue par voie optique, ce qui pose le problème de ses caractéristiques en lumière transmise. En lame mince polie on observe au microscope, aux très forts grossissements, de très fines veinules de szaïbelyite qui peuvent être à peine séparées de la suanite qu'elles altèrent; la suanite conserve toutefois des caractéristiques moyennes qui permettent la reconnaissance facile (incolore, biréfringence toujours importante, biaxe négatif avec  $2V$  grand, un seul clivage apparent, concordant avec la direction d'allongement). Ces caractères coïncident pourtant, au moins partiellement, avec ceux de la szaïbelyite. Un regard sur les indices de réfraction donnés pour la suanite par Watanabe (1953), c'est à dire  $n_g = 1,670$ ,  $n_m = 1,639$  et  $n_p = 1,596$ , montre que la réfringence et la biréfringence de ce minéral sont très voisines de celles de la szaïbelyite, qui l'accompagne constamment. Mentionnons que, même si les deux minéraux possèdent certaines propriétés optiques très proches, ils s'en distinguent néanmoins par deux caractères:

- l'angle des axes optiques de la suanite, qui est toujours biaxe négatif, est plus grand que celui correspondant à la szaïbelyite. La différence entre la suanite ( $-2V = 70-72^\circ$  selon Shabynin et Pertsev, 1963 ou Lisitsin *et al.*, 1985 b) et la szaïbelyite ( $-2V = 25-28^\circ$  selon Palache *et al.*, 1951 ou Shabynin et Pertsev, 1963) est clairement perceptible;
- la continuité optique réelle des cristaux de suanite diffère de la pseudo-continuité des agrégats en gerbes de szaïbelyite.

Observées au microscope polarisant, les cristaux de suanite de Baita Bihor et Pietroasa (Dealul Gruului) sont parfaitement transparents. Ils sont vraiment biaxes négatifs et la dispersion, même difficile à percevoir, est  $r > v$ . L'angle  $2V$ , mesuré en utilisant la méthode micrométrique de Mallard (1887), vaut  $70-71^\circ$ . Les cristaux présentent un allongement  $[010]$  négatif avec un angle d'extinction de  $23-25^\circ$  sur  $(001)$ .

Malgré des tris minutieux et des séparations poussées, il est pratiquement impossible d'isoler totalement la suanite de la szaïbelyite. La détermination de la densité du pyroborate anhydre est par conséquent impossible. Les multiples séparations effectuées par liqueurs denses ont indiqué une valeur supérieure à  $2,75 \text{ g/cm}^3$ . En outre, étant donnée l'omniprésence des associations avec la szaïbelyite, il a été observé qu'aucun grain ne flottait dans une liqueur de densité  $2,75 \text{ g/cm}^3$  (bromoforme dilué avec de l'alcool éthylique); on peut donc affirmer que la densité est en tout cas supérieure à cette valeur. Par pycnométrie des fractions séparées que la diffractométrie de rayons X a prouvé comme les plus purs, on peut estimer que la densité du matériel analysé est voisine de  $2,85 \text{ g/cm}^3$ , valeur inférieure à la densité de la suanite:  $2,91 \text{ g/cm}^3$  d'après Watanabe (1953) ou  $2,92$

$\text{g/cm}^3$  d'après Block *et al.* (1959) et Nefedov (1961). Le calcul de densités, en partant des masses moléculaires déduites des compositions chimiques moyennes du tableau 21 et des volumes moléculaires tirés du tableau A.11 de l'annexe 1 ( $V_P = 343.086 \text{ \AA}^3$  et  $V_{BB} = 342.084 \text{ \AA}^3$  respectivement), donne, pour un nombre de 4 unités formulaires dans la maille (Takeuchi, 1952):

$D_x = 2,907 \text{ g/cm}^3$  pour la suanite de Pietroasa (Dealul Gruiului) et

$D_x = 2,921 \text{ g/cm}^3$  pour la suanite de Baita Bihor.

Les densités calculées, et surtout celle de la suanite de Pietroasa, sont en très bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature:  $D_x = 2,90 \text{ g/cm}^3$  selon Block *et al.* (1959) et  $2,91 \text{ g/cm}^3$  selon Mrose et Fleischer (1963)..

#### 4.3.9. Composition chimique

Le travail analytique sur la suanite s'est appuyé surtout sur les analyses à la microsonde électronique, du fait de la difficile séparation du minéral par des moyens physiques. De plus, il est impossible d'envisager une analyse chimique par voie humide, car généralement la suanite est envahie par la szaïbelyite et parfois par la calcite. Les cristaux soumis à l'analyse ont d'abord été repérés par voie optique, puis analysés ponctuellement, en évitant le plus possible les périphéries szaïbelyitisées.

Le tableau 21 résume les analyses effectuées en suivant cette voie sur des suanites provenant de Baita Bihor et Pietroasa (Dealul Gruiului) et donne également les calculs de nombre d'ions sur la base de 5 atomes d'oxygène par formule. Il appelle un certain nombre de remarques:

- (1) - Les cristaux de suanite analysés ne contiennent pas du fluor, ce qui le distingue des szaïbelyites qui les entourent.
- (2) - Le calcul du nombre des ions sur une base de 5 atomes d'oxygène trahit un léger excès de bore par rapport à la teneur de 2 a.p.f.u. demandée par la stoechiométrie. Le surplus de bore semble être dû au manque de précision de la méthode de dosage, car cet excès ne représente, au maximum, que 0,76 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ . L'hypothèse de l'hexacoordination d'une partie du bore est difficile à soutenir, à cause de l'écart substantiel entre les rayons ioniques de  $^{\text{VI}}\text{Mg}$  et de  $^{\text{VI}}\text{B}$  (0,72 Å contre environ 0,28 Å en conformité avec les données de Shannon et Prewitt, 1969).
- (3) - Les principaux éléments pouvant se substituer au magnésium dans les sites hexacoordonnés sont le fer et le manganèse. On retrouve des teneurs très faibles en ces éléments dans tous les échantillons analysés, mais également dans les szaïbelyites qui les altèrent (*vide infra*, section 4.5.8), ce qui suggère que les deux minéraux restent à l'équilibre par rapport à la distribution des cations hexacoordonnés. La teneur en FeO est très inférieure au maximum observé par Shabynin et

Pertsev (1963) dans une suanite de Sibérie (2,5 %) et traduit des moyennes du remplacement de Mg par Fe de 0,35 % à Baita Bihor et de 0,51 % à Pietroasa.

**Table 21. Representative compositions of selected suanite samples in Romanian occurrences**

| Sample                         | 1394    | 1396   | 1397    | 1797    | 1850    | 2141   | 2185    | Mean    |
|--------------------------------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB      | BB     | BB      | BB      | BB      | BB     | BB      | BB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 7       | 4      | 3       | 4       | 3       | 6      | 5       | 32      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 46.353  | 46.085 | 47.212  | 46.675  | 47.390  | 46.208 | 47.228  | 46.736  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.035   | 0.000  | 0.006   | 0.120   | 0.073   | 0.013  | 0.024   | 0.039   |
| MgO                            | 52.979  | 52.320 | 52.954  | 53.032  | 52.39   | 52.925 | 53.304  | 52.843  |
| MnO                            | 0.339   | 0.485  | 0.386   | 0.465   | 0.440   | 0.339  | 0.453   | 0.415   |
| FeO                            | 0.357   | 0.275  | 0.367   | 0.333   | 0.570   | 0.260  | 0.301   | 0.352   |
| CaO                            | 0.053   | 0.020  | 0.023   | 0.026   | 0.852   | 0.039  | 0.041   | 0.151   |
| Total                          | 100.116 | 99.185 | 100.948 | 100.651 | 101.715 | 99.784 | 101.351 | 100.536 |

**Cations on the basis of 5(O)**

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 2.003 | 2.009 | 2.019 | 2.006 | 2.018 | 2.003 | 2.013 | 2.010 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |
| Mg <sup>2+</sup> | 1.977 | 1.970 | 1.955 | 1.968 | 1.927 | 1.981 | 1.962 | 1.963 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.007 | 0.010 | 0.008 | 0.010 | 0.009 | 0.007 | 0.009 | 0.009 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.007 | 0.006 | 0.008 | 0.007 | 0.012 | 0.005 | 0.006 | 0.007 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.023 | 0.001 | 0.001 | 0.004 |

| Sample                         | 134     | 181     | 1025   | 2208   | 2209    | 2210    | 2212    | Mean    |
|--------------------------------|---------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | P       | P       | P      | P      | P       | P       | P       | P       |
| N <sup>(2)</sup>               | 3       | 4       | 4      | 4      | 3       | 3       | 5       | 26      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 47.049  | 46.900  | 45.819 | 46.748 | 47.986  | 47.012  | 47.844  | 47.051  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.096   | 0.040   | 0.065  | 0.038  | 0.028   | 0.094   | 0.373   | 0.105   |
| MgO                            | 52.319  | 52.406  | 52.150 | 52.383 | 52.954  | 51.965  | 52.641  | 52.403  |
| MnO                            | 0.395   | 0.387   | 0.280  | 0.348  | 0.228   | 0.455   | 0.335   | 0.347   |
| FeO                            | 0.514   | 0.339   | 0.710  | 0.389  | 0.353   | 0.490   | 0.604   | 0.486   |
| CaO                            | 0.000   | 0.000   | 0.280  | 0.000  | 0.095   | 0.049   | 0.035   | 0.066   |
| Total                          | 100.373 | 100.072 | 99.304 | 99.906 | 101.644 | 100.065 | 101.832 | 100.458 |

**Cations on the basis of 5(O)**

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>  | 2.023 | 2.021 | 2.001 | 2.019 | 2.032 | 2.027 | 2.026 | 2.021 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.011 | 0.003 |
| Mg <sup>2+</sup> | 1.943 | 1.951 | 1.967 | 1.954 | 1.937 | 1.935 | 1.925 | 1.944 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.008 | 0.008 | 0.006 | 0.007 | 0.005 | 0.010 | 0.007 | 0.007 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.011 | 0.007 | 0.015 | 0.008 | 0.007 | 0.010 | 0.012 | 0.010 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.000 | 0.000 | 0.008 | 0.000 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.002 |

(1) - BB = Baita Bihor; P = Pietroasa.

(2) - number of point analyses.

Quant à la substitution du magnésium par le manganèse, celle-ci se situe dans les limites observées pour la suanite par Pertsev (1971) ou Aleksandrov (1982), qui ont mentionné des teneurs

en MnO allant de 0,2 à 0,8 %. En moyenne, seulement 0,45 et 0,36 % respectivement de Mg est remplacé par Mn. Le diagramme Mg - 100·Mn - 100·Fe de la figure 38 permet une discrimination entre les suanites provenant de Baita Bihor et celle provenant de Pietroasa. Bien que leurs points de projection soient assez groupés, les deux suanites se distinguent bien: il existe une tendance assez nette des suanites de Pietroasa à se concentrer dans le champ Fe > Mn du diagramme, tandis que les suanites de Baita Bihor sont plus ou moins groupées le long du joint Fe = Mn. Notons que la même observation a été faite pour les kotoïtes des deux occurrences (chapitre 4.1.7).

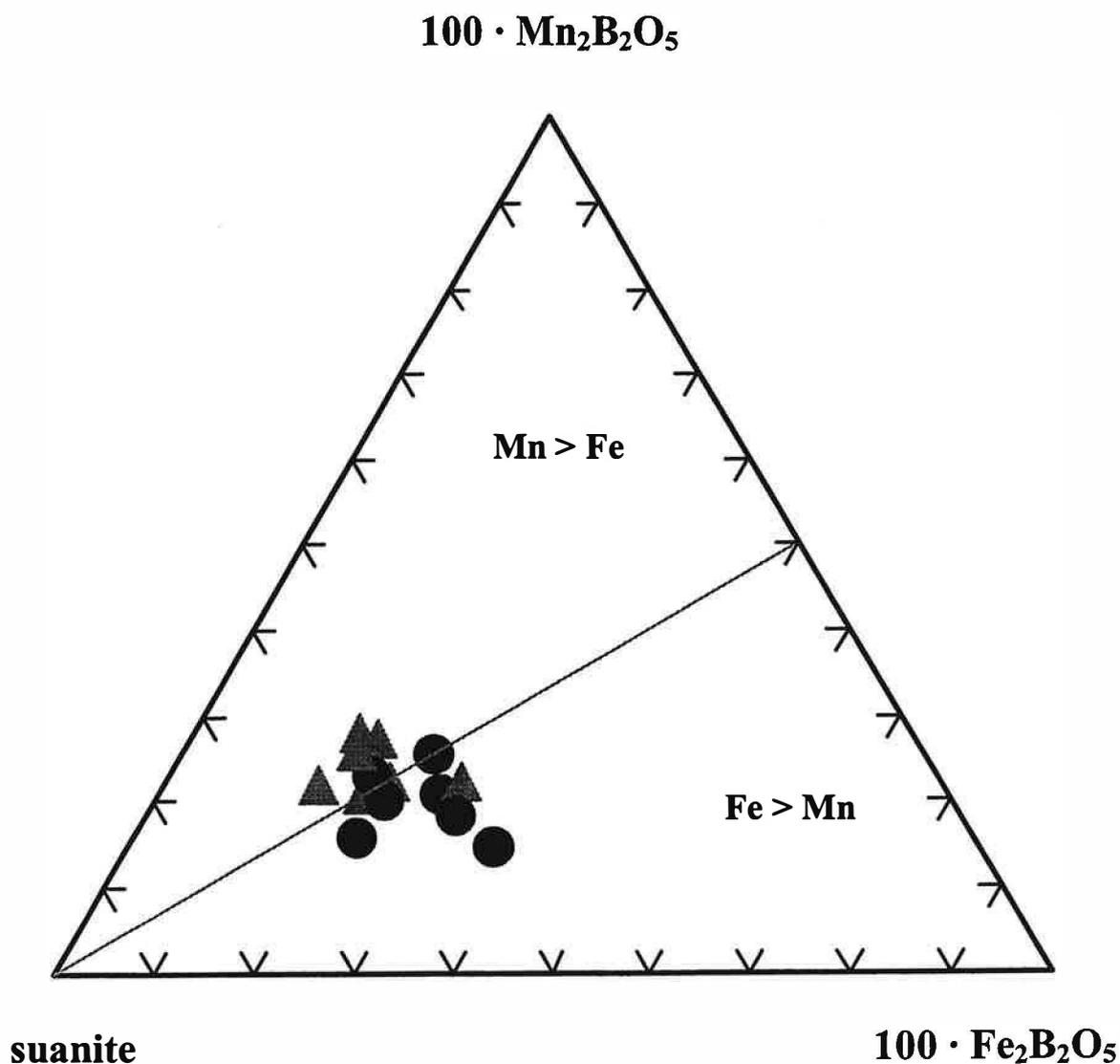


Figure 38. Ternary diagram showing the chemical differences between suanite from Baita Bihor (triangles) and Pietroasa (circles).

(4) - S'il existe un remplacement de Mg par Ca, il est extrêmement faible et en tout cas très inférieur à celui qu'on admet généralement comme possible (selon Povarennykh, 1972, 5 % des ions  $Mg^{2+}$  peuvent être remplacés par  $Ca^{2+}$ ). Dans les suanites dont les analyses sont présentées dans le tableau 21, la substitution de Mg par Ca atteint à peine 1,17 % du total des sites cationiques. On retrouve donc une fois de plus la confirmation de l'isomorphisme très limité entre  $Mg_2B_2O_5$  et  $Ca_2B_2O_5$ , explicable par la différence de groupes d'espace entre la suanite ( $P2_1/a$  selon Takeuchi, 1952) et la clinokurchatovite ( $P2_1/b$  selon Yakubovich *et al.*, 1976 ou  $P2_1/c$  selon Nikolaichuk *et al.*, 1970).

(5) - Presque toutes les analyses du tableau 21 montrent qu'il est possible d'envisager la présence d'aluminium dans le réseau de la suanite. L'observation que l'on peut faire de l'examen du bas du tableau est que cet élément est présent en très faible teneur (0,000 - 0,011 a.p.f.u.), ce qui est en très bon accord avec les données de la littérature, qui fixent à 0,63 % la teneur maximale en alumine de la suanite (Shabynin et Pertsev, 1963; Pertsev, 1971). Quant à la position structurale de l'aluminium, il nous semble évident qu'il occupe des sites octaédriques (sous-compensés dans toutes les formules calculées), par l'intermédiaire d'une substitution du type  $3 Mg^{2+} \leftrightarrow 2 Al^{3+}$ .

Pour finir, on doit noter que les compositions chimiques moyennes issues du tableau 21 permettent de donner les formules suivantes:

$(Mg_{1,963}Fe_{0,007}Mn_{0,009}Ca_{0,004}Al_{0,001})(B_{2,010}O_5)$  pour la suanite de Baita Bihor et

$(Mg_{1,944}Fe_{0,010}Mn_{0,007}Ca_{0,002}Al_{0,003})(B_{2,021}O_5)$  pour la suanite de Pietroasa (Dealul Gruului).

Celles-ci ont été utilisées comme base pour le calcul des masses moléculaires employées ci-dessus (4.3.8) pour l'estimation des densités.

#### 4.3.10. Données diffractométriques

Etant donné la difficulté d'obtenir suffisamment de matériel exempt d'impuretés minérales (et particulièrement de *szaïbelyite*), les analyses diffractométriques des poudres contenant de la suanite n'ont pas apporté de données de grande confiance sur ce minéral. Un essai d'attaque par l'acide chlorhydrique a prouvé que la *szaïbelyite* se dissout très lentement, tandis que la suanite s'attaque assez vite. La méthode chimique utilisée pour obtenir des prélèvements de *szaïbelyite* est donc inopérante pour la suanite.

On doit noter que, malgré les difficultés de prélèvements, plusieurs enregistrements ont pu être effectués sur des mélanges *szaïbelyite* - suanite, obtenus après un minutieux tri à la pince suivi d'une attaque à l'acide acétique des agrégats en gerbes des borates. La présence sur certains diagrammes de rayons X de la réflexion centrée autour de 4,47 Å nous a encouragé à tenter

l'isolement des raies caractéristiques de la suanite. Il est intéressant de noter à ce sujet que Watanabe (1958), Shabynin et Pertsev (1963) puis Lisitsin *et al.* (1985 b) ont considéré comme discriminantes pour la suanite en mélange avec la szaïbelyite les raies à 4,47; 4,08; 2,57; 2,01 et 1,91 Å. Ainsi qu'on l'a déjà signalé, on peut attribuer à la suanite un nombre plus important de raies, à noter celles à 4,47 Å; 2,98 Å; 2,82 Å; 2,58 Å; 2,54 Å; 2,01 Å; 1,95 Å et 1,89 Å, dont la plupart sont confondues avec des raies de la szaïbelyite.

Les résultats des dépouillements des diagrammes enregistrés sur les poudres issues des meilleures séparations sont rassemblés dans le tableau A.11 de l'annexe 1. Ils ont été indicés dans l'hypothèse de la symétrie monoclinique du minéral, en utilisant comme repère la fiche 16-168 de JCPDS (Mrose et Fleischer, 1963). Bien que cette fiche ait été remplacée par une autre, qui admet la symétrie triclinique proposée pour le minéral par Zongshan et Yushan (1984), (fiche JCPDS 15-537), nous maintenons notre avis sur la maille monoclinique de la suanite. En effet, si l'on se réfère à l'article de Zongshan et Yushan (1984), on s'aperçoit tout d'abord que le chauffage au-delà de 1000°C des produits de départ utilisés pour la synthèse de la suanite indiquée dans la fiche 15-537 a mené à la cristallisation du polymorphe triclinique (*vide infra*, 4.5.10.2 pour des considérations supplémentaires). Il semble donc que le choix des indices de Miller pour une maille monoclinique est plus approprié.

L'examen des diagrammes de poudre du tableau A.11 permet de constater que les intensités standard données par les fiches JCPDS 15-537 et 16-168 ne sont jamais respectées. Ce comportement est normal, dans la mesure où la plupart des raies sont communes à la szaïbelyite et à la suanite.

Les paramètres de maille obtenus par affinement par moindres carrés des données diffractométriques du tableau A.11 sont présentés en bas de celui-ci. Les valeurs obtenues ( $a = 12,298$ - $12,298$  Å,  $b = 3,119$ - $3,131$  Å,  $c = 9,163$ - $9,205$  Å et  $\beta = 104,17$ - $104,23^\circ$  pour la suanite de Baita Bihor et  $a = 12,200$  Å,  $b = 3,134$  Å,  $c = 9,224$  Å et  $\beta = 104,22^\circ$  pour la suanite de Pietroasa) sont très voisines de celles données pour le produit stoechiométrique par Mrose et Fleischer (1963):  $a = 12,310$  Å,  $b = 3,120$  Å,  $c = 9,205$  Å et  $\beta = 104,3^\circ$ . Une légère supériorité des valeurs du paramètre  $b$ , correspondant à la direction d'allongement, est certainement due aux substitutions de Mg par des cations ayant des rayons ioniques plus grands. En fait, la faible variabilité des paramètres calculés doit en principe exprimer des variations de chimisme, qui se résument aux remplacements courants de Mg par Mn et Fe et de façon plus extraordinaire par Ca et Al. Si on considère seulement les principaux substituants, on doit noter que les rayons ioniques de  $Mn^{2+}$  ( $r = 0,82$  Å) et de  $Fe^{2+}$  ( $r = 0,77$  Å) sont sensiblement plus importants que celui du magnésium ( $r = 0,72$

À *cf.* Shannon et Prewitt, 1969). Il en résulte une croissance théorique du volume de la maille unité, qui suit la progression des substitutions de Mg par Fe et Mn et qui se transmet aux paramètres de maille, dont *b* est normalement le plus sensible.

## 4.4. La fluoborite

*Dans les roches acides, la présence du fluor, du chlore, du phosphore, du bore, se décèle de tous côtés par les cristallisations de minéraux où ces métalloïdes subsistent, et par celles de corps où il est manifeste qu'ils sont intervenus.*

L. de Launay. Traité de métallogénie. 1913.

### 4.4.1. Aperçu historique

Décrite pour la première fois par Geijer (1926) dans les skarns magnésiens de Tallgruvan (Norberg, Suède), la fluoborite a été retrouvée dans un nombre impressionnant d'occurrences de skarn. Jusqu'à présent, on connaît environ 70 occurrences de ce minéral, qui est en quelque sorte ubiquiste dans les roches métasomatiques contenant des borates.

Le chimisme de la fluoborite,  $Mg_3(BO_3)(F,OH)_3$ , pose dès le début un problème de nomenclature minéralogique, plus précisément un problème d'ordre chimique. Il est bien établi, par de nombreux auteurs, que l'isomorphisme F - OH conduit à l'existence d'une solution solide continue entre un pôle fluoré et un pôle hydroxylé, exprimée dans les fluoborites naturelles par une variation des rapports F/(F+OH) qui vont de 0,25 à 1,00 (Pertsev, 1971; Aleksandrov, 1982). Compte tenu des recommandations de l'I.M.A. concernant les noms des termes minéraux des solutions solides, définis à l'aide des noms des termes extrêmes (Nickel, 1993) il semble nécessaire de départager deux espèces minérales appartenant à la série de la fluoborite, c'est-à-dire l'«hydroxyfluoborite» et la «fluorfluoborite». La répétition contenue par ce dernier nom a été évitée par Aleksandrov (1982), qui a appelé "nocérite" le pôle fluoré de la série. En fait le terme "nocérite" a été discrédité après l'étude de Brisi et Eitel (1957), qui ont prouvé l'identité du pôle fluoré de la fluoborite avec la nocérite, décrite par Scacchi (1881) puis par Zambonini (1919) dans les tufs volcaniques de Nocera (Italie). D'un autre côté, dans un court résumé historique, Brisi et Eitel (1957) ont rappelé que la nocérite a fait l'objet, jusqu'en 1957, d'une confusion étonnante dans la systématique minéralogique. Ces auteurs ont invalidé le statut d'oxyfluorure proposé pour la nocérite par Zambonini (1919) ou Larsen (1921) et ont prouvé l'inconsistance de la définition donnée initialement pour cette espèce minérale. La conclusion logique est que l'utilisation du nom "nocérite" pour le pôle fluoré de la série de la fluoborite peut ressusciter un problème de priorité de nom et également des confusions. Il en résulte en conséquence que le nom nocérite doit être utilisé

avec précaution dans le sens proposé par Aleksandrov (1982). Il nous semble donc plus pratique d'imaginer une série ayant comme termes extrêmes l'OH-fluoborite et la fluoborite *sensu stricto* ou la F-fluoborite.

En ce qui concerne les données analytiques sur la fluoborite, on en dispose d'assez nombreuses, partiellement rassemblées par Segnit et Lancucki (1963), Pertsev (1971) et Aleksandrov (1982). Mentionnons qu'aucune de ces données ne fait référence à la fluoborite en provenance de Baita Bihor, la seule occurrence de ce minéral connue en Roumanie.

#### 4.4.2. Description de la structure

Du point de vue structural, la fluoborite appartient à la grande famille des "structures d'axe de fibre à 3 Å de type papier peint" ("3 Å fiber axis wallpaper structures"), ainsi nommée par Moore et Araki (1974), à laquelle appartiennent un grand nombre de composés. Du point de vue cristallographique, ces structures consistent en des colonnes infinies d'octaèdres  $\text{Me}(\text{O},\text{OH})_6$  qui se partagent latéralement des arêtes O-O(OH) communes, en se reliant entre elles pour former des murs, des paquets, des anneaux, des feuilles, *etc.* En plus, des anions triangulaires comme  $(\text{BO}_3)^{3-}$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , *etc.*, s'insèrent avec leur plan normal à l'axe de la colonne, en complétant la structure.

De façon plus précise, la structure de la fluoborite, résolue par Takeuchi (1950), peut se décrire comme une alternance de couches d'octaèdres, disposées dans le plan (0001), qui renferment des anneaux de 6 octaèdres  $\text{MgO}_3(\text{OH},\text{F})_3$ , liés entre eux par leurs arêtes O - OH pour former des tubes hexagonaux le long de l'axe c. Les diamètres intérieurs de ces tubes vont de 4,6 à 5 Å, dimensions largement suffisantes pour permettre la présence à l'intérieur de molécules d'eau piégées (Flamini *et al.*, 1979). À l'extérieur, les tubes sont interconnectés entre eux par une arête O - O mise en commun par l'un des octaèdres constituants et forment des chenaux triangulaires dans lesquels se trouvent des groupes  $\text{BO}_3$ , disposés parallèlement à (0001). Dans la structure qui en résulte les atomes d'oxygène sont en moyenne distants du bore de 1,50 Å et les distances Mg -  $\text{O}_3(\text{OH},\text{F})_3$  varient de 1,99 à 2,33 Å (Takeuchi, 1950).

La structure proposée par Takeuchi (1950) a été confirmée par Dal Negro et Tadini (1974) qui, en raffinant la structure d'une fluoborite de Nocera (Italie), ont apporté des modifications en ce qui concerne les principales distances entre les atomes. Ces auteurs ont constaté que la distance moyenne Mg - O (de 2,103 Å) est plus longue que la distance équivalente Mg - F (1,983 Å), d'où une faible irrégularité des octaèdres qui en résultent, dont les angles (F)O - Mg - O(F) vont de 81° 37(2)' à 177° 56(5)'. Quant à la distance B-O, elle est en moyenne de 1,387 Å, donc plus courte que celle trouvée par Takeuchi (1950). Les distances O - O calculées sont en moyenne de 2,403(2) Å

pour des distances F - F de 2,806 Å. Il en résulte une structure plus "contractée" du minéral, qui garde pourtant tous les caractères décrits précédemment par Takeuchi (1950). Le groupe spatial a été confirmé comme étant  $P6_3/m$ .

#### 4.4.3. Occurrence

Comme nous l'avons mentionné plus haut (chapitre 1.2.1), la fluoborite a été identifiée à Baita Bihor par Gherasi (1969), qui l'a rencontrée dans un échantillon en provenance de la galerie "23 August", qui ouvrait le corps de skarn de Bolfu-Tony. Les études ultérieures n'ont pas apporté de précisions supplémentaires en ce qui concerne le minéral, et Stoici (1974) l'a même ignoré. En réalité, ce minéral, largement disséminé dans la masse des marbres à kotoïte, est en quantité très faible dans la roche et la présence d'autres borates de magnésium comme la szaïbelyite rend inopérantes les méthodes classiques de séparation.

Durant les investigations menées par la présente étude, on a trouvé la fluoborite dans des échantillons de skarn ("marbre à kotoïte") provenant du corps de Baia Rosie. Compte tenu que les deux échantillons étudiés ont été prélevés sur la halde située devant la galerie d'évacuation de Baia Rosie I (sur la rive gauche de la Vallée Crisul Negru, à environ 50 m en amont de sa confluence avec la Vallée Vatailor) il nous a été impossible d'effectuer une localisation précise. Mentionnons qu'une localisation approximative peut être tentée. La compagnie minière R.A.M.R. a tracé et défilé une partie du corps Baia Rosie par divers travers-bancs et traçages dits: travers-banc niveau 0, travers-banc niveau 9, travers-banc niveau 16, *etc.* Compte tenu que le matériel accumulé sur la halde est régulièrement évacué, on peut estimer que les échantillons contenant de la fluoborite proviennent du niveau 16, qui était le seul exploité au moment du prélèvement.

#### 4.4.4. Morphologie

La fluoborite, identifiée par Gherasi (1969) à Bolfu, s'y présente en petits cristaux aciculaires (aiguilles) à symétrie hexagonale, dont la taille est suffisamment petite pour ne pas permettre des déterminations optiques précises. La redécouverte du minéral a donc eu comme principal problème la taille minuscule des cristaux, qui est parfois à la limite de la détection optique (quelques microns). Les cristaux sont toujours associés, dans la masse de marbre à kotoïte, à la szaïbelyite. Comme les deux minéraux sont intimement associés, la fluoborite se distingue à peine dans la masse des aiguilles divergentes. L'étude au microscope électronique à balayage révèle des cristaux aciculaires, au contour hexagonal, atteignant individuellement 20  $\mu\text{m}$  au maximum. Les prismes

sont généralement terminés par des faces de pinacoïde basal, mais on peut également rencontrer des cas où les terminaisons des cristaux sont représentées par des cassures à surface irrégulière.

Il faut mentionner qu'il existe de très rares situations où la fluoborite forme toute seule des agrégats de cristaux divergents, disposés en guirlandes, gerbes ou rosettes. La confusion avec la szaïbelyite est toujours possible, mais la différence de taille reste le critère distinctif. Alors que la szaïbelyite forme de grandes rosettes fibroradiées (jusqu'à 5 mm de diamètre), aperçues comme des "taches blanches" ainsi que le notait Stoici (1974), les rosettes de fluoborite ont à peine 0,5 mm de diamètre. L'orientation des rosettes de fluoborite qui apparaissent comme des petits globules ou demisphères groupées, suggère qu'elles ont été auparavant disposées le long d'un réseau de veines, maintenant discontinues, dont les directions actuelles sont mal individualisées à cause de l'envahissement ultérieur par la szaïbelyite.

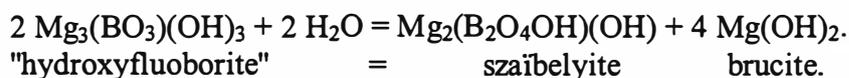
#### 4.4.5. Produits d'altération

La fluoborite de Baita Bihor est presque toujours accompagnée par la szaïbelyite. Cette dernière forme généralement la couronne des agrégats fibroradiés de fluoborite qu'on a analysés. Un examen approfondi montre que, partant d'un agrégat de fluoborite frais et à mesure que l'on gagne les zones périphériques, un mélange d'aiguilles de szaïbelyite et fluoborite apparaît et passe rapidement à de la szaïbelyite pure, accompagnée de brucite. Ce qu'on observe en étudiant les agrégats de fluoborite au microscope électronique c'est généralement ce liseré de szaïbelyite (+ brucite) et de fluoborite. Compte tenu que les deux borates développent des structures fibroradiées et que la petite taille des cristaux ne permet pas une distinction facile des deux espèces en plaques minces, les plages de fluoborite résiduelles sont difficiles à observer.

Il en résulte qu'à Baita Bihor le remplacement plus ou moins poussé de la fluoborite par la szaïbelyite, qui s'accompagne toujours de la formation de brucite, est très fréquent. Un processus similaire a été suggéré par Marincea (1992) dans les skarns à borates de Pietroasa (Dealul Gruiului) sur la base des agrégats de szaïbelyite suggérant des pseudomorphoses sur un autre borate magnésien. Malgré de minutieuses observations, nous n'avons jamais observé le moindre résidu de fluoborite dans ce type de pseudomorphoses, donc on doit admettre soit que le remplacement a été complet, soit que les pseudomorphoses en cause sont à l'origine des pseudomorphoses de szaïbelyite sur de la suanite dans lesquelles la szaïbelyite II s'est transformée en szaïbelyite III (*vide supra*, chapitre 4.3.6).

Les caractères texturaux qu'on a décrits suggèrent, au moins pour l'occurrence de Baita Bihor, où les reliques de fluoborite peuvent être retrouvés, une évolution génétique dans la séquence

fluoborite - szaïbelyite, donc une altération du premier borate en szaïbelyite + brucite. Celle-ci est sans doute due à la métasomatose hydratante progressant à partir de la zone externe des nodules initiaux de fluoborite. La réaction d'hydratation est en fait limitée par la fugacité de l'eau au moment du début du processus et par l'évolution de cette fugacité durant le processus lui-même. Cette constatation apparaît en assez bon accord avec ce qu'on connaît sur l'altération hydratante de la fluoborite. Ainsi que Pertsev (1971) et Aleksandrov (1982) l'ont mentionné, la réaction qui mène à la formation de szaïbelyite à la dépense de la fluoborite peut s'écrire comme:



La présence du fluor dans la fluoborite qui s'altère ne pose pas de problèmes majeurs du moment qu'une partie de ce fluor peut entrer dans le réseau de la brucite, à la limite de l'isomorphisme entre celle-ci et la sellaïte (*vide infra*, chapitre 5.2.5). Si le terme altéré est plus proche du pôle fluoré, la réaction peut produire directement de la sellaïte, remarquée par Dubru (1986) dans les paragenèses de Costabonne (France). On doit imaginer ainsi que l'action des fluides hydrothermaux durant la métasomatose hydratante affecte la fluoborite, qui est plus sensible à l'hydratation que la kotoïte, mais moins sensible que la suanite et celle dans la limite de l'eau disponible dans le système. Cela peut expliquer les pseudomorphoses partielles qu'on a décrit à Baita Bihor et peut accréditer l'idée de pseudomorphoses totales à Pietroasa, où, de plus, l'altération météorique s'ajoute à l'altération hypogène, en affectant la szaïbelyite elle-même (*vide infra*, chapitre 4.5.5).

#### 4.4.6. Propriétés physiques

L'identification de la fluoborite de Baita Bihor est facilitée par sa faible fluorescence jaune-crème sous la lampe de Wood, aux ondes courtes ( $\lambda = 256 \text{ nm}$ ). Celle-ci, bien que masquée par la luminescence rougeâtre de la calcite, reste perceptible et ressemble à celle signalée par Kearns (1975) pour la fluoborite de Rudetown (New Jersey) ou par Sabina (1982) pour la fluoborite de Bancroft (Ontario). Notons que dans la plupart des gisements du monde ont été décrites des variétés non-fluorescentes de fluoborite (Kearns, 1975; Robbins, 1983). Au contraire, la réponse aux UV de grande longueur d'onde ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) reste toujours imperceptible, bien que Robbins (1983) ait signalé des fluoborites activées à cette longueur d'onde. Une comparaison avec la szaïbelyite qui l'accompagne devient donc possible après la reconnaissance à l'aide des rayons UV. On peut noter qu'il est difficile de distinguer, macroscopiquement, les agrégats de fluoborite de ceux de

szaïbelyite, cependant leur couleur est d'un blanc plus franc, sans les nuances jaunâtres de la szaïbelyite, et leur éclat est plus vif.

L'étude en microscopie électronique prouve que la fluoborite est fragile; la cassure fait apparaître des surfaces esquilleuses qui remplacent parfois les faces terminales de pinacoïde. La dureté estimée par grattage comparatif en plaque mince avec une aiguille en cuivre et le point d'un cristal aciculaire de stibine est d'environ 3,5 sur l'échelle de Mohs.

On a rencontré, parmi la centaine de lames minces, quelques masses homogènes de fluoborite pure, exemptes d'impuretés, d'une extension suffisante (quelques centièmes de millimètre) pour permettre de bonnes estimations des indices de réfraction. Par contre, il n'a jamais été possible d'effectuer des prélèvements, si minimes soient-ils, de fluoborite exempte de szaïbelyite. En lame mince, la fluoborite peut être distinguée par ses indices de réfraction qui sont toujours proches ou légèrement inférieurs à celui de l'araldite et très souvent à celui du baume du Canada (donc proches ou légèrement inférieurs à  $n = 1,537$ ). La comparaison des indices est généralement possible, à cause de la fréquence de l'apparition de trous dus au polissage. Ceux-ci sont en principe dus à l'étroitesse des fibres, qui sont très facile à arracher. Des bilans des informations disponibles concernant la corrélation entre les teneurs en fluor et les indices de réfraction ont été dressés par Utekhin (1960), Segnit et Lancucki (1963), Flamini (1966), Guliaev (1971) et Aleksandrov (1982). Ces auteurs ont confirmé que la corrélation inverse établie par Schaller (1942) entre les teneurs en fluor des termes de la série  $Mg_3(BO_3)(OH)_3 - Mg_3(BO_3)F_3$  et leurs indices de réfraction est respectée par les fluoborites naturelles. Dans le sens de ces études, nous comparons dans le tableau 22 les résultats des déterminations de constantes optiques des fluoborites en provenance de quelques occurrences de Russie, Kirghizie, Etats Unis, France, Italie, Suède, Finlande et Malaisie. Nous avons également représenté sur la figure 39 la variation des indices de réfraction en fonction de la position des termes analysés le long du joint  $Mg_3(BO_3)(OH)_3 - Mg_3(BO_3)F_3$ . Il est difficile de se prononcer de façon certaine sur la linéarité réelle de la représentation, ainsi qu'elle a été imaginée par Segnit et Lancucki (1963). Un premier examen des projections portées sur la figure 39 montre que la variation des indices de réfraction en fonction du rapport  $X_F = F/(F+OH)$  s'écarte légèrement de la droite théorique, ce qui est en bon accord avec les constatations de Flamini (1966). Sur la figure 39 on a choisi toutefois des représentations de co-variation linéaire, qui sont plus facile à exploiter. Compte tenu des observations antérieures, selon lesquelles la fluoborite a toujours un relief inférieur à celui du baume de Canada, nous pouvons alors représenter graphiquement sur la figure 39 la droite correspondant à l'indice  $n = 1,537$ , qui est

celui de cette résine. Si notre estimation est exacte, la fluoborite de Baita Bihor contient environ 60 - 65 moles %  $Mg_3(BO_3)F_3$  dans la solution solide.

**Table 22. Refraction indices versus fluorine content in fluoborites from various occurrences**

| Crt. no. | Sample location              | Refraction index |        | F/(F+OH) | Reference               |
|----------|------------------------------|------------------|--------|----------|-------------------------|
|          |                              | $n_g$            | $n_p$  |          |                         |
| 1        | none (ideal end-member)      | 1.579            | 1.532  | 0.00     | Schaller (1942)         |
| 2        | Far East (Russia)            | 1.564            | 1.533  | 0.25     | Gramenitsky (1966)      |
| 3        | Norberg (Sweden)             | 1.566            | 1.528  | 0.30     | Geijer (1926)           |
| 4        | Eastern Transbaikal (Russia) | 1.555            | 1.521  | 0.43     | Utekhin (1960)          |
| 5        | none (ideal member)          | 1.557            | 1.522  | 0.50     | Schaller (1942)         |
| 6        | Crestmore (U.S.A)            | 1.570            | 1.534  | 0.52     | Segnit, Lankucki (1963) |
| 7        | Eastern Siberia (Russia)     | 1.560            | 1.531  | 0.53     | Pertsev (1971)          |
| 8        | Gava-Sai (Kirgistan)         | 1.551            | 1.521  | 0.57     | Edovin, Utekhin (1962)  |
| 9        | Sterling Hill (U.S.A.)       | 1.547            | 1.522  | 0.58     | Palache (1951)          |
| 10       | Pic de Costabonne (France)   | 1.545            | 1.520  | 0.63     | Dubru (1986)            |
| 11       | Pitkäranta (Finland)         | 1.536            | 1.514  | 0.66     | Eskola, Juurinen (1952) |
| 12       | Eastern Siberia (Russia)     | 1.542            | 1.510  | 0.74     | Pertsev (1971)          |
| 13       | Selibin (Malaya)             | 1.530            | 1.507  | 0.76     | Johnston, Tilley (1940) |
| 14       | Eastern Siberia (Russia)     | 1.533            | 1.504  | 0.80     | Pertsev (1971)          |
| 15       | Kazahstan                    | 1.525            | 1.504  | 0.81     | Guliaev (1971)          |
| 16       | Rudetown (U.S.A.)            | 1.528            | 1.501  | 0.96     | Kearns (1975)           |
| 17       | Nocera (Italy)               | 1.4855           | 1.5098 | 1.00*    | Zambonini (1919)        |
| 18       | Nocera (Italy)               | 1.487            | 1.512  | 1.00*    | Larsen (1921)           |
| 19       | none (ideal end-member)      | 1.487            | 1.502  | 1.00     | Schaller (1942)         |

\* as given by Brisi, Eitel (1957).

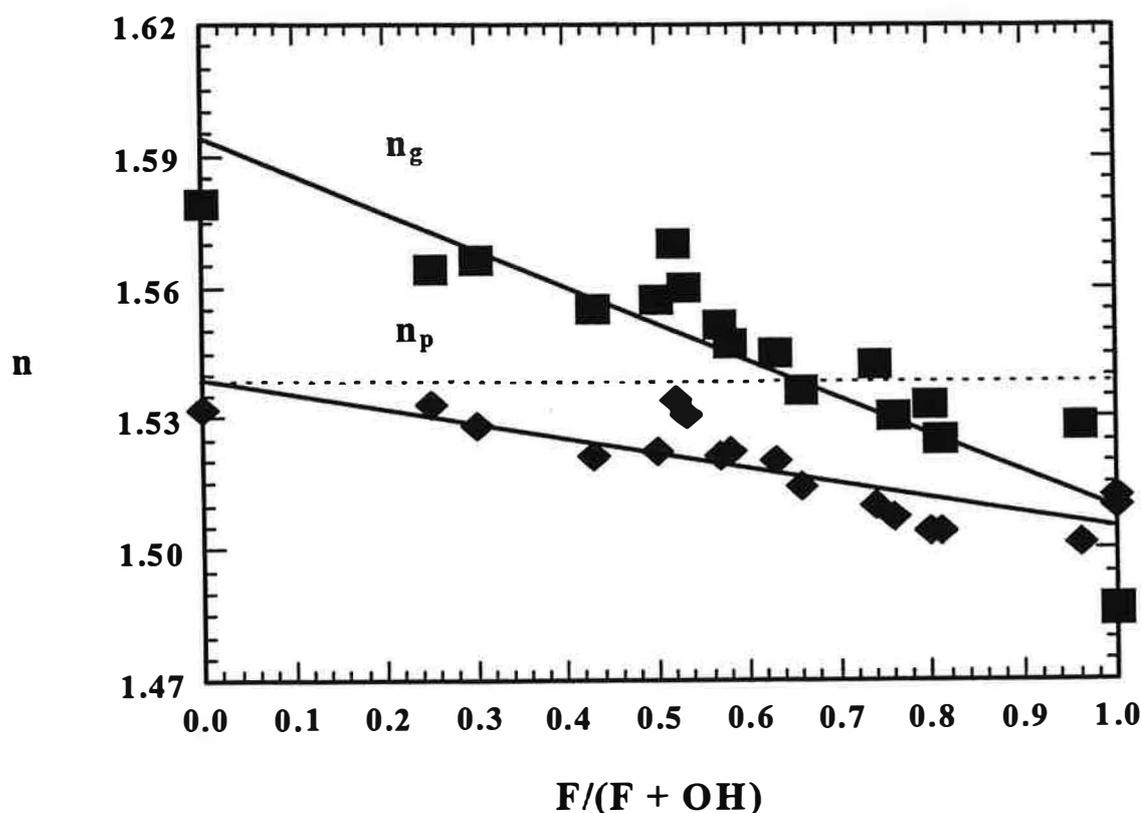
Les indices de réfraction estimés sont donc ceux qui caractérisent les termes avec moins de 35 moles % OH-fluoborite dans la solution solide. Les autres caractères optiques sont classiques. En frottis, le minéral est parfaitement incolore et ne montre pas de pléochroïsme. Entre nicols croisés, les teintes de polarisation sont vives, dans le milieu du deuxième ordre. L'orientation optique négative des fibres est aussi confirmée, mais, suite à l'étroitesse des fibres, il n'a pas été possible, même à la platine de Fédoroff, de conclure au caractère uniaxe.

La densité n'a pu être mesurée par immersion, étant donné le peu de matière disponible et l'omniprésence de la szaïbelyite en mélange mécanique. Une densité mesurée par équilibre à l'immersion dans un mélange de toluène et d'iodure de méthylène, est  $D_m = 2,83(2) \text{ g/cm}^3$ . Elle est légèrement inférieure à celle du bromoforme pur ( $2,89 \text{ g/cm}^3$  à une température équivalente, de  $20^\circ\text{C}$ ). Le calcul de densité peut être facilement tenté en partant de la masse moléculaire dérivée de la composition chimique moyenne (tableau 23) et d'un volume de la maille unité correspondant à

une fluoborite ayant une teneur en fluor proche ( $X_F = 0,52$ ) déduit des paramètres réticulaires publiés par Segnit et Lancucki (1963):  $a = 8,924 \text{ \AA}$  et  $c = 3,115 \text{ \AA}$ . Il résulte, pour une masse moléculaire  $M = 181,752 \text{ u.a.m.}$  et pour un nombre  $Z = 6$  unités formulaires dans la maille (Takeuchi, 1950):

$$D'_x = \frac{1,66 \cdot M \cdot Z}{3 \cdot \sqrt{0,75 \cdot a^2 \cdot c}} = 2,809 \text{ g/cm}^3.$$

La valeur de densité ainsi trouvée est bien du même ordre de grandeur que celle donnée par la fiche JCPDS 11-346 pour un terme intermédiaire de la série  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3 - \text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_3$ :  $D_x = 2,79 \text{ g/cm}^3$  à comparer à  $D_x = 2,32 \text{ g/cm}^3$  pour le pôle hydroxylé (fiche JCPDS 15-667) et  $D_x = 3,00 - 3,01 \text{ g/cm}^3$  pour le pôle fluoré (fiches JCPDS 11-192, 18-771 et 19-468).



**Figure 39.** Variation of refractive indices of minerals in the fluoborite series as a function of  $X_F = F/(F+OH)$ . Projections of the data in Table 22. Dotted line: the index of refraction of the Canada balm.

Notons que les données de la littérature prouvent que, au moins pour les termes fluorés, les densités calculées diffèrent légèrement des valeurs mesurées. Cette différence, explicable par les particularités de structure (la présence des "tubes" hexagonaux qui, selon Flamini *et al.*, 1979, peuvent capter de l'eau) est en effet mineure (pour le pôle fluoré,  $D_m = 2,98 \text{ g/cm}^3$  cf. Palache *et al.*, 1951, ou  $D_m = 3,03 \text{ g/cm}^3$  cf. Okazaki *et al.*, 1965 pour des valeurs calculées  $D_x = 3,00 - 3,01 \text{ g/cm}^3$ , mentionnées plus haut). Les très faibles différences entre les valeurs mesurées et celles calculées nous encouragent à penser que notre estimation se rapproche bien de la valeur réelle.

#### 4.4.7. Essais de séparation

En raison de sa très petite quantité, il n'est généralement pas possible d'identifier la fluoborite directement sur les diffractogrammes des prélèvements bruts, décalcifiés par l'acide chlorhydrique dilué (0,1 N) à froid, même si les prélèvements ont été effectués dans des zones relativement riches, trahies par leur fluorescence en UV. La séparation complète de la fluoborite pose donc des problèmes complexes.

Les essais successifs de séparation par densité ont plus ou moins échoués. La fraction "lourde" ( $d = 2,75 - 3,05 \text{ g/cm}^3$ ), composée en principe de fluoborite et de dolomite, contient également de la szaïbelyite. Un examen diffractométrique de cette fraction, débarrassée des carbonates par attaque chlorhydrique, montre que la plupart des raies obtenues appartiennent à la szaïbelyite.

Le problème de la séparation de la fluoborite et de la szaïbelyite se pose donc avec acuité. Elle a été tentée par une attaque sélective avec HCl dilué suivi par une autre, effectuée avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, selon les recommandations de Flamini (1966). Le matériau, trié minutieusement à la pince puis finement broyé au mortier en agate, a d'abord été attaqué à l'acide chlorhydrique dilué, à froid, puis immergé pendant une heure dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N. Les deux acides dissolvent rapidement les carbonates et les oxydes et lentement la fluorine, sans attaquer la fluoborite (Flamini, 1966), mais, malheureusement, ni la szaïbelyite. En effet, les diagrammes de poudre permettent de suivre l'évolution de l'attaque, mais ils prouvent également la persistance des raies de la szaïbelyite. Dans les concentrés obtenus, celles-ci sont extrêmement fortes, tandis que les raies propres à la fluoborite sont sensiblement plus atténuées, sinon invisibles. Si on continue l'attaque il ne reste plus, dans le diagramme de poudre, aucune raie attribuable à la fluoborite, ni même des traces des plus fortes. De multiples séparations effectuées par liqueurs denses ont réussi pourtant à améliorer la situation. En fait, on a obtenu des concentrés de fluoborite assez riches pour une meilleure caractérisation du minéral. Malgré ça, on doit noter qu'il nous a été impossible d'obtenir de diffractogrammes en

poudres sur une fluoborite pure ou de penser à l'enregistrement de spectres d'absorption en infrarouge d'un matériau plus ou moins dépourvu d'impuretés.

#### 4.4.8. Composition chimique

A cause de leur taille minuscule et des intercroissances avec la szaïbelyite les cristaux de fluoborite ne peuvent pas être séparés mécaniquement. De ce fait le chimisme est inabordable en utilisant la voie humide comme méthode analytique. Pour établir la composition chimique du minéral il faut donc avoir recours à des méthodes analytiques suffisamment ponctuelles, comme la microsonde électronique.

**Table 23. Representative microprobe analyses of fluoborite from Baita Bihor**

| Sample   | 1396A   | 1396B   | 2226A   | 2226B   | 2226C   | mean    |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| N <sup>(1)</sup>   | 5       | 6       | 3       | 5       | 6       | 25      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 17.735  | 17.641  | 17.460  | 17.727  | 17.399  | 17.597  |
| MgO  | 60.428  | 60.712  | 60.492  | 60.285  | 60.348  | 60.454  |
| MnO  | 0.079   | 0.037   | 0.032   | 0.021   | 0.070   | 0.048   |
| FeO  | 0.065   | 0.059   | 0.015   | 0.015   | 0.035   | 0.038   |
| CaO  | 0.195   | 0.086   | 0.007   | 0.066   | 0.152   | 0.103   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(2)</sup>                                    | 6.386   | 6.514   | 5.894   | 5.911   | 5.895   | 6.129   |
| F  | 15.112  | 14.951  | 16.100  | 15.975  | 16.101  | 15.631  |
| Total <sup>(3)</sup>   | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |
| <b>Number of ions on the basis of 3 (Mg+Mn+Fe+Ca) and 3 (F+OH)</b> |         |         |         |         |         |         |
| B <sup>3+</sup>  | 1.016   | 1.007   | 1.002   | 1.020   | 0.999   | 1.009   |
| Mg <sup>2+</sup>   | 2.989   | 2.994   | 2.998   | 2.997   | 2.992   | 2.994   |
| Mn <sup>2+</sup>   | 0.002   | 0.001   | 0.001   | 0.001   | 0.002   | 0.001   |
| Fe <sup>2+</sup>   | 0.002   | 0.002   | 0.000   | 0.000   | 0.001   | 0.001   |
| Ca <sup>2+</sup>   | 0.007   | 0.003   | 0.000   | 0.002   | 0.005   | 0.004   |
| (OH) <sup>-</sup>  | 1.414   | 1.436   | 1.307   | 1.315   | 1.308   | 1.356   |
| F <sup>-</sup>   | 1.586   | 1.564   | 1.693   | 1.685   | 1.692   | 1.644   |
| <b>Number of ions on the basis of 1 B and 3 O</b>                  |         |         |         |         |         |         |
| B <sup>3+</sup>  | 1.000   | 1.000   | 1.000   | 1.000   | 1.000   | 1.000   |
| Mg <sup>2+</sup>   | 2.942   | 2.973   | 2.992   | 2.938   | 2.995   | 2.967   |
| Mn <sup>2+</sup>   | 0.002   | 0.001   | 0.001   | 0.001   | 0.002   | 0.001   |
| Fe <sup>2+</sup>   | 0.002   | 0.002   | 0.000   | 0.000   | 0.001   | 0.001   |
| Ca <sup>2+</sup>   | 0.007   | 0.003   | 0.000   | 0.002   | 0.005   | 0.004   |
| (OH) <sup>-</sup>  | 1.345   | 1.405   | 1.296   | 1.230   | 1.312   | 1.317   |
| F <sup>-</sup>   | 1.561   | 1.553   | 1.690   | 1.652   | 1.694   | 1.629   |
| <b>Composition in end-members (mole %)<sup>(4)</sup></b>           |         |         |         |         |         |         |
| F-fluoborite   | 53.72   | 52.50   | 56.60   | 57.30   | 56.35   | 55.30   |
| OH-fluoborite  | 46.28   | 47.50   | 43.40   | 42.70   | 43.65   | 44.70   |

(1) - number of single spot analyses ; (2) - as calculated for a sum (F+OH) = 3 ; (3) - totals recalculated at 100 % ; (4) - as calculated for B = 1 a.p.f.u. and O = 3 a.p.f.u.

En fait, étant donnée la rareté du minéral et les difficultés de séparation, l'analyse à la microsonde s'est avérée la seule technique capable de donner des informations supplémentaires sur la fluoborite de Baita Bihor. Les résultats analytiques obtenus sur plusieurs échantillons en provenance de cette occurrence sont consignés dans le tableau 23. L'eau a été calculée pour satisfaire la stoechiométrie, donc pour des proportions molaires de 1:1 entre le Mg et ses substituants et les groupes anioniques supplémentaires (F et OH). Les analyses obtenues sont généralement excédentaires, à cause de l'eau contenue entre et à l'intérieur des aiguilles de fluoborite et à cause de la volatilité elle-même des produits soumis à l'analyse. Pour cette raison, les totaux obtenus ont été recalculés à 100 %. Le tableau 23 donne également le nombre des ions calculés pour une somme de 3 cations dans la formule structurale, ainsi que le calcul "normal", avec un atome de bore pour trois oxygènes. Le contenu de la maille étant  $6 [\text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH},\text{F})_3]$  (Takeuchi, 1950) le calcul des formules pour une somme de 18 cations autres que le B ou pour 6 atomes de B et 18 oxygènes paraît plus approprié, mais cela compliquerait inutilement les choses. Chaque analyse du tableau 23 représente la moyenne de plusieurs déterminations ponctuelles, effectuées sur des agrégats polycristallins d'un même champ microscopique. Notons que les compositions obtenues sont remarquablement homogènes d'un point à l'autre dans la même plage analysée. De faibles variations des pourcentages des principaux oxydes peuvent être dues à l'étroitesse des aiguilles, mais également à la qualité des surfaces analysées. Du fait des très petites dimensions des cristaux et à leur disposition en faisceaux, ceux-ci ne se prêtent pas à un polissage parfait, ce qui diminue la précision des analyses.

Quelques remarques découlent de l'analyse du tableau 23:

(1) - Dans la première hypothèse de calcul, lorsque F a été dosé, OH a été calculé de façon que  $(\text{F} + \text{OH}) = 3$ , compte tenu que la littérature (Flamini, 1966; Pertsev, 1971; Aleksandrov, 1982) s'accorde pour dire que le groupement hydroxyle est le seul substituant du fluor dans les sites des anions supplémentaires. En réalité, il paraît que dans certaines fluoborites naturelles le site en cause comporte une proportion quelconque d'ions oxygène, ainsi que Edovin et Utekhin (1962) l'ont suggéré. De toute façon, les erreurs introduites en négligeant l'éventuelle présence d'oxygène en substitution du fluor sont mineures; on peut donc estimer que la position des termes analysés dans la série  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3 - \text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_3$  est correctement appréciée. Les formules structurales calculées dans cette hypothèse à partir des analyses du tableau 23 montrent dans tous les cas une légère prédominance d'OH sur F. Les pourcentages de  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3$  dans la solution solide vont de 43,57 jusqu'à 47,87 moles %, en se situant nettement au-delà de la concentration de 25 moles % de

"nocérite" au-dessus de laquelle la miscibilité des deux termes extrêmes est parfaite selon Aleksandrov (1982).

(2) - La deuxième variante de calcul, en corrigeant l'excès allant jusqu'à 0,02 a.p.f.u. du groupe orthoborate, mène à un rajustement des teneurs en eau, destiné à neutraliser les charges. Pour l'analyse moyenne, cette teneur décroît de 6,13 % à 6,01 %, ce qui conduit à une modification du facteur  $X_F$ , devenu  $X_F = 0,553$ . Par conséquent, les teneurs en moles de  $Mg_3(BO_3)F_3$  qu'on peut en déduire vont de 52,50 à 57,30 moles % (tableau 23). La formule chimico-structurale correspondante à la composition moyenne est donc:



permettant le calcul d'une masse moléculaire  $M = 181,752$  unités atomiques de masse, utilisée pour le calcul de densité (*vide supra*, 4.4.6 et *infra*, 4.4.9).

Dans les deux hypothèses de calcul, les résultats des analyses chimiques en ce qui concerne la teneur en fluor sont donc assez compatibles avec les estimations optiques données ci-dessus. Notons que les proportions atomiques issues de la deuxième variante de calcul s'accordent mieux avec les données d'analyse chimique par voie humide (Palache *et al.*, 1951; Edovin et Utekhin, 1962; Pertsev, 1971), qui révèlent généralement des déficits des sommes F + OH par rapport à la teneur stoechiométrique de 3 a.p.f.u.. Il résulte que les teneurs supérieures en moles de  $Mg_3(BO_3)F_3$  estimées en utilisant cette variante sont, selon toutes les probabilités, réelles.

(3) - Les compositions chimiques sont relativement constantes d'un échantillon à l'autre sous rapport des teneurs en cations hexacoordonnés. L'incorporation de manganèse, de fer et de calcium dans le réseau du minéral est peu importante: seulement 0,03 jusqu'à 0,38 % des sites de hexacoordination sont occupés par des cations autres que le magnésium.

(4) - Par rapport aux données de la littérature sur les fluoborites de skarns, les teneurs en fer de la fluoborite de Baita Bihor sont particulièrement réduites: 0,01 % à 0,07 % de FeO contre 0,20 % à 1,40 % de FeO dans les fluoborites des skarns de Sibérie (Pertsev, 1971), 0,06 % à 0,18 % de FeO dans les fluoborites de Costabonne (Dubru, 1986), ou 0,83 % à 0,88 % de FeO dans les fluoborites des skarns de St. Dizier, Australia (Kwak et Nicholson, 1988) pour ne mentionner que quelques exemples.

(5) - Pour des teneurs en Ca allant jusqu'à 0,007 a.p.f.u., la substitution de Mg par Ca est la plus avancée. Notons que la substitution de Mg par Ca dans le réseau de la fluoborite n'a pas été prise en considération par la plupart des auteurs cités ci-dessus (Pertsev, 1971; Povarennykh, 1972; Kwak et Nicholson, 1988).

(6) - Le faible déficit remarqué dans les sites de coordination octaédrique si on considère la deuxième variante de calcul peut être dû à la présence dans ces sites d'autres cations, comme  $Zn^{2+}$ . Cet élément n'a pas été dosé, mais, à notre connaissance, le remplacement mutuel de Mg par Zn, signalé par Palache *et al.* (1951) ou Povarennykh (1972), ne dépasse jamais 5 % du total des substitutions cationiques, ce qui rend difficile à étayer l'hypothèse d'un déficit dû seulement à l'absence de Zn d'analyses. De plus, des essais spectrochimiques sur des prises brutes issues des meilleures séparations densimétriques montrent que celles-ci ne contiennent pas de zinc en traces notables. On peut donc penser que le double déficit, dans les sites des cations hexacoordonnés et dans les sites des anions supplémentaires est causé par un manque de précision de la méthode de dosage du bore, qui provoque un très faible excès de celui-ci, avec les conséquences qu'on a signalées.

#### 4.4.9. Données diffractométriques

Après séparation chimique et tri répété par densité on est parvenu à assurer une purification assez poussée de la poudre pour essayer une étude diffractométrique. Notons que, indépendamment du soin apporté à la purification, une partie de la szaïbelyite qui se trouve en mélange mécanique subsiste. Malgré cet écueil, le diagramme de poudre obtenu pour l'échantillon 1316 est assez net. Ce diffractogramme, enregistré sur environ 20 mg de matière, pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre 5 et  $90^\circ$ , fournit comme raies principales et attribuables sans équivoque à la fluoborite les valeurs suivantes (citées dans l'ordre  $d_{\text{mesuré}}$ ;  $d_{\text{calculé}}$ ;  $I/I_0$ ; (hkl)):

|                                     |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (1) 7,6431 Å; 7,7020 Å; 45; (100);  | (13) 1,6374 Å; 1,6372 Å; 17; (401); |
| (2) 4,4286 Å; 4,4467 Å; 100; (110); | (14) 1,5557 Å; 1,5552 Å; 32; (002); |
| (3) 3,8540 Å; 3,8510 Å; 15; (200);  | (15) 1,5368 Å; 1,5364 Å; 22; (321); |
| (4) 2,9070 Å; 2,9111 Å; 33; (210);  | (16) 1,4791 Å; 1,4786 Å; 49; (411); |
| (5) 2,5626 Å; 2,5673 Å; 74; (300);  | (17) 1,4569 Å; 1,4555 Å; 15; (420); |
| (6) 2,4211 Å; 2,4197 Å; 97; (201);  | (18) 1,3838 Å; 1,3833 Å; 14; (510); |
| (7) 2,1334 Å; 2,1361 Å; 57; (310);  | (19) 1,3314 Å; 1,3302 Å; 17; (302); |
| (8) 2,1224 Å; 2,1254 Å; 35; (211);  | (20) 1,2835 Å; 1,2837 Å; 8; (600);  |
| (9) 1,9264 Å; 1,9255 Å; 27; (400);  | (21) 1,2675 Å; 1,2662 Å; 10; (430); |
| (10) 1,8078 Å; 1,8088 Å; 34; (221); | (22) 1,2569 Å; 1,2573 Å; 11; (312); |
| (11) 1,7597 Å; 1,7609 Å; 23; (311); | (23) 1,1741 Å; 1,1745 Å; 7; (610);  |
| (12) 1,6828 Å; 1,6807 Å; 14; (410); | (24) 1,1671 Å; 1,1674 Å; 8; (322).  |

Les indices de Miller des réflexions citées ont été établis par comparaison avec ceux donnés par Segnit et Lancucki (1963) et Okazaki *et al.* (1965): fiches JCPDS 15-667 et 19-468 respectivement.

Bien qu'une partie des raies soient masquées par des raies correspondantes de la szaïbelyite, le diffractogramme obtenu permet un excellent calcul des paramètres de maille. L'affinement par moindres carrés de ceux-ci, en utilisant le programme d'Appleman et Evans (1973) donne, après 7 cycles de calcul, les valeurs  $a = 8.8935(18) \text{ \AA}$  et  $c = 3,1103(12) \text{ \AA}$ . Ceux-ci sont assez proches de ceux données par Segnit et Lancucki (1963) ou Dubru (1986) pour des termes intermédiaires, mais proches du pole fluoré de la série  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3 - \text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_3$ :  $a = 8.924 \text{ \AA}$  et  $c = 3,115 \text{ \AA}$  et  $a = 8.891 \text{ \AA}$  et  $c = 3,108 \text{ \AA}$  respectivement, ce qui témoigne de la présence à Baita Bihor d'un terme de ce type.

Avec un volume de la maille (hexagonale,  $P6_3/m$ ) de  $639,149 \text{ \AA}^3$  et pour  $Z = 6$  (Takeuchi, 1950), on obtient, pour l'échantillon dont la composition moyenne a été donnée antérieurement (chapitre 4.4.8) une densité calculée  $D_x = 2,832 \text{ g/cm}^3$ . Celle-ci est en excellent accord avec la valeur mesurée ( $D_m = 2,83(2) \text{ g/cm}^3$ ), ce qui confirme *a posteriori* la précision du calcul des paramètres de maille.

## 4.5. La szaïbelyite

*L'absurdité d'une chose n'est pas une raison contre son existence, c'est plutôt une condition.*

Friedrich Nietzsche. Humain, trop humain.

### 4.5.1. Aperçu historique

Parmi les pyroborates, la szaïbelyite est la plus répandue. Dans les dépôts de borates magnésiens, la szaïbelyite est un minéral ubiquiste. Signalé dans un grand nombre d'occurrences de skarns (environ 60), le minéral se trouve également associé aux dépôts évaporitiques (l'ascharite de Feit, 1891, *in* Palache *et al.*, 1951) et dans les serpentinites résultant de l'altération de roches ultrabasiqes (la camsellite d'Ellsworth et Poitevin, 1921).

La systématique et la cristallographie de ce minéral n'ont été précisées que de manière assez récente par rapport à sa découverte, signalée par Peters (1861). Décrite comme métaborate hydroxylé par Palache *et al.* (1951), ou par Povarennykh (1964) qui donnent comme formule  $Mg(BO_2)(OH)$ , ou comme pyroborate hydraté par Takeuchi (1958) ou Grigoriev *et al.* (1966), la szaïbelyite a été défini comme hydroxypyroborate par Peng *et al.* (1963) et Takeuchi et Kudoh (1975). On doit mentionner que Takeuchi (1958) a été le premier à prouver l'existence des ions pyroborate dans la structure, à partir des spectres d'absorption infrarouge.

Comme nous l'avons suggéré plus haut, le nom du minéral a été discuté après les descriptions de l'«asharite» ou l'«ascharite» (noms maintenus par Braitsch, 1960, Peng *et al.*, 1963, Tennyson, 1963, etc.) ou de la «camsellite» (Ellsworth et Poitevin, 1921). L'incertitude concernant l'identité de ces phases, maintenue par les différences de constantes optiques trouvées par Winchell (1929) entre un échantillon de «camsellite» et un échantillon de szaïbelyite, a été écartée par Schaller (1928, 1942), qui a prouvé, sur base de données diffractométriques, l'équivalence entre la szaïbelyite, l'ascharite (ou l'asharite) et la camsellite.

D'après les recommandations de l'I.M.A. concernant les noms des minéraux (Nickel et Mandarino, 1987) et compte tenu de sa priorité, le nom szaïbelyite doit être accepté pour l'espèce minérale dont la formule chimique est  $Mg(BO_2)(OH)$  (Fleischer et Mandarino, 1995), ou, de façon plus correcte,  $Mg_2(B_2O_4OH)(OH)$  (Peng *et al.*, 1963; Takeuchi et Kudoh, 1975).

### 4.5.2. Structure cristalline

Le statut de pyroborate de la szaïbelyite a été établi par Takeuchi (1958) après une étude par absorption infrarouge. Cela a déjà apporté des précisions structurales importantes, vu que la configuration de l'anion pyroborate (deux triangles  $\text{BO}_3$  qui partagent un coin oxygène) était bien connue. La structure elle-même, en partie résolue par Takeuchi (1957, 1958) et Braitsch (1960) a été pour la première fois correctement déterminée par Peng *et al.* (1963). L'affinement structural bidimensionnel entrepris par ces auteurs, basé sur l'application de la fonction de Patterson aux réflexions diffractométriques du type (hk0), a permis le positionnement correct des cations de magnésium. Ceux-ci sont entourés de 6 oxygènes (dont un appartient à un groupe hydroxyle). La position des atomes d'oxygène a été obtenue à partir de séries de Fourier de différences. La structure est donc composée principalement d'octaèdres  $\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6$  déformés, qui partagent des arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c. Toutes les chaînes d'octaèdres sont reliées entre elles par des groupes ditrigonal-diplanaires ( $\text{B}_2\text{O}_4\text{OH}$ ), orientés de la même manière que dans la suanite.

La structure cristalline complète, en vue tridimensionnelle, a été établie par Takeuchi et Kudoh (1975). Ceux-ci ont montré que, projeté le long d'axe c, la structure est celle établie par Peng *et al.* (1963). En effet, elle consiste en des chaînes d'octaèdres  $\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6$ , de deux octaèdres de largeur, parallèles à l'axe c. Il y a deux types de chaînes non-équivalentes, notées A et B, qui partagent des sommets d'octaèdres pour former un feuillet parallèle à (100). Ces feuilletts sont associés par des ions pyroborate  $[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]^{3-}$ , constitués par deux triangles non coplanaires  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_2(\text{OH})$  dont les plans font un angle de  $32,0(2)^\circ$ . Les distances ( $d < 2,9 \text{ \AA}$ ) entre oxygènes non liés à un même cation, dont un appartient à un groupe hydroxyle, peuvent donner naissance à des liaisons d'hydrogène, mentionnées par Takeuchi et Kudoh (1975) entre les oxygènes notés O(2)-O(4) ( $d = 2,564 \text{ \AA}$ ) et O(3)-O(6) ( $d = 2,812 \text{ \AA}$ ). Les distances  $\text{Mg}-(\text{O},\text{OH})_6$  vont de 2,035 à 2,161  $\text{ \AA}$  (distance moyenne: 2,107  $\text{ \AA}$ ) et les distances B- $\text{O}_3$  de 1,337 à 1,413  $\text{ \AA}$  (distance moyenne 1,376  $\text{ \AA}$ ).

La structure décrite conduit à une puissante pseudo-symétrie de deuxième ordre, l'axe c se comportant pratiquement comme une digyroïde par rapport à chaque chaîne d'octaèdres. Les pseudoaxes  $2_1$  présentes au sein des chaînes d'octaèdres génèrent des pseudoplans miroirs qui transforment les chaînes en elles mêmes de façon presque parfaite. Seul un déplacement de 0,056(4)  $\text{ \AA}$  le long de l'axe c est nécessaire. Cette situation a permis à Takeuchi et Kudoh (1975) de développer la théorie du polymorphisme du minéral. Une discussion sur ce sujet nous semble donc nécessaire et sera entreprise dans le chapitre 4.5.9.

### 4.5.3. Occurrence

Les transformations rétro-morphiques impliquant la *szaibelyite* se traduisent essentiellement par:

- 1 - le développement de couronnes réactionnelles fibroradiées à *szaibelyite* autour de la *kotoïte*;
- 2 - la croissance d'associations à *szaibelyite* + magnétite dans les fentes et à la périphérie des cristaux de *ludwigite*;
- 3 - le remplacement de la *suanite* par la *szaibelyite*;
- 4 - l'apparition d'une couronne de *szaibelyite* autour de plusieurs agrégats de *fluoborite*.

La conséquence directe du développement extensif de la *szaibelyite* aux dépens des autres espèces de borates magnésiens des occurrences roumaines est que la *szaibelyite* est constamment présente dans ces occurrences. Elle a été notée dans quatre types d'occurrences différents, correspondant aux altérations décrites ci-dessus.

A Baita Bihor et Pietroasa, où elle s'associe la plus souvent avec la *kotoïte* ou avec la *suanite*, la *szaibelyite* respecte les aires d'apparition de ces minéraux. A Baita Bihor, la *szaibelyite*, présente dans presque tous les échantillons de marbre à *kotoïte*, est particulièrement abondante dans les zones externes des colonnes métasomatiques développées sur les dolomies marmorisées, où elle remplace la *suanite*. Les échantillons qu'on a analysés proviennent des quatre des plus grands corps des skarns magnésiens de cette occurrence: Baia Rosie, Antoniu, Bolfu Tony et Hoanca Motului.

Quant à Pietroasa, deux zones d'occurrence du minéral ont été découvertes à ce jour. Elles coïncident avec les aires de répartition de la *ludwigite*. La *szaibelyite* a été rencontrée dans les travaux miniers du bassin supérieur de la Vallée Carpinoasa (Rafalet, 1963), où elle est peu abondante, mais surtout dans les paragenèses à borates de Dealul Gruiului, où ce minéral est particulièrement répandu.

Très généralement, la *szaibelyite* est beaucoup moins abondante à Ocna de Fier, Masca-Baisoara et Cacova Ierii, où elle est surtout associée à la *ludwigite*. De la magnétite et parfois de la *brucite* ou de la *pyroaurite* (surtout à Cacova Ierii et Pietroasa) y sont associées, ce qui prouve sa formation aux dépens de la *ludwigite*. La nature des pseudomorphoses de *szaibelyite* + magnétite sur la *ludwigite* a été discutée antérieurement (chapitre 4.2.5), ce qui donne déjà une image de l'abondance aléatoire du minéral dans les paragenèses d'altération. En règle générale, les différentes zones des amas de *ludwigite* de ces occurrences sont particulièrement affectées par des phénomènes d'altération, soit à la limite marbre - skarn à borates, soit, le plus souvent, à la proximité des zones de fracture, qui ont facilité la circulation des fluides aqueux tardifs. A Ocna de Fier, où la *szaibelyite* a été reconnue comme précoce en pseudomorphose de la *ludwigite* (Löw, 1911) le

minéral a été identifié dans presque tous les échantillons de skarns à borates récoltés dans la carrière Iuliana, dans des fissures tardives recoupant la masse de ludwigite. Au contraire, la szaïbelyite est presque absente dans les échantillons prélevés dans les carrières Magnet ou Arhangheli. Cette répartition spatiale, qui doit être interprétée comme une altération plus poussée de la ludwigite à Iuliana, a une explication logique: le système de fractures post-skarnification, qui ont facilité la circulation des fluides aqueux amenant à la szaïbelyitisation de la ludwigite, est plus développé sur le flanc sud de la Colline Danilii.

Reconnue facilement parmi les produits d'altération hydrométasomatique de la ludwigite (Ionescu *et al.*, 1971; Întorsureanu et Popescu, 1973), la szaïbelyite reste rare à Masca-Baisoara. Des échantillons de ludwigite faiblement szaïbelyitisés ont été récoltés dans les haldes des Puits II et III, mais le pourcentage modal du minéral ne dépasse jamais 2 %. De plus, on est dans l'impossibilité d'apprécier si l'abondance de la szaïbelyite dans cette occurrence suit des lois de disposition spatiale.

La situation est un peu différente à Cacova Ierii, où la szaïbelyite est présente comme produit d'altération directe de la ludwigite, mais aussi comme produit d'une séquence d'altération ludwigite - suanite - szaïbelyite (*vide supra*, chapitre 4.2.6), ou dans des textures maillées sur la kotoïte. Cela implique une abondance supérieure du minéral dans les associations à ludwigite (jusqu'à 5 % dans la composition modale des skarns à ludwigite récoltés dans la halde du Puits IV), doublée par une abondance encore plus grande dans les associations à kotoïte récoltés au même endroit (jusqu'à 25 %, difficile à estimer à cause de la finesse des fibres).

#### 4.5.4. Morphologie

Comme dans la plupart des gisements de borates endogènes déjà connus, la szaïbelyite des occurrences roumaines se présente soit en masses fibreuses entourées par des carbonates, sans relations apparentes avec d'autres borates, soit en pseudomorphose sur des borates anhydres de type ludwigite, kotoïte, ou suanite. Les pseudomorphoses sur la ludwigite sont les plus répandues. A Pietroasa et à Baita Bihor, les agrégats fibroradiés de ludwigite sont parfois entourés ou remplacés par la szaïbelyite, qui respecte la disposition initiale des cristaux. A Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier les agrégats fibreux de szaïbelyite peuvent être rencontrés en remplissage des fractures qui recoupent la masse de ludwigite, à côté de magnétite, brucite ou pyroaurite. Plus faciles à reconnaître, les pseudomorphoses centripètes de szaïbelyite aux dépens de la kotoïte ou de la fluoborite forment des nodules fibroradiés au sein de la masse de carbonate. A Pietroasa, la taille de ces nodules varie de 5 à 15 mm de diamètre. L'absence de reliques de kotoïte dans la plupart des

nodules de ce type contredit les affirmations de Stoicovici et Stoici (1969) et Stoici (1974) selon lesquelles les nodules de ce type représentent exclusivement des pseudomorphoses de kotoïte. En effet, observés au microscope, beaucoup d'échantillons de szaïbelyite en provenance de Baita Bihor et Pietroasa montrent des groupements de fibres coaxiales qui représentent, selon toutes les apparences, des pseudomorphoses de suanite (la "szaïbelyite II" d'Aleksandrov, 1982). Leur transformation en "szaïbelyite III", disposée en gerbes, est un simple effet de l'hydratation des reliques de suanite. Les pseudomorphoses de szaïbelyite sur la kotoïte sont plus nettes à Cacova Ierii, où le réseau maillé formé par ce premier minéral conserve des reliques du deuxième.

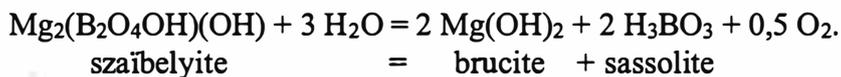
L'étude au microscope électronique à balayage a montré les dimensions très réduites des cristaux. A un grossissement moyen (450-500 X) on peut voir que la szaïbelyite est présente sous forme de feutrages de fibres entrecroisées, sans faces cristallines nettes. A un grossissement plus grand (600-800 X) on peut observer que le minéral se présente sous forme d'agrégats en rosettes ou d'amas désordonnés de cristaux aciculaires allongés parallèlement à [001]. Leur longueur maximale est de 0,3 mm. La largeur des fibres paraît ne pas excéder 1  $\mu\text{m}$  et aucune face cristalline n'est visible clairement. Sur certains clichés semble apparaître un plan d'aplatissement des fibres. Les faces terminales sont généralement détachées à cause de fractures, mais certains prismes aciculaires semblent être terminés par (001). Il n'existe pas de clivage ou de macles visibles. Les aiguilles de szaïbelyite peuvent avoir pour substratum la ludwigite, la kotoïte, la fluoborite ou la suanite, ou encore se développe directement dans les carbonates.

Mentionnons enfin que les études au microscope polarisant des échantillons en provenance de Pietroasa (Dealul Gruifului) ont permis plusieurs fois d'observer des faisceaux de cristaux de szaïbelyite et serpentine (lizardite ou chrysotile) accolées, avec extinction simultanée. Une étude au microscope électronique à balayage de ce type d'agrégats montre que les cristaux de szaïbelyite ont toujours leur orientation guidée par l'axe c des cristaux de serpentine voisins. Ceci indique sans aucune doute une relation d'épitaxie szaïbelyite - serpentine (lizardite ou chrysotile), déjà remarquée par Peng *et al.* (1963), qui ont décrit de la szaïbelyite qui croît épitaxialement avec son plan (100) orienté selon le plan (001) de la serpentine (signalée comme antigorite par Peng *et al.*, 1963, alors qu'il s'agit en fait de chrysotile ou de lizardite). Les valeurs proches de certains paramètres cristallographiques de la szaïbelyite par rapport aux paramètres similaires de la serpentine doivent, selon Peng *et al.* (1963), favoriser ce type d'épitaxie. La similitude est plus frappante pour la clinochrysotile et la lizardite, dont le paramètre *a*, tel que donné, entre d'autres, par Midgley (1951), Rucklidge et Zussmann (1965), Moody (1976) ou Mellini et Zanazzi (1987, 1989), représente la moitié du paramètre *b* de la szaïbelyite. De toute façon, ce type d'épitaxie peut expliquer, outre

l'incapacité d'un réseau de type serpentine à englober des quantités illimitées de bore, la présence de la szaïbelyite dans les serpentinites (Ellsworth et Poitevin, 1921; Goloubinow *et al.*, 1953).

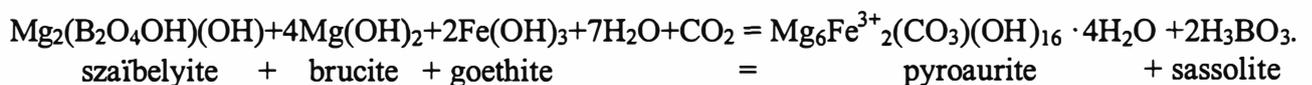
#### 4.5.5. Produits d'altération

Quel que soit le borate primaire remplacé, la szaïbelyite présente une position paragenétique constante: le minéral est presque toujours développé de façon centripète sur des phases déstabilisées (rétromorphosées) comme la kotoïte, la ludwigite, la suanite ou la fluoborite. Dans presque tous les cas, l'évolution hydratante du système est caractérisée par: (1) une phase de szaïbelyitisation, pendant laquelle tous les borates magnésiens anhydres sont transformés en szaïbelyite, et (2) une phase de brucitisation, qui succède à la précédente. Cette dernière phase est générale mais incomplète, car la brucite reste essentiellement localisée autour de la kotoïte, ainsi qu'on l'a déjà mentionné (chapitre 4.1.5). L'altération supergène qui affecte la kotoïte et probablement les autres borates anhydres n'épargne sans doute la szaïbelyite. Une évidence en ce sens existe et elle est constituée par les masses poreuses de skarn à szaïbelyite qu'on peut observer dans certaines zones du gîte de Pietroasa Dealul Gruiului). L'explication de leur existence peut être formulée de la manière suivante: on a eu tout d'abord, dans un stade précoce, hydratation de la suanite. La brucite n'accompagne pas la szaïbelyite dans ce type de réaction (*vide supra*, chapitre 4.3.6). Cependant, sa présence est très fréquente quand la szaïbelyitisation se fait en poches géodiques, ce qui suggère une réaction de type:



La mobilisation de la sassolite, solubilisée dans les fluides aqueux qui percolent la roche à borates pendant le dernier stade de son évolution, peut expliquer la porosité constatée.

La szaïbelyite est donc affectée par des réactions d'altération météorique dans la même mesure que la kotoïte (*vide supra*, chapitre 4.1.5). Une autre observation est à prendre en considération à ce sujet. A Cacova Ierii, l'association szaïbelyite + brucite + pyroaurite ± goethite (lépidocrocite) est constante. Sa fréquence d'apparition suggère une réaction de type:



Cette réaction, suivie également par le départ de la sassolite, est la seule à expliquer l'association szaïbelyite - pyroaurite dans ce gîte (Marincea et Cristea, 1995).

Notons enfin que le dépôt de brucite peut être suivi par un autre type d'altération: la recarbonatation. La transformation brucite - magnésite est pourtant rare et observable surtout par l'étude à la microsonde électronique. Au microscope on peut observer que la magnésite (ou un autre carbonate) envahit les plages de brucite, en pénétrant le long du clivage parfait selon (0001).

#### 4.5.6. Propriétés physiques

L'étude sous la loupe binoculaire des szaïbelyites en provenance de Baita Bihor, Pietroasa, Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier a montré des caractères identiques du point de vue optique. Les cristaux sont parfaitement transparents, avec un éclat vitreux. Ils sont à peine flexibles sous la pression d'une aiguille, qui provoque rapidement la cassure. Bien que le moindre grattage arrache facilement les gerbes d'aiguilles et les casse en petits fragments esquilleux, la dureté doit être proche de 3,5 sur l'échelle du Mohs. Elle n'est pas directement mesurable étant donnée la taille minuscule des cristaux, mais elle est plus élevée que celle des carbonates (dureté ~ 3) car le minéral est plus résistant à l'écrasement entre deux lames de verre, tout en ne rayant pas ce dernier.

Les densités mesurées sont toujours plus grandes que celle rapportée par Schaller *et al.* (1942) pour la szaïbelyite stoechiométrique ( $D_m = 2,62 \text{ g/cm}^3$ ), et généralement supérieures à la valeur de densité estimée par Watanabe (1939) pour la szaïbelyite de Baita Bihor ( $D = 2,70 \text{ g/cm}^3$ ). Les mesures de densité ont été effectuées à 20°C, par immersion de poudres de minéral, préalablement lavées avec HCl et séchées, dans des solutions de bromoforme dilué avec du toluène. Les valeurs obtenues, données comme moyenne sur deux à trois mesures, sont les suivantes:

- $D = 2,73(1) \text{ g/cm}^3$  pour une szaïbelyite de Baita Bihor (échantillon 1406);
- $D = 2,75(2) \text{ g/cm}^3$  pour une szaïbelyite de Pietroasa - Dealul Gruiului (échantillon 1865);
- $D = 2,80(2) \text{ g/cm}^3$  pour une szaïbelyite de Cacova Ierii (échantillon 1302).

Ces valeurs sont satisfaisantes et reflètent les modifications de chimisme, compte tenu de l'augmentation de la masse spécifique de la szaïbelyite avec l'incorporation de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  dans le réseau. Par ailleurs, les densités calculées pour un nombre d'unités formulaires  $Z = 4$  (Peng *et al.*, 1963) et en tenant compte des masses moléculaires obtenues à partir des compositions chimiques des tableaux 26 et 27 et des volumes des mailles unités, sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales. Les valeurs de densité obtenues par calcul sont présentées dans le tableau 24, qui montre également les volumes moléculaires et les masses molaires qui ont permis le calcul.

Table 24. Physical parameters of selected szaibelyite samples in Romanian occurrences

| Sample   | Molecular mass | Cell volume | $D_{\text{calc}}$ | $K_c$    | $D'_{\text{calc}}^{(1)}$ | $\tilde{n}_{\text{calc}}^{(2)}$ | $K_p^{(3)}$ | Compatibility<br>$1-(K_p/K_c)$ |
|----------|----------------|-------------|-------------------|----------|--------------------------|---------------------------------|-------------|--------------------------------|
| 1043 BB* | 165.733        | 408.596     | 2.693             | 0.229967 | 2.720                    | 1.619                           | 0.232269    | -0.0100                        |
| 1055 BB  | 167.366        | 407.233     | 2.729             | 0.228952 | 2.732                    | 1.625                           | 0.229205    | -0.0011                        |
| 1394 BB* | 168.132        | 408.663     | 2.732             | 0.229883 | 2.721                    | 1.628                           | 0.228953    | 0.0040                         |
| 1396 BB  | 164.855        | 407.277     | 2.688             | 0.228546 | 2.737                    | 1.614                           | 0.232701    | -0.0182                        |
| 1397 BB  | 165.063        | 407.536     | 2.689             | 0.228370 | 2.739                    | 1.614                           | 0.232614    | -0.0186                        |
| 1406 BB* | 168.554        | 409.919     | 2.730             | 0.226682 | 2.759                    | 1.619                           | 0.229121    | -0.0108                        |
| 1659 BB* | 168.891        | 405.996     | 2.762             | 0.229386 | 2.727                    | 1.634                           | 0.226466    | 0.0127                         |
| 1672 BB* | 168.881        | 408.286     | 2.747             | 0.229474 | 2.726                    | 1.630                           | 0.227703    | 0.0077                         |
| 1794 BB  | 164.728        | 406.124     | 2.693             | 0.228530 | 2.737                    | 1.615                           | 0.232269    | -0.0164                        |
| 1795 BB  | 168.119        | 406.034     | 2.749             | 0.229067 | 2.731                    | 1.630                           | 0.227537    | 0.0067                         |
| 1797 BB* | 172.267        | 408.606     | 2.799             | 0.228972 | 2.732                    | 1.641                           | 0.223473    | 0.0240                         |
| 1839 BB* | 169.326        | 406.485     | 2.765             | 0.229587 | 2.724                    | 1.635                           | 0.226221    | 0.0147                         |
| 1885 BB  | 166.885        | 406.197     | 2.728             | 0.228999 | 2.731                    | 1.625                           | 0.229289    | -0.0013                        |
| 1886 BB* | 169.594        | 407.333     | 2.765             | 0.229408 | 2.727                    | 1.634                           | 0.226221    | 0.0139                         |
| 1937 BB* | 169.711        | 408.345     | 2.760             | 0.229600 | 2.724                    | 1.634                           | 0.226630    | 0.0129                         |
| 2103 BB  | 163.674        | 403.498     | 2.693             | 0.228215 | 2.741                    | 1.615                           | 0.232269    | -0.0178                        |
| 2141 BB  | 169.241        | 404.088     | 2.781             | 0.229409 | 2.727                    | 1.638                           | 0.224919    | 0.0196                         |
| 2185 BB  | 167.102        | 408.061     | 2.719             | 0.228976 | 2.732                    | 1.623                           | 0.230048    | -0.0047                        |
| 134 P    | 168.845        | 404.178     | 2.774             | 0.229131 | 2.725                    | 1.636                           | 0.225054    | 0.0178                         |
| 179 P*   | 169.583        | 410.337     | 2.582             | 0.229628 | 2.719                    | 1.593                           | 0.241789    | -0.0530                        |
| 181 P    | 169.170        | 409.669     | 2.742             | 0.229157 | 2.724                    | 1.628                           | 0.227681    | 0.0064                         |
| 1865 P*  | 168.854        | 405.469     | 2.765             | 0.229296 | 2.723                    | 1.634                           | 0.225787    | 0.0153                         |
| 1877 P*  | 169.642        | 407.004     | 2.768             | 0.229422 | 2.721                    | 1.635                           | 0.225542    | 0.0169                         |
| 2209 P   | 168.362        | 406.590     | 2.750             | 0.229270 | 2.723                    | 1.630                           | 0.227018    | 0.0098                         |
| 2210 P   | 169.881        | 404.359     | 2.790             | 0.229245 | 2.723                    | 1.640                           | 0.223763    | 0.0239                         |
| 1302 CI* | 170.805        | 405.299     | 2.798             | 0.228869 | 2.756                    | 1.640                           | 0.225411    | 0.0151                         |
| 1466 CI* | 172.490        | 405.890     | 2.822             | 0.228766 | 2.757                    | 1.646                           | 0.223494    | 0.0230                         |
| 1821 CI* | 171.350        | 406.548     | 2.799             | 0.228756 | 2.757                    | 1.640                           | 0.226057    | 0.0118                         |
| 2194 CI  | 170.287        | 406.326     | 2.783             | 0.228803 | 2.757                    | 1.637                           | 0.226626    | 0.0095                         |
| 2196 CI  | 170.833        | 407.836     | 2.781             | 0.228997 | 2.754                    | 1.637                           | 0.226789    | 0.0096                         |
| 2198 CI  | 170.002        | 411.601     | 2.742             | 0.228899 | 2.755                    | 1.628                           | 0.230015    | -0.0049                        |
| 2222 CI  | 169.159        | 409.952     | 2.740             | 0.229076 | 2.753                    | 1.628                           | 0.230182    | -0.0048                        |
| 2223 CI  | 170.454        | 406.547     | 2.784             | 0.228864 | 2.756                    | 1.637                           | 0.226545    | 0.0101                         |
| 1826 MB  | 168.556        | 406.493     | 2.753             | 0.229040 | 2.769                    | 1.631                           | 0.230367    | -0.0058                        |
| 1836 MB  | 171.903        | 406.094     | 2.811             | 0.228726 | 2.773                    | 1.643                           | 0.225614    | 0.0136                         |
| 1898 MB  | 168.835        | 406.489     | 2.758             | 0.229093 | 2.768                    | 1.632                           | 0.229949    | -0.0037                        |
| 2142 MB  | 170.264        | 406.745     | 2.780             | 0.228461 | 2.776                    | 1.635                           | 0.228130    | 0.0015                         |
| 1167 OF  | 169.862        | 408.243     | 2.763             | 0.229259 | 2.741                    | 1.633                           | 0.227398    | 0.0081                         |
| 1168 OF  | 169.359        | 405.169     | 2.775             | 0.229103 | 2.742                    | 1.636                           | 0.226414    | 0.0117                         |
| 1866 OF  | 168.792        | 405.053     | 2.767             | 0.229098 | 2.742                    | 1.634                           | 0.227069    | 0.0089                         |

\* - samples in which wet-chemical analyses have been used for computations.

(1) - calculated according to Gladstone-Dale law, by using the mean refraction index taken from the data in Table 25 ( $\tilde{n} = 1.6255$  for the szaibelyite at Baita Bihor,  $\tilde{n} = 1.6243$  for the szaibelyite at Pietroasa,  $\tilde{n} = 1.6307$  for the szaibelyite at Cacova Ierii,  $\tilde{n} = 1.6342$  for the szaibelyite at Masca-Baisoara and  $\tilde{n} = 1.6283$  for the szaibelyite at Ocna de Fier) and the chemical refractive energy.

(2) - calculated as  $\tilde{n}_{\text{calc}} = D_{\text{calc}} \cdot K_c + 1$ , according to the Gladstone-Dale equation.

(3) - calculated as  $K_p = (\tilde{n} - 1)/D_{\text{calc}}$ .

Du point de vue optique, les échantillons analysés sont biaxes négatifs. La finesse des fibres ne permet pas l'obtention de figures d'axe se prêtant à la mesure de l'angle des axes optiques: la section maximale, dans le cas d'une szaïbelyite bien développée en provenance de Pietroasa, est inférieure à 0,01 mm pour une longueur moyenne de 0,2 mm. L'extinction semble droite ou oblique avec un angle très faible et l'allongement négatif par rapport à l'axe des aiguilles.

La taille minuscule des cristaux empêche également la détermination précise des directions de vibration. De ce fait, les indices de réfraction, mesurés à la lumière jaune du sodium ( $\lambda = 589$  nm) en utilisant la méthode de Schröder et des liqueurs à indices connus, représentent des indices maximum et minimum respectivement. Compte tenu de l'orientation optique proposée pour la szaïbelyite par Shabynin et Mytushina (1964), on doit assimiler l'indice maximum à  $n_g$  ou  $n_m$  et l'indice minimum à  $n_p$ . Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 25, à côté de données similaires obtenues par différents auteurs pour des szaïbelyites en provenance d'autres occurrences. Comme on pouvait s'y attendre, on constate une tendance à l'augmentation des indices de réfraction, parallèlement à l'augmentation des teneurs en Fe et Mn; toutefois on ne dispose pas d'un nombre suffisant de données pour fixer les lois de variation. De même que Shabynin et Mytushina (1964), nous nous trouvons donc dans l'impossibilité d'établir une courbe de variation reliant teneur en fer et indices de réfraction.

En remarque générale, notons que dans toutes les situations dans lesquelles les trois indices de réfraction ont pu être mesurés (Palache *et al.*, 1951; Varlakov, 1962), la valeur de  $n_m$  est très proche de celle de  $n_g$ , la différence étant quasi-constante (de -0,004). Compte tenu de ce fait, un indice de réfraction moyen  $\bar{n}$  peut être calculé comme  $\bar{n} = (2 n_g + n_p - 0,004)/3$  pour chaque échantillon du tableau 25. La relation proposée par Mandarino (1976) pour le calcul de  $\bar{n}$  des minéraux uniaxes, c'est-à-dire  $\bar{n} = (2 n_p + n_g)/3$ , n'offre donc pas du tout une bonne approximation dans le cas de la szaïbelyite (biaxe avec 2V assez petit, de l'ordre de 25-28°: Palache *et al.*, 1951; Shabynin, Mytushina, 1964). Les valeurs obtenues pour  $\bar{n}$ , en partant des données du tableau 25, s'étalent de 1,623 à 1,628 pour les szaïbelyites de Baita Bihor, de 1,625 à 1,626 pour les szaïbelyites de Pietroasa et de 1,629 à 1,632 pour les szaïbelyites de Cacova Ierii. Les valeurs de  $\bar{n}$  utilisées pour les calculs des énergies de réfraction physiques ( $K_p$ ) du tableau 24, présentées en bas de ce dernier, ont été obtenues en faisant la moyenne des indices mesurés. Notons enfin que les indices moyens de réfraction calculés à partir de la relation de Gladstone-Dale (Mandarino, 1979) et en utilisant les trois densités mesurées sont:  $\bar{n} = 1,619$  pour l'échantillon 1406 de Baita Bihor,  $\bar{n} = 1,631$  pour l'échantillon 1865 de Pietroasa et  $\bar{n} = 1,641$  pour l'échantillon 1302 de Cacova Ierii, en accord parfait avec les indices obtenus en partant des densités calculées (tableau 24).

**Table 25. Refraction indices versus Mn and Fe content in szaibelyites from various occurrences**

| Crt. no. | Sample location          | Refraction index |                |                | Mn <sup>(1)</sup> | Fe <sup>(2)</sup> | Reference                                     |
|----------|--------------------------|------------------|----------------|----------------|-------------------|-------------------|---|
|          |                          | n <sub>g</sub>   | n <sub>m</sub> | n <sub>p</sub> |                   |                   |   |
| 1        | Douglas Lake (Canada)    | -                | 1.649          | 1.575          | 1.33              | 1.56              | Schaller (1942)                               |
| 2        | (unlocated) end-member   | 1.650            | 1.646          | 1.575          | -                 | -                 | Palache <i>et al.</i> (1951)                  |
| 3        | Eastern Siberia (Russia) | 1.667            | -              | 1.586          | 0.10              | 7.89              | Shabynin (1955)                               |
| 4        | Kuantien (China)         | 1.656            | -              | 1.575          | -                 | 0.47              | Hang (1957)                                   |
| 5        | Fengchen (China)         | 1.658            | -              | 1.578          | -                 | -                 | Lee (1958)                                    |
| 6        | Bakal (Russia)           | 1.647            | -              | 1.575          | 0.11              | 0.14              | Varlakov (1962)                               |
| 7        | Inder Lake (Russia)      | 1.646            | 1.642          | 1.575          | 0.00              | -                 | Varlakov (1962)                               |
| 8        | North-western China      | 1.658            | 1.643          | 1.576          | -                 | -                 | Peng <i>et al.</i> (1963)                     |
| 9        | unlocated (Russia)       | 1.658            | -              | 1.581          | -                 | 3.09              | Shabynin, Mytushina                           |
| 10       | unlocated (Russia)       | 1.669            | -              | 1.589          | 0.19              | 8.43              | Shabynin, Mytushina                           |
| 11       | unlocated (Russia)       | 1.658            | -              | 1.582          | 0.17              | 3.11              | Shabynin, Mytushina                           |
| 12       | unlocated (Russia)       | 1.659            | -              | 1.578          | 0.18              | 3.21              | Shabynin, Mytushina                           |
| 13       | unlocated (Russia)       | 1.656            | -              | 1.576          | -                 | 1.38              | Shabynin, Mytushina                           |
| 14       | unlocated (Russia)       | 1.654            | -              | 1.578          | -                 | 1.79              | Shabynin, Mytushina                           |
| 15       | unlocated (Russia)       | 1.657            | -              | 1.579          | -                 | 1.47              | Shabynin, Mytushina                           |
| 16       | unlocated (Russia)       | 1.667            | -              | 1.586          | 0.10              | 7.89              | Shabynin, Mytushina                           |
| 17       | unlocated (Russia)       | 1.659            | -              | 1.580          | 0.63              | 2.06              | Shabynin, Mytushina                           |
| 18       | unlocated (Russia)       | 1.659            | -              | 1.580          | 0.79              | 1.99              | Shabynin, Mytushina                           |
| 19       | unlocated (Russia)       | 1.623            | -              | 1.559          | -                 | -                 | Grigoriev <i>et al.</i> (1966) <sup>(3)</sup> |
| 20       | unlocated (Russia)       | 1.629            | -              | 1.562          | 0.07              | 4.19              | Grigoriev <i>et al.</i> (1966) <sup>(3)</sup> |
| 21       | Siberia (Russia)         | 1.629            | -              | 1.564          | 0.07              | 4.17              | Brovkin, Nekrasov (1966)                      |
| 22       | synthetic                | 1.693            | -              | 1.623          | 50.00             | -                 | Brovkin, Nekrasov (1966)                      |
| 23       | Yakutia (Russia)         | 1.640            | -              | 1.578          | 0.45              | 40.36             | Melnik <i>et al.</i> (1984) <sup>(4)</sup>    |
| 24       | Baita Bihor (Romania)    | 1.649            | -              | 1.575          | 0.70              | 0.30              | present work (sample 1055)                    |
| 25       | Baita Bihor (Romania)    | 1.655            | -              | 1.578          | 0.45              | 1.00              | present work (sample 1797)                    |
| 26       | Pietroasa (Romania)      | 1.650            | -              | 1.575          | 0.45              | 0.00              | present work (sample 179)                     |
| 27       | Pietroasa (Romania)      | 1.652            | -              | 1.575          | 0.45              | 0.45              | present work (sample 787)                     |
| 28       | Ocna de Fier (Romania)   | 1.655            | -              | 1.579          | 0.45              | 0.95              | present work (sample 1168)                    |
| 29       | Cacova Ierii (Romania)   | 1.660            | -              | 1.580          | 0.20              | 2.75              | present work (sample 1302)                    |
| 30       | Cacova Ierii (Romania)   | 1.656            | -              | 1.580          | 0.20              | 2.20              | present work (sample 1821)                    |
| 31       | Masca-Baisoara (Romania) | 1.657            | -              | 1.582          | 0.20              | 1.35              | present work (sample 1826)                    |
| 32       | Masca-Baisoara (Romania) | 1.665            | -              | 1.587          | 2.05              | 2.60              | present work (sample 1836)                    |

(1) - expressed as mole % sussexite.

(2) - expressed as mole % Fe<sub>2</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>OH)(OH). Only Fe<sup>2+</sup> was used in the calculations.

(3) - referred as "hydroxyl-szaibelyites".

(4) - referred as "ferroszaibelyite".

Les valeurs obtenues sont, de plus, comparables avec les valeurs mesurées qu'on a mentionnées. Ces valeurs sont assez voisines des valeurs des indices moyens de réfraction mesurés

en lumière blanche pour les szaïbelyites de Pietroasa (Marincea, 1992) et de Cacova Ierii (Marincea et Cristea, 1995):  $n = 1,65$ .

Si on compare les énergies physiques de réfraction spécifique ( $K_p$ ) aux énergies chimiques correspondantes ( $K_c$ ), déduites des analyses données dans les tableaux 26 et 27, en faisant les moyennes des constantes de Gladstone-Dale données par Mandarino (1976), sauf la constante corrigée  $k = 0,235$  pour  $B_2O_3$ , on obtient des indices de compatibilité  $I = 1 - (K_p/K_c)$  compris, en module et à une seule exception, entre 0,0011 et 0,0240 (tableau 24). Ceux-ci se placent en majorité dans la catégorie "excellent" de l'échelle proposée par Mandarino (1979): 36 sur 40 déterminations satisfont ce type de compatibilité ( $0 < |I| < 0,020$ ) contre 3 concordances qualifiées de bonnes ( $0,020 < |I| < 0,039$ ) et une seule passable ( $0,040 < |I| < 0,059$ ).

#### 4.5.7. Luminescence U.V. et cathodoluminescence

Généralement, les cristaux de szaïbelyite ne sont pas fluorescents aux U.V., au moins pour la longueur d'onde "courte"  $\lambda = 256$  nm, qu'on a toujours essayée. Une très faible réponse aux U.V. de grande longueur d'onde ( $\lambda = 366$  nm) a été observée pour quelques échantillons en provenance de Baita Bihor et Pietroasa (Dealul Gruilui). Ceux-ci montrent une fluorescence blanc-jaunâtre, remarquée sur certaines szaïbelyites par Robbins (1983). Au contraire, les szaïbelyites plus ferrugineuses de Masca-Baisoara, Cacova Ierii et Ocna de Fier restent toujours insensibles aux U.V., phénomène en corrélation avec la très faible capacité d'activateur du fer.

En ce qui concerne la cathodoluminescence, les szaïbelyites analysées montrent un comportement directement lié à leur composition chimique, et en particulier aux teneurs en Fe et Mn. Cette relation est particulièrement claire si l'on entreprend une étude comparative. En effet, les szaïbelyites de composition proche de la composition stoechiométrique, en provenance de Baita Bihor et Pietroasa, montrent une cathodoluminescence assez forte, de couleur orange foncée - rougeâtre. L'intensité de la cathodoluminescence diminue rapidement quand les teneurs en Fe augmentent et devient presque nulle pour les szaïbelyites ferrugineuses de Cacova Ierii et Ocna de Fier. Il en résulte que, dans la szaïbelyite, la présence du fer joue un rôle d'inhibiteur pour la cathodoluminescence, de même que dans l'apatite (Mariano et Ring, 1975; Roeder *et al.*, 1987), dans les carbonates (Long et Agrell, 1965; Sommer, 1972), ou dans les feldspaths (Mariano *et al.*, 1973). Une situation particulière a été observée pour les szaïbelyites en provenance de Masca-Baisoara, où les assez fortes teneurs en fer n'ont pas diminué la cathodoluminescence, mais ont changé sa couleur en une teinte orange-jaunâtre. Une explication de cette particularité peut être trouvée dans la présence plus abondante de Mn dans ces échantillons, corrélée avec son rôle

d'activateur de la cathodoluminescence, constatée par exemple pour les carbonates (Long et Agrell, 1965; Sommer, 1972; Pierson, 1981; Fairchild, 1983) ou les apatites (Mariano et Ring, 1975). Enfin, un point important à noter est que l'absence de quantités détectables de terres rares dans les szaïbelyites étudiées réduit les possibilités d'effets inhibiteurs ou activateurs couplés, induits par la présence de ce type d'éléments (Roeder *et al.*, 1987).

#### 4.5.8. Composition chimique

##### 4.5.8.1. Analyse par voie humide

Une première analyse chimique par voie humide de la szaïbelyite de Baita Bihor a été présentée par Peters (1863), auteur de la première description du minéral. Cette analyse a permis une estimation correcte des proportions des principaux oxydes constituants, même si l'élimination de certaines impuretés minérales a été nécessaire (Palache *et al.*, 1951). Par ailleurs, depuis cette première analyse, les szaïbelyites d'un certain nombre de localités nouvelles de la province banatitique ont également été analysées par voie humide. Des analyses ont été rapportées pour la szaïbelyite de Dealul Gruiului (Marincea, 1992) et pour celle de Cacova Ierii (Marincea et Cristea, 1995). Les résultats de ces dernières analyses, dans leur forme brute, sont repris dans le tableau 26 (échantillons 1302 et 1466) et mettent parfaitement en évidence le fait que, dans tous les cas, des traces de silicates résistent aux tentatives de séparation. Des analyses supplémentaires ont été effectuées pour des échantillons de szaïbelyite en provenance de Cacova Ierii, Baita Bihor et Pietroasa. Après une séparation sous la loupe binoculaire, les échantillons ont été broyés à une taille d'environ 100  $\mu\text{m}$ . Les impuretés de magnétite et ludwigite ont été éliminées en grande partie par séparation magnétique. Une attaque par l'acide chlorhydrique concentré, pendant 24 heures, a été faite pour assurer la dissolution complète des carbonates, de la brucite et des traces de ludwigite et magnétite, ensuite de quoi les poudres obtenues ont été analysées en utilisant des techniques standard d'analyse par voie humide (chapitre 3.7). Généralement, après lavage à l'eau pour éliminer les chlorures, la seule phase détectée par diffractométrie X est la szaïbelyite, mais les résultats des analyses chimiques, rassemblés dans le tableau 26, prouvent également la présence de traces de silicates.

Toutes les analyses du tableau 26 ayant montré la présence de teneurs non négligeables en silice, il était alors nécessaire de préciser la nature des silicates présents dans le mélange mécanique. Compte tenu que tous les échantillons ont d'abord été séparés sous la loupe binoculaire puis attaqués par HCl, le silicate le plus probable est une serpentine, qui est également fibreuse, peut former des croissances épitaxiales avec la szaïbelyite (*vide supra*, chapitre 4.5.4) et, de plus, résiste à l'attaque

chimique utilisée. Les compositions du borate ont donc été recalculées d'après les analyses globales, après élimination de la silice contenue dans une serpentine stoechiométrique. Si l'on attribue la totalité de  $\text{SiO}_2$  à la serpentine, il en résulte la mobilisation d'une quantité de  $\text{MgO}$  de 1,0060 fois plus grande, ainsi que l'obligation de "dégager" une proportion d'eau correspondant à 0,2997 % de la quantité de silice. Notons enfin qu'il est certain qu'une partie au moins de la faible teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (jusqu'à 0,67 %) observée dans les compositions dérivées des szaïbelyites provient d'impuretés, notamment de serpentines ou de chlorites impossibles à séparer de la szaïbelyite. La teneur réelle en aluminium de la szaïbelyite est donc très faible, sinon nulle, en très bon accord avec les données de la littérature. Remarquons également que l'«alumoferroascharite» décrite par Serdyuchenko (1956), dont la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'élève à 6,47 %, est en réalité un mélange d'hydrotalcite et de szaïbelyite (Shabynin et Mytushina, 1964), ce qui donne une idée des teneurs réelles en alumine des szaïbelyites.

Le calcul des formules structurales des szaïbelyites (tableau 26, en bas) a été effectué sur la base de 2 atomes de bore, correspondant à deux radicaux  $(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})^{3-}$ , dans la formule unitaire. Cette méthode de calcul a été choisie pour faciliter les comparaisons avec les résultats des analyses à la microsonde électronique (*vide infra*) et pour permettre le calcul rapide des masses molaires.

D'après les données du bas du tableau 26, les nombres de cations calculés sur la base de 2 atomes de bore dans la maille conduisent à une différence de - 0,027 à + 0,168 charges positives par rapport à la charge idéale de 12. Cet écart, comparé aux résultats obtenus par Palache *et al.* (1951), Shabynin (1955), Shabynin et Mytushina (1964), Pertsev (1971), Melnik *et al.* (1984) ou Lisitsin *et al.* (1985 a) est acceptable. Si l'on établit les nombres de cations sur la base de 6 (O,OH), le nombre d'atomes de bore dans la maille serait de 1,972 jusqu'à 2,005 a.p.f.u.. Les analyses recalculées paraissent donc valables.

Si l'on admet que les cations  $\text{H}^+$  sont toujours compris dans des groupes OH, certaines analyses font apparaître un léger excès d'oxydrite par rapport à la formule théorique  $\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ , ainsi qu'une légère oxydation du fer. A propos du premier point, on doit mentionner que la mesure de la teneur en eau par perte au feu, faite pour certains échantillons, est sujette à un certain nombre d'erreurs dont l'influence sur les valeurs obtenues a été précisée par Maxwell (1968). Quant aux dosages d'eau effectués par la méthode de Penfield, elles sont plus précises. De toute façon, on peut noter une assez bonne correspondance avec les résultats de l'analyse thermopondérale en ce qui concerne la déshydratation (*vide infra*, chapitre 4.5.10). Il est intéressant de noter que la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  et Al dans le réseau du minéral suppose des substitutions de type  $2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}) + \square \leftrightarrow 3 \text{Mg}^{2+}$ , où  $\square$  représente une vacance structurale.

Table 26. Wet-chemical analyses of selected samples of szaibelyite from Baita Bihor, Pietroasa and Cacova Ierii

| Sample                         | 1043  | 1394  | 1406   | 1659  | 1672  | 1797   | 1839   | 1848  | 1886  |
|--------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB    | BB    | BB     | BB    | BB    | BB     | BB     | BB    | BB    |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.43  | 4.27  | 1.03   | 1.03  | 3.00  | 1.64   | 0.24   | 0.44  | 2.75  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 40.78 | 37.18 | 40.37  | 39.84 | 37.48 | 38.97  | 40.93  | 39.88 | 38.17 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.17  | 0.17  | 0.22   | 0.17  | 0.29  | 0.45   | 0.00   | 0.46  | 0.00  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.11  | 0.16  | 0.19   | 0.03  | 0.12  | 0.13   | 0.37   | 0.15  | 0.13  |
| FeO                            | 0.13  | 0.00  | 0.14   | 0.59  | 0.44  | 0.23   | 0.82   | 0.35  | 0.00  |
| MgO                            | 46.12 | 46.38 | 46.73  | 46.26 | 45.48 | 47.37  | 46.43  | 46.05 | 46.89 |
| MnO                            | 0.51  | 0.39  | 0.59   | 0.41  | 0.38  | 0.72   | 0.69   | 0.32  | 0.65  |
| CaO                            | 0.16  | 0.07  | 0.09   | 0.04  | 0.05  | 0.08   | 0.00   | 0.00  | 0.00  |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 10.89 | 11.02 | 10.80  | 10.66 | 10.60 | 10.60  | 10.66  | 10.53 | 10.71 |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | 0.31  | 0.00  | 0.00   | 0.31  | 1.32  | 0.00   | 0.00   | 0.86  | 0.11  |
| Total                          | 99.61 | 99.64 | 100.16 | 99.34 | 99.16 | 100.18 | 100.14 | 99.04 | 99.41 |

## Proposed normative composition (weight percent)

|                               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| serpentine                    | 0.99  | 9.83  | 2.38  | 2.38  | 6.92  | 3.78  | 0.55  | 1.01  | 6.34  |
| szaibelyite                   | 98.31 | 89.81 | 97.78 | 96.65 | 90.92 | 96.40 | 99.59 | 97.17 | 92.96 |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | 0.31  | 0.00  | 0.00  | 0.31  | 1.32  | 0.00  | 0.00  | 0.86  | 0.11  |

## Deduced szaibelyite composition (wt. % oxides recalculated at 100 %)

|                                |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 41.481 | 41.393 | 41.287 | 41.221 | 41.223 | 40.424 | 41.099 | 41.042 | 41.058 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.173  | 0.194  | 0.225  | 0.176  | 0.319  | 0.467  | 0.000  | 0.473  | 0.000  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.112  | 0.182  | 0.194  | 0.031  | 0.132  | 0.132  | 0.374  | 0.154  | 0.138  |
| FeO                            | 0.132  | 0.000  | 0.143  | 0.610  | 0.484  | 0.240  | 0.823  | 0.360  | 0.000  |
| MgO                            | 46.475 | 46.880 | 46.728 | 46.788 | 46.700 | 47.423 | 46.379 | 46.939 | 47.461 |
| MnO                            | 0.519  | 0.436  | 0.603  | 0.424  | 0.418  | 0.743  | 0.688  | 0.329  | 0.700  |
| CaO                            | 0.163  | 0.073  | 0.092  | 0.041  | 0.055  | 0.084  | 0.000  | 0.000  | 0.000  |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 10.945 | 10.842 | 10.728 | 10.709 | 10.669 | 10.487 | 10.637 | 10.703 | 10.643 |

## Number of ions on the basis of 2 boron atoms

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| B <sup>3+</sup>  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  |
| Al <sup>3+</sup> | 0.006  | 0.006  | 0.007  | 0.006  | 0.011  | 0.016  | 0.000  | 0.016  | 0.000  |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.002  | 0.004  | 0.004  | 0.001  | 0.003  | 0.003  | 0.008  | 0.003  | 0.003  |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.003  | 0.000  | 0.003  | 0.014  | 0.011  | 0.006  | 0.019  | 0.009  | 0.000  |
| Mg               | 1.935  | 1.956  | 1.955  | 1.961  | 1.956  | 2.026  | 1.949  | 1.975  | 1.997  |
| Mn               | 0.012  | 0.010  | 0.014  | 0.010  | 0.010  | 0.018  | 0.016  | 0.008  | 0.017  |
| Ca               | 0.005  | 0.002  | 0.003  | 0.001  | 0.002  | 0.003  | 0.000  | 0.000  | 0.000  |
| H <sup>+</sup>   | 2.039  | 2.024  | 2.008  | 2.007  | 2.000  | 2.005  | 2.000  | 2.016  | 2.003  |
| Σ cations        | 6.002  | 6.002  | 5.995  | 6.000  | 5.993  | 6.077  | 5.992  | 6.027  | 6.020  |
| charge           | 11.973 | 11.990 | 11.991 | 12.000 | 12.000 | 12.168 | 11.992 | 12.057 | 12.040 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 98.98 | 99.40 | 98.99 | 98.75 | 98.83 | 98.68 | 98.23 | 99.15 | 99.16 |
| sussexite          | 0.61  | 0.50  | 0.71  | 0.50  | 0.51  | 0.88  | 0.81  | 0.40  | 0.84  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 0.15  | 0.00  | 0.15  | 0.70  | 0.56  | 0.29  | 0.96  | 0.45  | 0.00  |
| sibirskite         | 0.26  | 0.10  | 0.15  | 0.05  | 0.10  | 0.15  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |

Table 26. (continued)

| Sample                         | 1937  | 179   | 180   | 1026  | 1865  | 1877  | 1302  | 1466   | 1821   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB    | P     | P     | P     | P     | P     | CI    | CI     | CI     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.32  | 2.63  | 3.21  | 3.88  | 0.00  | 2.84  | 0.34  | 1.79   | 0.76   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 40.58 | 38.51 | 37.62 | 36.93 | 41.22 | 37.97 | 40.40 | 38.69  | 39.75  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.08  | 0.62  | 0.35  | 0.54  | 0.16  | 0.13  | 0.16  | 0.19   | 0.22   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.25  | 0.32  | 0.14  | 0.24  | 0.00  | 0.16  | 0.08  | 0.12   | 0.19   |
| FeO                            | 0.88  | 0.00  | 0.05  | 0.50  | 0.67  | 0.70  | 1.86  | 2.60   | 2.90   |
| MgO                            | 46.25 | 46.72 | 46.74 | 45.67 | 46.70 | 45.99 | 46.25 | 45.60  | 44.95  |
| MnO                            | 0.53  | 0.33  | 0.32  | 0.68  | 0.55  | 0.48  | 0.21  | 0.21   | 0.25   |
| CaO                            | 0.03  | 0.05  | 0.13  | 0.08  | 0.00  | 0.06  | 0.11  | 0.12   | 0.09   |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 10.74 | 10.73 | 10.83 | 10.70 | 10.68 | 10.73 | 10.53 | 10.67  | 10.46  |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | 0.00  | 0.07  | 0.03  | 0.34  | 0.00  | 0.88  | 0.00  | 0.02   | 0.50   |
| Total                          | 99.66 | 99.98 | 99.42 | 99.56 | 99.98 | 99.94 | 99.94 | 100.01 | 100.07 |

## Proposed normative composition (weight percent)

|                               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| serpentine                    | 0.74  | 6.07  | 7.40  | 8.94  | 0.00  | 6.55  | 0.78  | 4.13  | 1.75  |
| szaibelyite                   | 98.92 | 93.84 | 91.99 | 90.28 | 99.98 | 92.51 | 99.16 | 95.86 | 97.82 |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> | 0.00  | 0.07  | 0.03  | 0.34  | 0.00  | 0.88  | 0.00  | 0.02  | 0.50  |

## Deduced szaibelyite composition (wt. % oxides recalculated at 100 %)

|                                |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 41.028 | 41.043 | 40.989 | 40.905 | 41.231 | 41.040 | 40.749 | 40.356 | 40.634 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.076  | 0.661  | 0.377  | 0.599  | 0.155  | 0.142  | 0.160  | 0.200  | 0.225  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.254  | 0.336  | 0.153  | 0.269  | 0.000  | 0.168  | 0.080  | 0.130  | 0.195  |
| FeO                            | 0.890  | 0.000  | 0.059  | 0.550  | 0.666  | 0.761  | 1.871  | 2.710  | 2.962  |
| MgO                            | 46.434 | 46.967 | 47.169 | 46.264 | 46.714 | 46.626 | 46.303 | 45.685 | 45.175 |
| MnO                            | 0.534  | 0.348  | 0.354  | 0.758  | 0.555  | 0.516  | 0.210  | 0.220  | 0.256  |
| CaO                            | 0.025  | 0.048  | 0.142  | 0.086  | 0.000  | 0.065  | 0.110  | 0.130  | 0.090  |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 10.759 | 10.597 | 10.757 | 10.569 | 10.679 | 10.682 | 10.517 | 10.569 | 10.463 |

## Number of ions on the basis of 2 boron atoms

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| B <sup>3+</sup>  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  | 2.000  |
| Al <sup>3+</sup> | 0.003  | 0.022  | 0.013  | 0.020  | 0.005  | 0.005  | 0.005  | 0.007  | 0.008  |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.005  | 0.007  | 0.003  | 0.006  | 0.000  | 0.004  | 0.002  | 0.003  | 0.004  |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.021  | 0.000  | 0.001  | 0.013  | 0.016  | 0.018  | 0.044  | 0.065  | 0.071  |
| Mg               | 1.955  | 1.977  | 1.988  | 1.954  | 1.957  | 1.962  | 1.963  | 1.955  | 1.920  |
| Mn               | 0.013  | 0.008  | 0.008  | 0.018  | 0.013  | 0.012  | 0.005  | 0.005  | 0.006  |
| Ca               | 0.001  | 0.001  | 0.004  | 0.003  | 0.000  | 0.002  | 0.003  | 0.004  | 0.003  |
| H <sup>+</sup>   | 2.027  | 1.996  | 2.028  | 1.997  | 2.002  | 2.012  | 1.995  | 2.024  | 1.990  |
| Σ cations        | 6.025  | 6.011  | 6.045  | 6.011  | 5.993  | 6.015  | 6.017  | 6.063  | 6.002  |
| charge           | 12.031 | 12.055 | 12.078 | 12.051 | 11.989 | 12.026 | 12.046 | 12.112 | 12.026 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 98.24 | 99.55 | 99.35 | 98.29 | 98.54 | 98.40 | 97.42 | 96.35 | 96.00 |
| sussexite          | 0.65  | 0.40  | 0.40  | 0.91  | 0.65  | 0.60  | 0.25  | 0.25  | 0.30  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 1.06  | 0.00  | 0.05  | 0.65  | 0.81  | 0.90  | 2.18  | 3.20  | 3.55  |
| sibirskite         | 0.05  | 0.05  | 0.20  | 0.15  | 0.00  | 0.10  | 0.15  | 0.20  | 0.15  |

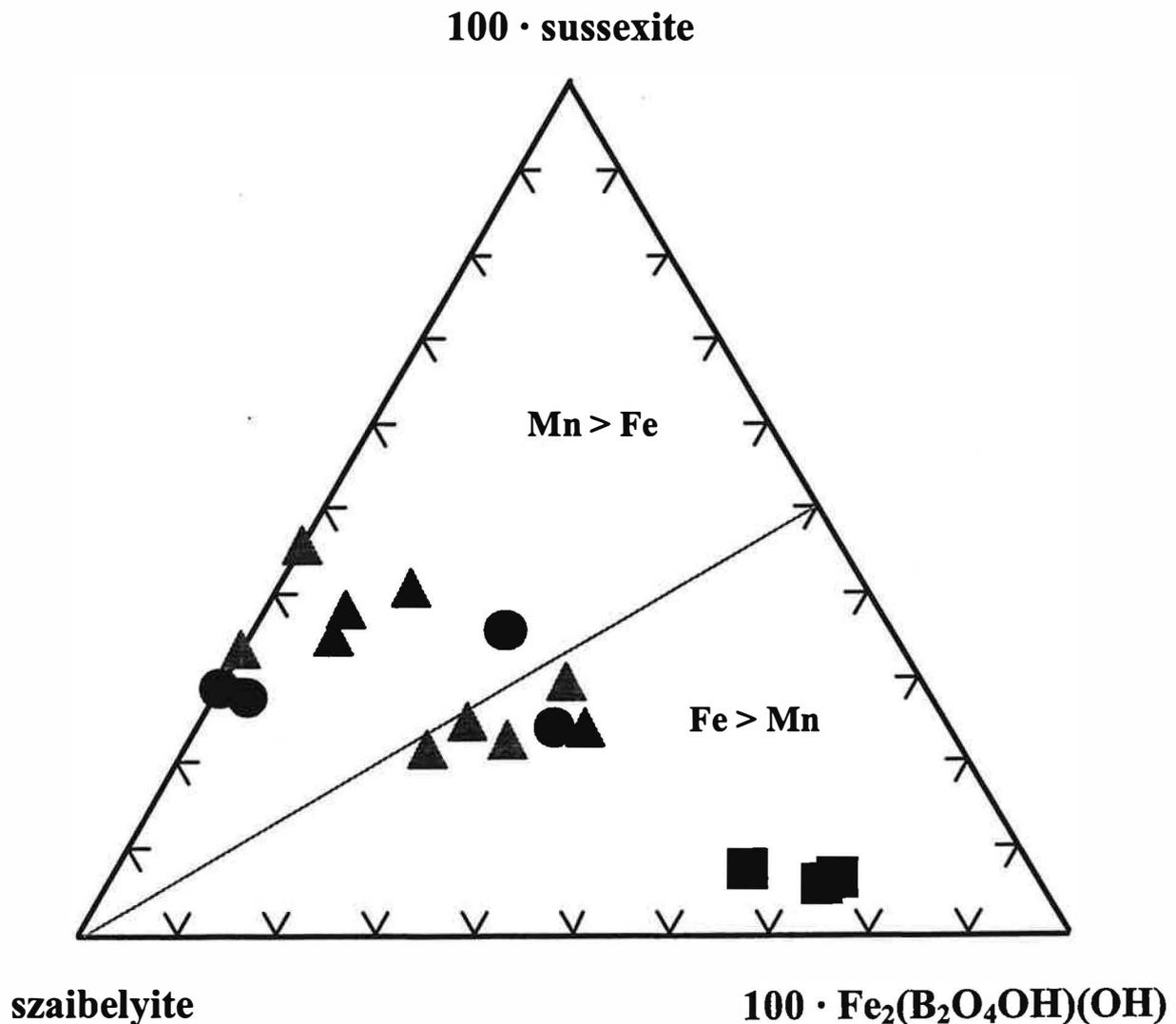
(1) - BB = Baita Bihor; P = Pietroasa; CI = Cacova Ierii.

Compte tenu que la plupart des analyses du tableau 26 montrent un excédent d'hydrogène par rapport à la valeur théorique de 2 a.p.f.u., destinée à compenser les deux  $O^{2-}$  des groupes hydroxyle, il est possible d'envisager la présence en faible quantité d'hydrogène dans les sites hexacoordonnés de la structure du minéral. Les substitutions destinées à compenser les charges deviennent dans cette hypothèse:  $(Fe^{3+}, Al) \leftrightarrow Mg^{2+} + H^+$ , ce qui est plus plausible que les substitutions  $B^{3+} \leftrightarrow 3 H^+$  proposées par Grigoriev *et al.* (1966).

La présence du calcium dans les szaïbelyites analysées, même en quantité mineure, pose le problème de l'isomorphisme dans une série hypothétique szaïbelyite - sibirskite. En fait, la structure de la sibirskite,  $Ca_2(B_2O_4OH)(OH)$  (Povarennykh, 1972) ou  $CaHBO_3$  (Vasilikova, 1962; Fleischer et Mandarino, 1995), n'a pas encore été établie, donc la possibilité d'existence d'une telle série reste encore purement théorique. De plus, dans les analyses de szaïbelyite publiées par Palache *et al.* (1951), Shabynin (1955), Shabynin et Mytushina (1964), Pertsev (1971) ou Lisitsin *et al.* (1985 a), les teneurs en CaO, dans la mesure où on les a mesurés et exclu leur origine à différentes impuretés, ne dépassent jamais 1,50 %, suggérant une lacune de miscibilité importante entre les deux borates, même si on leur suppose l'isostructuralité. Compte tenu de l'imprécision relative des analyses chimiques par voie humide (*vide supra*), on doit également considérer la possibilité que le calcium dosé se trouve en réalité dans un autre minéral, présent en mélange mécanique. Cette hypothèse n'est pas à prendre en considération si on accepte que, sauf la dolomite et la calcite, les autres minéraux présents en association avec la szaïbelyite ne sont pas connus comme acceptant des substitutions de Ca pour Mg. Mais les deux carbonates ont été éliminés par attaque acide avant l'analyse. Enfin, une autre possibilité, celle d'une erreur analytique, a été écartée après une analyse qualitative par spectrographie d'arc de quelques poudres soumises à l'analyse chimique. Ce type d'analyse a mis en évidence le calcium, mais également des traces faibles mais indubitables de Ba et Sr. Si on accepte la diadochie  $Ca \leftrightarrow Sr$ , Ba comme responsable de la présence de ces traces dans un minéral (Goldschmidt, 1958), il résulte que le calcium doit nécessairement se trouver dans la szaïbelyite analysée. La conclusion logique est qu'il doit y avoir un isomorphisme limité dans une série szaïbelyite - sibirskite (ou un polytype de cette-ci), au moins à la concurrence de 2,5 % Ca dans les positions de coordination octaédrique, comme Lisitsin *et al.* (1985 a) l'ont montré. Les szaïbelyites analysées par nous sont, dans leur totalité, plus pauvres en calcium que la szaïbelyite qui a donné cette limite maximale. Les teneurs en "sibirskite" qu'on peut en déduire ne dépassent jamais 0,26 moles %, soit 0,163 % de CaO dans la composition de départ.

Un problème équivalent est posé par l'isomorphisme dans une hypothétique série szaïbelyite -  $Fe^{2+}_2(B_2O_4OH)(OH)$ , qui doit exister dans la mesure où la littérature (voir par exemple Melnik *et*

al., 1984) abonde en descriptions de szaibelyites ferrifères. Ce problème est d'autant plus actuel que les szaibelyites de Cacova Ierii, dont les analyses sont données dans le tableau 26, sont particulièrement riches en fer. Les analyses reportées dans ce tableau indiquent des teneurs mineures en fer trivalent, élément qui, compte tenu des restrictions imposées par la structure, doit être absent ou peu abondant dans la szaibelyite (Povarennykh, 1972). Le fractionnement  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  est nettement en faveur du premier, ce qui est respecté même dans l'«alumoferroascharite» de Serdyuchenko (1956), qui contient 8,79 % de FeO pour 4,30 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figure 40. Ternary diagram showing the chemical differences between szaibelyite from Baita Bihor (triangles), Cacova Ierii (squares) and Pietroasa (circles), as given by the wet-chemical analysis.**

Notons également que la richesse en fer de la szaïbelyite de Cacova Ierii, remarquée d'ailleurs par Marincea et Cristea (1995), n'est pas exceptionnelle, car dans une szaïbelyite d'une kimberlite de Yakoutie (Russie) Melnik *et al.* (1984) ont dosé 28,74 % de FeO en poids, alors que l'homologue ferreux de la szaïbelyite a été synthétisé (Pertsev, 1971). En tout cas, les teneurs en FeO des szaïbelyites dont les analyses sont données dans le tableau 26 sont bien inférieures. Les teneurs en  $\text{Fe}^{2+}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  correspondantes, extrêmement limitées à Baita Bihor (de 0 à 0,96 moles %) et Pietroasa (de 0 à 0,90 moles %), sont, par contre, assez élevées dans les szaïbelyites de Cacova Ierii (de 2,18 à 3,55 moles %), ce qui est en très bon accord avec le caractère plus ferreux des kotoïtes qu'elles altèrent. Quant aux teneurs en sussexite qu'on peut en déduire en partant des teneurs en MnO, celles-ci, tout en variant d'une manière aléatoire, sont encore plus petites, oscillant entre 0,40 et 0,88 moles % à Baita Bihor, entre 0,40 et 0,91 moles % à Pietroasa et entre 0,25 et 0,30 moles % à Cacova Ierii. Les limites de variation sont assez serrées, manifestant une certaine homogénéité des teneurs en MnO.

Pour faciliter la comparaison, les analyses du tableau 26 sont reportées dans le diagramme triangulaire szaïbelyite - 100 · sussexite - 100 ·  $\text{Fe}^{2+}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ , équivalent à celui proposé antérieurement (sections 4.1.7 et 4.3.9) pour la kotoïte et la suanite. Ce diagramme, représenté sur la figure 40, permet une distinction rapide entre les szaïbelyites de Cacova Ierii, plus ferreuses, et les szaïbelyites de Baita Bihor et Pietroasa, plus manganésifères. Notons également que les projections des analyses des szaïbelyites provenant de Baita Bihor se retrouvent dans le même champ que les projections équivalentes des szaïbelyites de Pietroasa, ce qui rend inopérant le critère de distinction sur la base des teneurs relatives en Mn et Fe appliqué pour la kotoïte et la suanite.

#### 4.5.8.2. Analyse à la microsonde électronique

Les analyses à la microsonde de quelques szaïbelyites en provenance d'Ocna de Fier, Cacova Ierii, Masca Baisoara, Pietroasa et Baita Bihor sont présentées dans le tableau 27. Dans les références des analyses, le nombre identifie l'échantillon et les lettres représentent sa localisation dans l'une ou l'autre des occurrences. Ce système de notation sera utilisé dans tous les tableaux d'analyses chimiques qui suivront. Les variations de composition à l'échelle d'un même échantillon étant généralement très réduites, les résultats sont fournis sous forme d'analyses moyennes, la faible valeur des écarts-types justifiant cette présentation. De toute façon, la taille réduite des cristaux, plus minces que le diamètre du faisceau électronique utilisé (5 à 10  $\mu\text{m}$ ), a exclu la possibilité de réaliser des analyses sur des monocristaux.

Table 27. Representative microprobe analyses of szaibelyite from Romania

| Sample                          | 1055 BB | 1394 BB | 1396 BB | 1397 BB | 1659 BB | 1662 BB | 1794 BB | 1795 BB |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| N <sup>(1)</sup>                | 7       | 9       | 7       | 12      | 6       | 6       | 11      | 9       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 41.530  | 42.390  | 42.077  | 42.008  | 42.427  | 41.166  | 42.113  | 41.365  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.022   | 0.034   | 0.000   | 0.068   | 0.245   | 0.303   | 0.022   | 0.044   |
| MgO                             | 46.891  | 46.377  | 46.647  | 46.102  | 45.980  | 46.883  | 46.668  | 47.008  |
| MnO                             | 0.580   | 0.328   | 0.468   | 0.442   | 0.489   | 0.541   | 0.317   | 0.482   |
| FeO <sup>(2)</sup>              | 0.260   | 0.345   | 0.265   | 0.824   | 0.329   | 0.365   | 0.295   | 0.401   |
| CaO                             | 0.090   | 0.051   | 0.019   | 0.054   | 0.063   | 0.051   | 0.046   | 0.044   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 10.305  | 9.503   | 9.761   | 9.729   | 9.417   | 10.682  | 9.777   | 10.473  |
| F                               | 0.036   | 0.014   | 0.011   | 0.039   | 0.059   | 0.062   | 0.042   | 0.039   |
| Total                           | 99.714  | 99.042  | 99.248  | 99.266  | 99.009  | 100.053 | 99.280  | 99.856  |

## Number of ions on the basis of 2 B and 4 O

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>   | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Al <sup>3+</sup>  | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.008 | 0.010 | 0.001 | 0.001 |
| Mg <sup>2+</sup>  | 1.950 | 1.889 | 1.915 | 1.895 | 1.872 | 1.966 | 1.914 | 1.963 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.014 | 0.008 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.013 | 0.008 | 0.012 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.006 | 0.008 | 0.006 | 0.019 | 0.008 | 0.009 | 0.007 | 0.009 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 |
| (OH) <sup>-</sup> | 1.943 | 1.816 | 1.856 | 1.856 | 1.805 | 2.005 | 1.859 | 1.970 |
| F <sup>-</sup>    | 0.003 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.003 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 98.84 | 99.06 | 99.07 | 98.34 | 98.89 | 98.80 | 99.18 | 98.90 |
| sussexite          | 0.71  | 0.42  | 0.57  | 0.55  | 0.61  | 0.65  | 0.41  | 0.60  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 0.30  | 0.42  | 0.31  | 1.01  | 0.45  | 0.45  | 0.36  | 0.45  |
| "sibirskite"       | 0.15  | 0.10  | 0.05  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.05  | 0.05  |

| Sample                          | 1797 BB | 1839 BB | 1850 BB | 1885 BB | 1886 BB | 2103 BB | 2141 BB | 2145 BB |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| N <sup>(1)</sup>                | 6       | 17      | 13      | 14      | 3       | 5       | 10      | 7       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 41.090  | 41.312  | 40.993  | 41.650  | 41.184  | 42.313  | 41.150  | 41.198  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.086   | 0.002   | 0.035   | 0.012   | 0.000   | 0.006   | 0.018   | 0.027   |
| MgO                             | 46.867  | 47.064  | 47.001  | 47.183  | 47.254  | 46.142  | 47.490  | 46.935  |
| MnO                             | 0.387   | 0.533   | 0.485   | 0.286   | 0.555   | 0.631   | 0.328   | 0.369   |
| FeO <sup>(2)</sup>              | 0.857   | 0.336   | 0.684   | 0.229   | 0.317   | 0.346   | 0.262   | 0.809   |
| CaO                             | 0.040   | 0.089   | 0.083   | 0.012   | 0.000   | 0.086   | 0.038   | 0.042   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 10.697  | 10.527  | 10.760  | 10.286  | 10.694  | 9.475   | 10.791  | 10.637  |
| F                               | 0.035   | 0.041   | 0.092   | 0.024   | 0.028   | 0.050   | 0.023   | 0.037   |
| Total                           | 100.059 | 99.904  | 100.133 | 99.682  | 100.032 | 99.049  | 100.100 | 100.054 |

## Number of ions on the basis of 2 B and 4 O

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>   | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Al <sup>3+</sup>  | 0.003 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |
| Mg <sup>2+</sup>  | 1.971 | 1.967 | 1.980 | 1.957 | 1.983 | 1.884 | 1.993 | 1.970 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.009 | 0.013 | 0.012 | 0.007 | 0.013 | 0.014 | 0.008 | 0.009 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.020 | 0.008 | 0.016 | 0.005 | 0.007 | 0.008 | 0.006 | 0.019 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.001 | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 0.001 |
| (OH) <sup>-</sup> | 2.008 | 1.978 | 2.017 | 1.938 | 2.004 | 1.813 | 2.017 | 1.998 |
| F <sup>-</sup>    | 0.003 | 0.004 | 0.008 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.002 | 0.003 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 98.50 | 98.80 | 98.45 | 99.34 | 99.00 | 98.69 | 99.25 | 98.55 |
| sussexite          | 0.45  | 0.65  | 0.60  | 0.36  | 0.65  | 0.73  | 0.40  | 0.45  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 1.00  | 0.40  | 0.80  | 0.25  | 0.35  | 0.42  | 0.30  | 0.95  |
| "sibirskite"       | 0.05  | 0.15  | 0.15  | 0.05  | 0.00  | 0.16  | 0.05  | 0.05  |

Table 27. (continued)

| Sample                          | 2182 BB | 2183 BB | 2185 BB | 2191 BB | 2226 BB | 134 P  | 181 P   | 787 P   |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|
| N <sup>(1)</sup>                | 4       | 6       | 6       | 4       | 4       | 7      | 4       | 10      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 40.839  | 42.154  | 41.859  | 41.550  | 41.342  | 41.226 | 41.155  | 41.215  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.056   | 0.044   | 0.024   | 0.032   | 0.031   | 0.089  | 0.070   | 0.134   |
| MgO                             | 46.778  | 47.735  | 47.251  | 47.482  | 47.67   | 46.846 | 47.170  | 47.147  |
| MnO                             | 0.363   | 0.524   | 0.458   | 0.076   | 0.064   | 0.359  | 0.342   | 0.368   |
| FeO <sup>(2)</sup>              | 0.775   | 0.291   | 0.295   | 0.516   | 0.373   | 0.424  | 0.450   | 0.381   |
| CaO                             | 0.043   | 0.148   | 0.020   | 0.076   | 0.064   | 0.376  | 0.100   | 0.060   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 10.561  | 10.624  | 10.469  | 10.598  | 10.727  | 10.584 | 10.679  | 10.652  |
| F                               | 0.230   | 0.150   | 0.097   | 0.138   | 0.089   | 0.069  | 0.087   | 0.064   |
| Total                           | 99.645  | 101.670 | 100.473 | 100.468 | 100.360 | 99.973 | 100.053 | 100.021 |

## Number of ions on the basis of 2 B and 4 O

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>   | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Al <sup>3+</sup>  | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.004 |
| Mg <sup>2+</sup>  | 1.979 | 1.956 | 1.950 | 1.974 | 1.992 | 1.963 | 1.980 | 1.976 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.009 | 0.012 | 0.011 | 0.002 | 0.002 | 0.009 | 0.008 | 0.009 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.018 | 0.007 | 0.007 | 0.012 | 0.009 | 0.010 | 0.011 | 0.009 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.011 | 0.003 | 0.002 |
| (OH) <sup>-</sup> | 1.999 | 1.948 | 1.933 | 1.971 | 2.005 | 1.989 | 2.002 | 1.998 |
| F                 | 0.021 | 0.013 | 0.008 | 0.012 | 0.008 | 0.006 | 0.008 | 0.006 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 98.60 | 98.84 | 99.04 | 99.20 | 99.35 | 98.50 | 98.90 | 99.00 |
| sussexite          | 0.45  | 0.61  | 0.56  | 0.10  | 0.10  | 0.45  | 0.40  | 0.45  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 0.90  | 0.35  | 0.35  | 0.60  | 0.45  | 0.50  | 0.55  | 0.45  |
| "sibirskite"       | 0.05  | 0.20  | 0.05  | 0.10  | 0.10  | 0.55  | 0.15  | 0.10  |

| Sample                          | 1025 P | 1027 P  | 1681 P | 1865 P  | 2208 P | 2209 P | 2210 P  | 2211 P  |
|---------------------------------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|
| N <sup>(1)</sup>                | 5      | 8       | 5      | 4       | 3      | 3      | 5       | 8       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 41.374 | 41.022  | 42.142 | 41.830  | 41.68  | 41.012 | 41.189  | 41.214  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.044  | 0.091   | 0.106  | 0.069   | 0.032  | 0.068  | 0.086   | 0.021   |
| MgO                             | 46.598 | 46.956  | 46.187 | 46.199  | 46.985 | 46.901 | 47.639  | 47.657  |
| MnO                             | 0.434  | 0.436   | 0.074  | 0.373   | 0.403  | 0.201  | 0.389   | 0.313   |
| FeO <sup>(2)</sup>              | 0.564  | 0.723   | 0.938  | 0.979   | 0.369  | 0.410  | 0.329   | 0.585   |
| CaO                             | 0.358  | 0.064   | 0.031  | 0.332   | 0.068  | 0.028  | 0.034   | 0.088   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 10.388 | 10.744  | 9.609  | 10.318  | 10.439 | 10.538 | 10.829  | 10.872  |
| F                               | 0.044  | 0.087   | 0.096  | 0.005   | 0.013  | 0.020  | 0.101   | 0.073   |
| Total                           | 99.804 | 100.123 | 99.183 | 100.105 | 99.989 | 99.178 | 100.596 | 100.823 |

## Number of ions on the basis of 2 B and 4 O

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>   | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Al <sup>3+</sup>  | 0.001 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.001 |
| Mg <sup>2+</sup>  | 1.946 | 1.978 | 1.892 | 1.908 | 1.947 | 1.975 | 1.998 | 1.997 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.010 | 0.010 | 0.002 | 0.009 | 0.009 | 0.005 | 0.009 | 0.007 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.013 | 0.017 | 0.021 | 0.023 | 0.009 | 0.010 | 0.008 | 0.014 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.011 | 0.002 | 0.001 | 0.010 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.003 |
| (OH) <sup>-</sup> | 1.959 | 2.015 | 1.835 | 1.906 | 1.936 | 1.986 | 2.032 | 2.039 |
| F                 | 0.004 | 0.008 | 0.009 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.009 | 0.006 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 98.28 | 98.55 | 98.75 | 97.85 | 98.98 | 99.20 | 99.60 | 98.81 |
| sussexite          | 0.50  | 0.50  | 0.10  | 0.46  | 0.46  | 0.25  | 0.45  | 0.35  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 0.66  | 0.85  | 1.10  | 1.18  | 0.46  | 0.50  | 0.40  | 0.69  |
| "sibirskite"       | 0.56  | 0.10  | 0.05  | 0.51  | 0.10  | 0.05  | 0.05  | 0.15  |

Table 27. (continued)

| Sample                          | 2212 P | 1302 CI | 1466 CI | 1467 CI | 1821 CI | 2194 CI | 2196 CI | 2198 CI |
|---------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| N <sup>(1)</sup>                | 3      | 6       | 3       | 4       | 8       | 5       | 5       | 15      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 41.888 | 40.815  | 41.078  | 40.769  | 40.848  | 40.251  | 41.063  | 40.557  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.062  | 0.029   | 0.019   | 0.385   | 0.000   | 0.004   | 0.011   | 0.007   |
| MgO                             | 46.932 | 45.959  | 47.200  | 45.627  | 46.422  | 45.084  | 46.603  | 45.717  |
| MnO                             | 0.367  | 0.173   | 0.198   | 0.134   | 0.186   | 0.239   | 0.178   | 0.182   |
| FeO <sup>(2)</sup>              | 0.331  | 2.344   | 0.791   | 2.396   | 1.856   | 2.460   | 2.101   | 2.075   |
| CaO                             | 0.018  | 0.060   | 0.032   | 0.033   | 0.024   | 0.013   | 0.024   | 0.014   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 10.333 | 10.684  | 10.794  | 10.678  | 10.735  | 10.417  | 10.787  | 10.501  |
| F                               | 0.055  | 0.026   | 0.000   | 0.126   | 0.057   | 0.005   | 0.000   | 0.010   |
| Total                           | 99.986 | 100.090 | 100.112 | 100.148 | 100.128 | 98.473  | 100.767 | 99.063  |

## Number of ions on the basis of 2 B and 4 O

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>   | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Al <sup>3+</sup>  | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.013 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg <sup>2+</sup>  | 1.935 | 1.946 | 1.984 | 1.933 | 1.963 | 1.935 | 1.960 | 1.947 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.009 | 0.004 | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.006 | 0.004 | 0.004 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.008 | 0.055 | 0.019 | 0.057 | 0.044 | 0.059 | 0.050 | 0.050 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.000 |
| (OH) <sup>-</sup> | 1.907 | 2.015 | 2.021 | 2.017 | 2.019 | 2.000 | 2.030 | 2.001 |
| F <sup>-</sup>    | 0.005 | 0.002 | 0.000 | 0.011 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.001 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 99.08 | 96.96 | 98.75 | 96.93 | 97.55 | 96.75 | 97.27 | 97.30 |
| sussexite          | 0.46  | 0.20  | 0.25  | 0.15  | 0.20  | 0.30  | 0.20  | 0.20  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 0.41  | 2.74  | 0.95  | 2.87  | 2.20  | 2.95  | 2.48  | 2.50  |
| "sibirskite"       | 0.05  | 0.10  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.00  | 0.05  | 0.00  |

| Sample                          | 2199 CI | 2222 CI | 2223 CI | 969 MB  | 1487MB  | 1826MB | 1836MB  | 1898MB |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|
| N <sup>(1)</sup>                | 5       | 7       | 5       | 7       | 6       | 9      | 9       | 7      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 40.960  | 41.421  | 40.547  | 41.564  | 40.254  | 41.277 | 40.507  | 41.218 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.072   | 0.005   | 0.000   | 0.046   | 0.198   | 0.073  | 0.085   | 0.101  |
| MgO                             | 46.104  | 46.969  | 45.626  | 47.240  | 42.857  | 46.687 | 44.938  | 46.836 |
| MnO                             | 0.300   | 0.155   | 0.156   | 0.239   | 3.156   | 0.177  | 1.710   | 0.178  |
| FeO <sup>(2)</sup>              | 1.964   | 1.374   | 2.388   | 0.864   | 3.079   | 1.163  | 2.175   | 1.014  |
| CaO                             | 0.017   | 0.022   | 0.013   | 0.011   | 0.015   | 0.007  | 0.013   | 0.006  |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 10.597  | 10.668  | 10.544  | 10.650  | 10.378  | 10.499 | 10.678  | 10.577 |
| F                               | 0.027   | 0.006   | 0.005   | 0.043   | 0.068   | 0.000  | 0.036   | 0.022  |
| Total                           | 100.041 | 100.620 | 99.279  | 100.657 | 100.005 | 99.883 | 100.142 | 99.952 |

## Number of ions on the basis of 2 B and 4 O

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>   | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Al <sup>3+</sup>  | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.007 | 0.002 | 0.003 | 0.003 |
| Mg <sup>2+</sup>  | 1.944 | 1.959 | 1.944 | 1.963 | 1.839 | 1.955 | 1.916 | 1.963 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.007 | 0.004 | 0.004 | 0.006 | 0.077 | 0.004 | 0.041 | 0.004 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.046 | 0.032 | 0.057 | 0.020 | 0.074 | 0.027 | 0.052 | 0.024 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| (OH) <sup>-</sup> | 2.000 | 1.991 | 2.010 | 1.980 | 1.995 | 1.978 | 2.024 | 1.989 |
| F <sup>-</sup>    | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.004 | 0.006 | 0.000 | 0.003 | 0.002 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 97.30 | 98.15 | 96.96 | 98.69 | 92.41 | 98.44 | 95.37 | 98.59 |
| sussexite          | 0.35  | 0.20  | 0.20  | 0.30  | 3.87  | 0.20  | 2.04  | 0.20  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 2.30  | 1.60  | 2.84  | 1.01  | 3.72  | 1.36  | 2.59  | 1.21  |
| "sibirskite"       | 0.05  | 0.05  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |

Table 27. (continued)

| Sample                          | 2205MB  | 2142MB  | 1167 OF | 1168 OF | 1415 OF | 1799 OF | 1866 OF |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| N <sup>(1)</sup>                | 6       | 5       | 10      | 10      | 3       | 4       | 6       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 41.341  | 41.601  | 41.008  | 41.101  | 42.096  | 41.444  | 41.226  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.100   | 0.123   | 0.111   | 0.074   | 0.019   | 0.301   | 0.034   |
| MgO                             | 46.029  | 46.450  | 46.976  | 46.919  | 46.457  | 45.374  | 46.903  |
| MnO                             | 1.476   | 0.137   | 0.336   | 0.362   | 0.302   | 0.253   | 0.315   |
| FeO <sup>(2)</sup>              | 1.610   | 2.626   | 0.847   | 0.815   | 0.573   | 2.080   | 0.852   |
| CaO                             | 0.024   | 0.023   | 0.029   | 0.039   | 0.022   | 0.029   | 0.016   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 10.684  | 10.688  | 10.792  | 10.666  | 9.722   | 10.071  | 10.570  |
| F                               | 0.070   | 0.157   | 0.040   | 0.067   | 0.058   | 0.049   | 0.025   |
| Total                           | 101.334 | 101.805 | 100.139 | 100.043 | 99.249  | 99.601  | 99.941  |

## Number of ions on the basis of 2 B and 4 O

|                   |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| B <sup>3+</sup>   | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Al <sup>3+</sup>  | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.002 | 0.001 | 0.010 | 0.001 |
| Mg <sup>2+</sup>  | 1.923 | 1.929 | 1.978 | 1.972 | 1.906 | 1.891 | 1.965 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.035 | 0.003 | 0.008 | 0.009 | 0.007 | 0.006 | 0.008 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.038 | 0.061 | 0.020 | 0.019 | 0.013 | 0.049 | 0.020 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 |
| (OH) <sup>-</sup> | 1.997 | 1.986 | 2.022 | 2.002 | 1.852 | 1.920 | 1.987 |
| F                 | 0.006 | 0.014 | 0.004 | 0.006 | 0.005 | 0.004 | 0.002 |

## Composition in end-members (mole %)

|                    |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| szaibelyite        | 96.30 | 96.74 | 98.55 | 98.55 | 98.91 | 97.12 | 98.60 |
| sussexite          | 1.75  | 0.15  | 0.40  | 0.45  | 0.36  | 0.31  | 0.40  |
| FeHBO <sub>3</sub> | 1.90  | 3.06  | 1.00  | 0.95  | 0.68  | 2.52  | 1.00  |
| "sibirskite"       | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.00  |

- (1) - number of single spot analyses.  
 (2) - total iron as FeO.  
 (3) - as calculated in order to fulfil the charge balance.

Compte tenu que la probabilité que le faisceau touche également des impuretés carbonatées ou silicatées existe, on a procédé de la même manière que Dubru (1986) et Kwak et Nicholson (1988), en éliminant les analyses dont les teneurs en silice ou CaO ont dépassé 0,5 %.

Une deuxième remarque concernant l'ensemble de ces analyses porte sur les difficultés analytiques liées à la présence d'un excès d'eau "emprisonnée" au sein des agrégats en faisceaux de szaibelyite. Sa présence se traduit par une "cratérisation" de la surface de l'échantillon, liée à un départ de substance volatile, plus importante si le faisceau électronique est focalisé et reste immobile sur la surface analysée. Bien que l'on ait analysé le minéral avec un faisceau large et défocalisé, on a très souvent obtenu des analyses légèrement excédentaires. Heureusement, les rapports des principaux oxydes restent presque inchangés si on augmente le temps d'analyse, ce qui prouve que le départ d'eau est unique. Vu ce qu'on a mentionné plus haut, dans le calcul d'eau par

différence, on notera que l'erreur sur la somme des oxydes doit mener en général à une sous-évaluation de celle-ci. L'eau a donc été calculée comme somme des teneurs nécessaires pour compenser une solution solide idéale d'hydroxypyroborates de Mg, Mn, Fe, Ca et Al, déduction faite du fluor, calculé comme  $\text{MgF}_2$  en équivalent  $\text{MgO}$ . Pour avoir une base de départ, on donne les teneurs en eau nécessaires pour la stoechiométrie des hydroxypyroborates nommés ci-dessus:

$\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ : 10,71 %  $\text{H}_2\text{O}$  pour 47,91 %  $\text{MgO}$ ;

$\text{Mn}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ : 9,12 %  $\text{H}_2\text{O}$  pour 55,63 %  $\text{MnO}$ ;

$\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ : 7,79 %  $\text{H}_2\text{O}$  pour 62,12 %  $\text{FeO}$ ;

$\text{Ca}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ : 9,02 %  $\text{H}_2\text{O}$  pour 56,14 %  $\text{CaO}$ ;

$\text{Al}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ : 17,36 %  $\text{H}_2\text{O}$  pour 49,11 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La formule de calcul de l'eau stoechiométrique dans la szaïbelyite sera donc:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \sum (p_{i \text{ MeO}} P_{i \text{ MeO}} / P_{i \text{ H}_2\text{O}})$$

avec  $P_{i \text{ MeO}}$  = poids (%) de l'oxyde "métallique" i dans l'analyse;

$P_{i \text{ MeO}}$  = poids (%) de l'oxyde "métallique" i dans le pyroborate stoechiométrique;

$P_{i \text{ H}_2\text{O}}$  = poids (%) de l'eau dans le pyroboate stoechiométrique de l'oxyde i.

Comme on l'a déjà mentionné, on doit déterminer avant ce calcul l'oxyde de magnésium "bloqué" par le fluor, en utilisant la relation:

$$p'_{\text{MgO équiv.}} = 1,061 p_{\text{F}},$$

où  $p_{\text{F}}$  est le poids de fluor dans l'analyse.

La présence de fluor dans le réseau de la szaïbelyite pose un problème à part concernant le chimisme général du minéral. A notre connaissance, un très petit nombre d'auteurs qui ont publié des analyses de szaïbelyite (par exemple Kwak et Nicholson, 1988) ont également analysé le fluor. Cet élément existe dans la plupart de minéraux hydroxylés: il faut noter que le remplacement d' $(\text{OH})^-$  par  $\text{F}^-$  a été observé dans 98 % des espèces minérales hydroxylées recensées par Fleischer et Mandarino (1995), à condition que leur structure contienne des hydroxyles "libres", c'est-à-dire non-inclus dans d'autres groupes structuraux. Par ailleurs, un regard sur la structure de la szaïbelyite (chapitre 4.5.2) montre que de tels groupes, qui n'appartiennent pas aux radicaux pyroborates, existent, donc le fluor peut le remplacer en partie. La proportion de cette substitution est pourtant

limitée, ce qui explique les faibles teneurs en fluor enregistrées par Kwak et Nicholson (1988) ou par nous-mêmes: à très peu d'exception, jusqu'à 0,1 %.

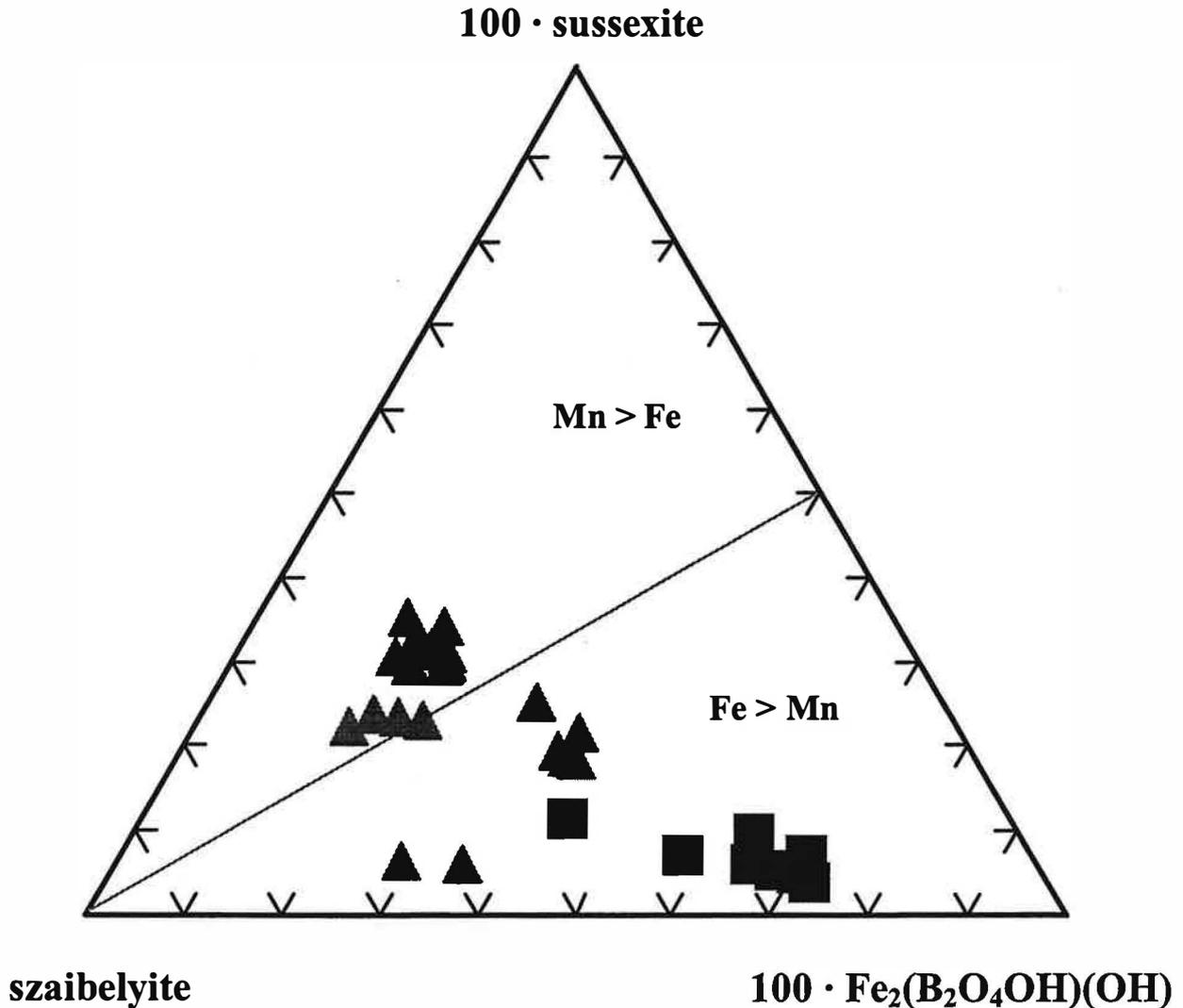
Pour toutes les analyses de tableau 27, le fer total a été mis sous forme divalente et exprimé comme FeO, en raison des considérations structurales. L'accord entre la somme des cations octaédriques ainsi obtenue et la teneur en bore (toutes les deux exprimées en atomes par formule unité) justifie cet état d'oxydation. Les formules structurales ont été calculées sur la base de 2 atomes de bore et de 4 atomes d'oxygène dans la partie anhydre, puis l'hydroxyle a été déduit pour assurer la neutralité des charges, ce qui permet une vérification supplémentaire des teneurs en eau calculées. Un faible excès analytique sur le dosage du bore mène en règle générale à des sommes cationiques légèrement inférieures à 2 a.p.f.u.. Le fait que les résultats des calculs correspondent étroitement à la formule  $(\text{Mg,Fe,Mn,Ca})_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  est encourageant en ce qui concerne l'exactitude générale des analyses.

Eu regard à la taille minuscule des cristaux, les éventuelles zonalités chimiques au sein d'une même aiguille ne peuvent pas être analysées avec une résolution suffisante par le faisceau électronique. En négligeant donc les écarts éventuels relativement à l'inhomogénéité chimique des cristaux, on voit que:

(1) - Le pourcentage de substitution sussexite - szaïbelyite varie de manière assez étroite dans la plupart des occurrences: de 0,10 à 0,73 moles % dans les szaïbelyites de Baita Bihor, de 0,10 à 0,50 moles % dans les szaïbelyites de Pietroasa, de 0,31 à 0,45 moles % dans les szaïbelyites d'Ocna de Fier et de 0,15 à 0,35 moles % dans les szaïbelyites de Cacova Ierii. Le pourcentage de substitution des analyses de szaïbelyites de Masca-Baisoara varie par contre fortement, de 0,15 à 3,87 moles %. La présence singulièrement élevée du manganèse dans certaines szaïbelyites de Masca-Baisoara est à mettre en parallèle avec le contexte géochimique particulier de cette occurrence, où l'altération hydrothermale des minéraux primaires a été accompagnée par un fort enrichissement en manganèse, ce qui a conduit à la description de la Mn-hisingérite (Mârza et Mârza, 1974) et de la Mn-ilvaïte (Marincea *et al.*, 1996).

(2) - L'analyse à la microsonde électronique révèle des compositions où le fer se substitue au magnésium dans des proportions qui dépassent généralement les substitutions  $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Mg}$ , en confirmant les résultats obtenus par voie humide. Le calcul des pôles fait apparaître jusqu'à 1,01 moles % de  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  à Baita Bihor et jusqu'à 1,18 moles % de  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  à Pietroasa, contre 0,95 - 2,95 moles % à Cacova Ierii, 1,01 - 3,72 moles % à Masca-Baisoara et 0,68 - 2,52 moles % à Ocna de Fier. Il en résulte que les déficits en fer remarqués dans le cas des deux premières occurrences mentionnées peuvent être retrouvés dans les szaïbelyites analysées. Il est

important de remarquer que la teneur en Fe des szaïbelyites est presque invariable (ou très peu variable) dans un même gisement. Notons également que les teneurs maximales en fer qu'on a enregistrées ont été rencontrées, dans tous les cas, dans les szaïbelyites en pseudomorphose sur la ludwigite.

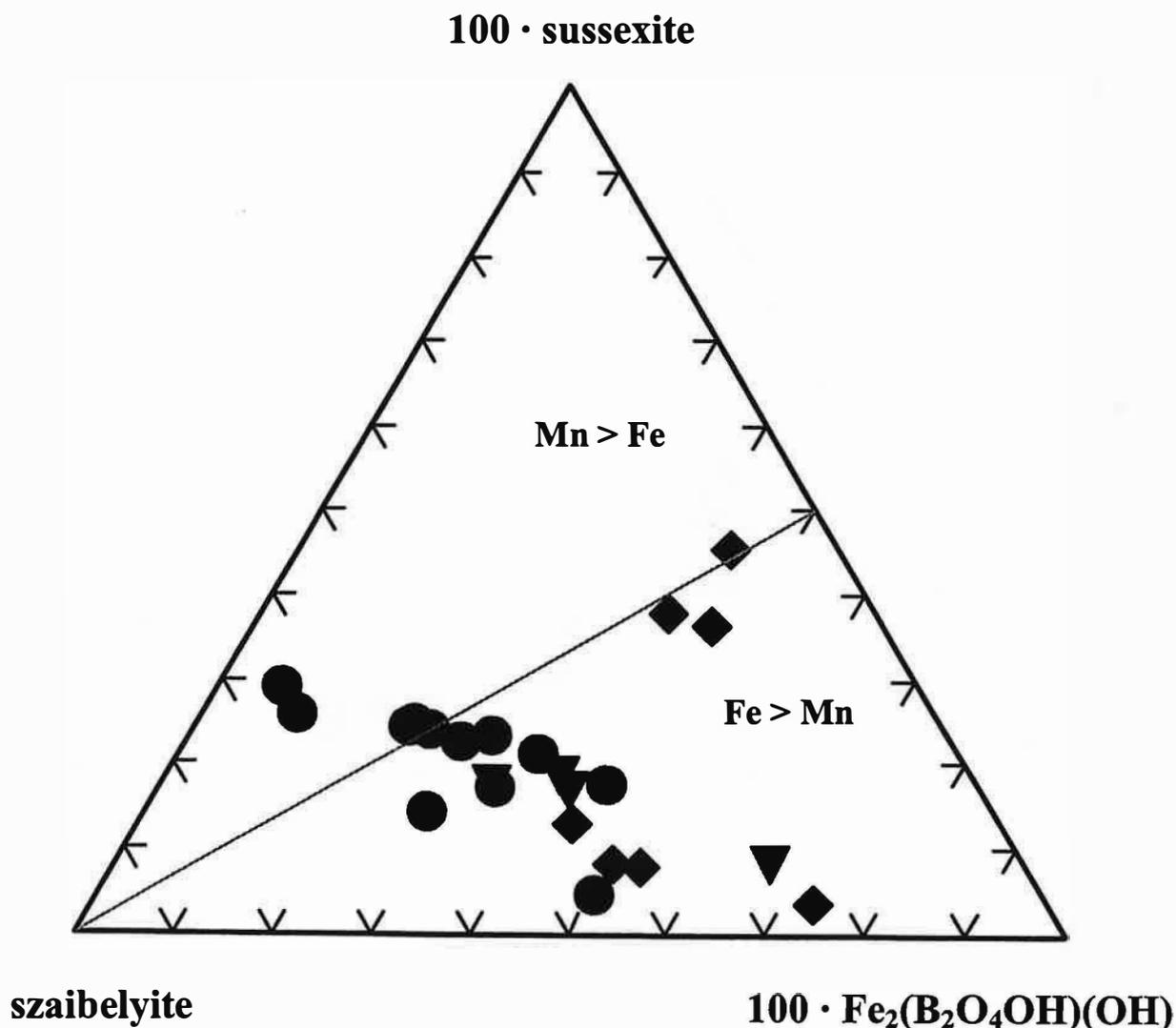


**Figure 41. Ternary diagram showing the chemical differences between szaibelyite from Baita Bihor (triangles) and Cacova Ierii (squares), as given by microprobe analysis.**

(3) - Une autre observation qui se dégage du tableau 27 est la faible teneur en Ca du minéral, teneur en très bon accord avec celles connues jusqu'à présent (Palache *et al.*, 1951; Pertsev, 1971; Aleksandrov, 1982; Dubru, 1986; Kwak et Nicholson, 1988; *etc.*). La structure de la szaïbelyite semble donc beaucoup plus favorable à l'accueil des ions Fe<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> que de l'ion Ca. En fait, les

teneurs en "sibirskite" des szaibelyites analysées dépassent rarement 0,20 moles %; les quelques anomalies enregistrées pour des échantillons de Pietroasa, où la teneur en ce composé atteint à peine 0,56 moles %, ne sont pas représentatives.

(4) - Les très faibles teneurs en aluminium déduites de l'analyse chimique par voie humide sont pleinement confirmées: les teneurs en Al dans la formule structurale atteignent exceptionnellement à 0,013 a.p.f.u. dans une szaibelyite de Cacova Ierii (l'échantillon 1467), en se situant en règle générale au-dessous de 0,005 a.p.f.u..



**Figure 42. Ternary diagram showing the chemical differences between szaibelyite from Pietroasa (circles), Masca-Baisoara (diamonds) and Ocna de Fier (reversed triangles), as given by microprobe analysis.**

(5) - Même mineure, la substitution  $F \leftrightarrow OH$  est plus importante dans les szaïbelyites de Baita Bihor et Pietroasa, qui sont plus magnésiennes (moins ferreuses) que celles en provenance de Cacova Ierii, Masca-Baisoara ou Ocna de Fier. Il est, en effet, établi que les minéraux riches en Mg présentent une plus grande affinité pour le fluor que pour le radical hydroxyle. La différence d'énergie libre:  $\Delta G(MgF) - \Delta G(MgOH) = -28,3$  kcal/mole à 298°C et 1 kbar calculée par Stormer et Carmichael (1971) explique cette différence de comportement. Dans un milieu caractérisé par une très forte activité de l'eau, cette affinité se traduit par une quantité plus importante de fluor dans les termes magnésiens d'une série quelconque, comme le montrent les analyses du tableau 27.

Les différences chimiques se répercutent naturellement sur les compositions minéralogiques des szaïbelyites de chaque occurrence, permettant l'identification de leur provenance. En règle générale, les szaïbelyites de Baita Bihor et de Pietroasa sont moins ferreuses et plus calciques et fluorées que les szaïbelyites des autres occurrences. Les szaïbelyites de Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier, qui sont beaucoup plus riches en fer, sont très peu calciques et ont généralement des teneurs plus élevées en manganèse. La distinction est encore plus facile pour les szaïbelyites de Masca-Baisoara, dont les teneurs en sussexite dans la solution solide sont assez importantes. Les différences majeures peuvent être facilement observées sur les diagrammes ternaires szaïbelyite - 100 · sussexite - 100 ·  $Fe_2(B_2O_4OH)(OH)$  des figures 41 et 42, qui permettent, en règle générale, l'individualisation de deux groupes de szaïbelyites: les szaïbelyites en pseudomorphose sur la ludwigite de Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier d'un part, et les szaïbelyites en pseudomorphose sur la suanite, la kotoïte ou la fluoborite de Baita Bihor et Pietroasa d'autre part. La séparation de deux populations de szaïbelyites correspond aux observations antérieures (4.5.8.1). Notons enfin qu'on peut retrouver dans le diagramme de la figure 41 la tendance des borates de Baita Bihor à se regrouper en projection dans un champ traversé par le joint  $Fe = Mn$ , tendance observée également pour la kotoïte et la suanite (*vide supra*, 4.1.7; 4.3.9).

#### 4.5.9. Données diffractométriques

L'étude diffractométrique de la szaïbelyite, utilisé comme principal outil d'identification, a produit un nombre impressionnant de données caractérisant ce minéral. Des diagrammes de poudre ont été publiés par plusieurs auteurs, parmi lesquels nous citons pour la liste particulièrement complète d'équidistances: Shabynin (1955), Takeuchi (1957), Shabynin et Mytushina (1964), Grigoriev *et al.* (1966), Brovkin et Nekrasov (1966), Melnik *et al.* (1984), ou Lisitsin *et al.* (1985 a). La présente étude ne se propose pas d'apporter de nouveautés sur les propriétés

radiocristallographiques de la szaïbelyite, mais d'amener des données complémentaires destinées à une meilleure caractérisation de ce minéral.

Ainsi qu'on l'a déjà dit (chapitre 4.5.2), la taille extrêmement réduite des cristaux, entraînant la difficulté d'obtenir des clichés sur monocristaux, a entraîné des incertitudes sur la symétrie réelle de la szaïbelyite. Par comparaison avec celle de la sussexite et en se basant sur la symétrie apparente des spectres de Weissenberg, Takeuchi (1957) a proposé une maille orthorhombique, acceptée également par Braitsch (1960). Les clichés de monocristaux analysés par ces auteurs semblent montrer que la symétrie est effectivement orthorhombique. Les absences systématiques sont pour les réflexions de type  $(hkl)$ :  $l = 2n$ ; pour  $(0k0)$ :  $k = 2n+1$ ; pour  $(h00)$ :  $h = 2n+1$ ; pour  $(00l)$ :  $l = 2n+1$  et pour  $(0kl)$ :  $k+l = 2n+1$ . Le groupe spatial correspondant est donc  $P2_12_12_1$ . Les paramètres de la maille orthorhombique mesurés par Takeuchi (1957) sont:  $a = 10,500 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,459 \text{ \AA}$  et  $c = 3,214 \text{ \AA}$ , avec  $Z = 8$ . Des informations supplémentaires obtenues plus tard avaient conduit à penser à une symétrie monoclinique. Si on regarde l'indexation du diagramme de poudre présentée par Takeuchi (1957), on observe qu'il existe cependant une condition de présence des réflexions  $(hkl)$  inexplicable dans le cadre du système orthorhombique: si  $k = 2n+1$ ,  $k+l$  doit être égal à  $4n+1$ . De plus, l'absence systématique des réflexions "interdites" sur  $(0kl)$  n'est pas parfaitement respectée. Ces observations font suspecter la présence d'une macle de cristaux monocliniques, dont la présence a été prouvée par Takeuchi et Kudoh (1975). Avant leur étude, la symétrie monoclinique de la szaïbelyite a été envisagée par Peng *et al.* (1963) et Organova (1964; 1974) qui ont constaté que, dans les clichés de Weissenberg, la symétrie apparente correspond à ce système cristallin. Les seules absences systématiques sont  $h = 2n+1$  pour  $(h0l)$  et  $k = 2n+1$  pour  $(0k0)$ , le groupe spatial étant donc  $P2_1/a$ . On trouvera dans le tableau 28, pour comparaison, les valeurs des paramètres cristallins des szaïbelyites de différentes occurrences, affinés par différents auteurs dans cette hypothèse de symétrie. En fait, l'étude signalé de Takeuchi et Kudoh (1975) a montré que la structure orthorhombique observée antérieurement (Takeuchi, 1957) peut être décrite comme une macle polysynthétique de la szaïbelyite à l'échelle de la moitié de la maille unité ou de deux mailles unités. On a donc trois polytypes possibles correspondant à:

- une maille monoclinique "normale" (groupe spatial  $P2_1/a$ ), dont les paramètres sont donnés dans le tableau 28;
- une maille orthorhombique (groupe spatial  $P2_12_12_1$ ) dont les paramètres sont liés aux paramètres de la maille monoclinique "normale" par les relations:  $a' = a \sin \beta$ ;  $b' = b$  et  $c' = c$ ;
- une maille monoclinique "maclée" (groupe spatial  $P2_1/a$ ), résultant de la juxtaposition des deux mailles orthorhombiques, dont les paramètres sont  $a'' = 2 a'$ ;  $b'' = b'$ ;  $c'' = c'$  et  $\beta (\gamma) = 90^\circ$ .

**Table 28. Comparative crystallographic data for szaibelyite from various occurrences, as refined for a monoclinic cell (space group P 2<sub>1</sub>/a)**

| Crt no. | Sample location<br>(for natural samples) | Cell parameter |        |       |       | Cell volume * | Reference                      |
|---------|--|----------------|--------|-------|-------|---------------|--------------------------------|
|         |  | a (Å)          | b (Å)  | c (Å) | β (°) |               |                                |
| 1       | North-western China                      | 12.50          | 10.42  | 3.14  | 95.67 | 408.035       | Peng <i>et al.</i> (1963)      |
| 2       | Siberia (Russia)                         | 12.60          | 10.40  | 3.14  | 95.50 | 410.438       | Organova (1964)                |
| 3       | Siberia (Russia)                         | 12.594         | 10.377 | 3.131 | 93.83 | 407.265       | Brovkin, Nekrasov (1966)       |
| 4       | synthetic <sup>(1)</sup>                 | 12.539         | 10.390 | 3.122 | 94.08 | 405.704       | Brovkin, Nekrasov (1966)       |
| 5       | synthetic <sup>(2)</sup>                 | 12.606         | 10.487 | 3.177 | 93.75 | 417.974       | Brovkin, Nekrasov (1966)       |
| 6       | synthetic <sup>(3)</sup>                 | 12.640         | 10.520 | 3.184 | 93.75 | 421.347       | Brovkin, Nekrasov (1966)       |
| 7       | synthetic <sup>(4)</sup>                 | 12.661         | 10.535 | 3.213 | 93.73 | 426.487       | Brovkin, Nekrasov (1966)       |
| 8       | synthetic <sup>(5)</sup>                 | 12.56          | 10.37  | 3.125 | 95.70 | 405.010       | Grigoriev <i>et al.</i> (1966) |
| 9       | synthetic <sup>(5)</sup>                 | 12.63          | 10.40  | 3.13  | 96.00 | 408.880       | Grigoriev <i>et al.</i> (1966) |
| 10      | synthetic <sup>(5)</sup>                 | 12.64          | 10.41  | 3.13  | 96.00 | 409.597       | Grigoriev <i>et al.</i> (1966) |
| 11      | synthetic <sup>(5)</sup>                 | 12.59          | 10.40  | 3.13  | 96.00 | 407.585       | Grigoriev <i>et al.</i> (1966) |
| 12      | synthetic <sup>(5)</sup>                 | 12.63          | 10.43  | 3.13  | 96.00 | 410.059       | Grigoriev <i>et al.</i> (1966) |
| 13      | Siberia (Russia)                         | 12.55          | 10.395 | 3.14  | 95.70 | 407.610       | Pertsev (1971)                 |
| 14      | Konigshall (Germany)                     | 12.577         | 10.393 | 3.139 | 95.88 | 408.149       | Takeuchi, Kudoh (1975)         |
| 15      | Taiga (Russia)                           | 12.562         | 10.418 | 3.128 | 95.10 | 407.744       | Lisitsin <i>et al.</i> (1985)  |
| 16      | Taiga (Russia)                           | 12.614         | 10.418 | 3.144 | 95.88 | 410.988       | JCPDS (1995)                   |
| 17      | Pietroasa (Romania)                      | 12.550         | 10.359 | 3.215 | 95.72 | 415.886       | Marincea (1992)                |
| 18      | Cacova Ierii (Romania)                   | 12.570         | 10.371 | 3.136 | 95.50 | 406.938       | Marincea, Cristea (1995)       |
| 19      | Baita Bihor (Romania)                    | 12.559         | 10.402 | 3.132 | 95.72 | 407.132       | this work <sup>(6)</sup>       |
| 20      | Pietroasa (Romania)                      | 12.554         | 10.392 | 3.133 | 95.67 | 406.735       | this work <sup>(6)</sup>       |
| 21      | Ocna de Fier (Romania)                   | 12.544         | 10.386 | 3.133 | 95.71 | 406.148       | this work <sup>(6)</sup>       |
| 22      | Cacova Ierii (Romania)                   | 12.558         | 10.393 | 3.134 | 95.50 | 407.152       | this work <sup>(6)</sup>       |
| 23      | Baisoara (Romania)                       | 12.553         | 10.385 | 3.134 | 95.67 | 406.558       | this work <sup>(6)</sup>       |

(1) - Mn/(Mg + Mn) = 0.

(2) - Mn/(Mg + Mn) = 0.25.

(3) - Mn/(Mg + Mn) = 0.38.

Il nous semble évident que, dans ce dernier cas, les deux parties de la macule sont rarement présentes en proportions égales et la pseudosymétrie orthorhombique disparaît. En ce qui concerne la présentation ultérieure des paramètres cristallins des szaibelyites roumaines, même si l'on partage plutôt l'idée de la symétrie monoclinique "normale" du minéral, on prendra en considération toutes les hypothèses de symétrie.

Les données issues du dépouillement des spectres de poudre réalisés sur des szaibelyites en provenance de Baita Bihor, Pietroasa, Ocna de Fier, Masca-Baisoara et Cacova Ierii, séparées par attaque à HCl concentré des différents échantillons contenant ludwigite, kotoïte, fluorborite ou suanite altérées, sont rassemblés dans les tableaux A.12 - A.20 de l'annexe 1. Les indices de Miller

des réflexions ont été attribués sur la base d'une maille monoclinique "normale" (groupe spatial  $P2_1/a$ ), en respectant les conditions d'extinction prises en considération par Takeuchi (1979): fiche JCPDS 33-859 et par Lisitsin *et al.* (1985 a): fiche JCPDS 39-1370. Si dans une partie des tableaux (A.12 à A.15) on a présenté seulement d'ensembles de diffractogrammes caractéristiques pour chaque occurrence, les tableaux A.16 - A.20 exposent un assez grand nombre des données issues du dépouillement des diffractogrammes de la szaïbelyite de Baita Bihor. Si nous avons insisté sur cette occurrence c'est qu'elle représente la localité type du minéral.

Dans l'ensemble, les diffractogrammes des tableaux A.12 à A.20 sont très comparables à ceux des minéraux de référence présentés par les fiches JCPDS 33-859 et 39-1370; les seules différences se manifestant par l'apparition, dans certaines situations, d'une raie (-121) à 2,66 Å plus intense que la raie (200) à 6,27 Å. Cette apparente dissemblance par rapport aux spectres standard peut avoir deux origines possibles:

- (1) - elle peut être due à une superposition avec la raie la plus intense de la kotoïte, à savoir la raie (121) de ce minéral, si celui-ci est présent en mélange mécanique;
- (2) - elle peut représenter l'effet d'une orientation préférentielle des cristaux des échantillons en cause par rapport à ceux des échantillons analysés par Takeuchi (1979) ou par Lisitsin *et al.* (1985 a).

Les diagrammes de poudre des tableaux A.15 à A.20 montrent sans ambiguïté que les szaïbelyites de Baita Bihor et Pietroasa sont voisines du pôle théorique et confirment que le remplacement de Mg par  $Mn^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  est très limité. Cette déduction est appuyée par le faible écart des raies principales avec les raies homologues calculées par Takeuchi (1979) pour la szaïbelyite évaporitique, donc très pure, dont la structure a été analysée antérieurement (Takeuchi et Kudoh, 1975). Des écarts plus visibles, mais également faibles, peuvent être observés pour les szaïbelyites de Ocna de Fier, Cacova Ierii et Masca Baisoara (tableaux A.12, A.13 et A.14 respectivement). En fait, Brovkin et Nelrasov (1966) ont trouvé une relation de dépendance presque linéaire entre la position des principales raies diffractométriques enregistrées dans l'intervalle  $2\theta$  compris entre 35 et 45° et la teneur en sussexite des termes analysés. Cette relation semble respectée dans ses grandes lignes par les szaïbelyites dont les diffractogrammes sont donnés dans les tableaux A.12 à A.20, mais les réflexions en cause, à savoir (510), (031), (340) et (600), semblent également influencées par les teneurs en moles de  $Fe_2(B_2O_4OH)(OH)$  des solutions solides. Ce qu'on observe immédiatement, en comparant les tableaux A.15 à A.20 et A.12 à A.14 c'est le faible déplacement des raies en cause vers des valeurs  $2\theta$  plus petites (donc vers des valeurs de  $d$  plus grandes) au fur et à mesure que les substitutions de Mg par Mn et Fe sont plus importantes.

**Table 29. Unit-cell parameters of Romanian szaibelyites calculated in the hypotheses of symmetry given by Takeuchi and Kudoh (1975)**

**a. Samples from Baita Bihor**

| Sample | monoclinic $P2_1/a$ |        |       |         | orthorhombic $P2_12_12_1$ |        |       | monoclinic (twinned cell) $P2_1/a$ |        |       |          |
|--------|---------------------|--------|-------|---------|---------------------------|--------|-------|------------------------------------|--------|-------|----------|
|        | a (Å)               | b (Å)  | c (Å) | $\beta$ | a (Å)                     | b (Å)  | c (Å) | a (Å)                              | b (Å)  | c (Å) | $\gamma$ |
| 1043   | 12.571              | 10.430 | 3.128 | 94.95°  | 10.430                    | 12.524 | 3.128 | 25.048                             | 10.430 | 3.128 | 90.00°   |
| 1055   | 12.570              | 10.411 | 3.129 | 96.00°  | 10.411                    | 12.501 | 3.129 | 25.002                             | 10.411 | 3.129 | 90.00°   |
| 1394   | 12.565              | 10.403 | 3.133 | 96.02°  | 10.403                    | 12.496 | 3.133 | 24.992                             | 10.403 | 3.133 | 90.00°   |
| 1396   | 12.555              | 10.401 | 3.142 | 95.10°  | 10.401                    | 12.505 | 3.142 | 25.010                             | 10.401 | 3.142 | 90.00°   |
| 1397   | 12.547              | 10.398 | 3.137 | 95.26°  | 10.398                    | 12.494 | 3.137 | 24.988                             | 10.398 | 3.137 | 90.00°   |
| 1406   | 12.578              | 10.413 | 3.144 | 95.44°  | 10.413                    | 12.521 | 3.144 | 25.042                             | 10.413 | 3.144 | 90.00°   |
| 1659   | 12.560              | 10.396 | 3.126 | 95.92°  | 10.396                    | 12.493 | 3.126 | 24.986                             | 10.396 | 3.126 | 90.00°   |
| 1660   | 12.600              | 10.423 | 3.140 | 95.96°  | 10.423                    | 12.532 | 3.140 | 25.064                             | 10.423 | 3.140 | 90.00°   |
| 1672   | 12.569              | 10.403 | 3.139 | 95.87°  | 10.403                    | 12.503 | 3.139 | 25.006                             | 10.403 | 3.139 | 90.00°   |
| 1673   | 12.564              | 10.405 | 3.132 | 96.00°  | 10.405                    | 12.495 | 3.132 | 24.990                             | 10.405 | 3.132 | 90.00°   |
| 1794   | 12.543              | 10.386 | 3.132 | 95.49°  | 10.386                    | 12.485 | 3.132 | 24.970                             | 10.386 | 3.132 | 90.00°   |
| 1795   | 12.536              | 10.397 | 3.131 | 95.76°  | 10.397                    | 12.473 | 3.131 | 24.946                             | 10.397 | 3.131 | 90.00°   |
| 1797   | 12.575              | 10.407 | 3.138 | 95.76°  | 10.407                    | 12.512 | 3.138 | 25.024                             | 10.407 | 3.138 | 90.00°   |
| 1839   | 12.531              | 10.387 | 3.138 | 95.60°  | 10.387                    | 12.471 | 3.138 | 24.942                             | 10.387 | 3.138 | 90.00°   |
| 1848   | 12.543              | 10.385 | 3.122 | 95.89°  | 10.385                    | 12.477 | 3.122 | 24.954                             | 10.385 | 3.122 | 90.00°   |
| 1885   | 12.561              | 10.392 | 3.129 | 96.03°  | 10.392                    | 12.492 | 3.129 | 24.984                             | 10.392 | 3.129 | 90.00°   |
| 1886   | 12.563              | 10.402 | 3.134 | 95.83°  | 10.402                    | 12.498 | 3.134 | 24.996                             | 10.402 | 3.134 | 90.00°   |
| 1937   | 12.558              | 10.407 | 3.138 | 95.32°  | 10.407                    | 12.504 | 3.138 | 25.008                             | 10.407 | 3.138 | 90.00°   |
| 2103   | 12.526              | 10.391 | 3.113 | 95.20°  | 10.391                    | 12.474 | 3.113 | 24.948                             | 10.391 | 3.113 | 90.00°   |
| 2141   | 12.537              | 10.387 | 3.119 | 95.81°  | 10.387                    | 12.473 | 3.119 | 24.946                             | 10.387 | 3.119 | 90.00°   |
| 2185   | 12.579              | 10.418 | 3.130 | 95.84°  | 10.418                    | 12.514 | 3.130 | 25.028                             | 10.418 | 3.130 | 90.00°   |

**b. Samples from Pietroasa (Dealul Gruifului)**

| Sample | monoclinic $P2_1/a$ |        |       |         | orthorhombic $P2_12_12_1$ |        |       | monoclinic (twinned cell) $P2_1/a$ |        |       |          |
|--------|---------------------|--------|-------|---------|---------------------------|--------|-------|------------------------------------|--------|-------|----------|
|        | a (Å)               | b (Å)  | c (Å) | $\beta$ | a (Å)                     | b (Å)  | c (Å) | a (Å)                              | b (Å)  | c (Å) | $\gamma$ |
| 134    | 12.533              | 10.373 | 3.125 | 95.81°  | 10.373                    | 12.469 | 3.125 | 24.938                             | 10.373 | 3.125 | 90.00°   |
| 179    | 12.588              | 10.412 | 3.145 | 95.45°  | 10.412                    | 12.531 | 3.145 | 25.062                             | 10.412 | 3.145 | 90.00°   |
| 181    | 12.578              | 10.410 | 3.135 | 95.81°  | 10.410                    | 12.513 | 3.135 | 25.026                             | 10.410 | 3.135 | 90.00°   |
| 1865   | 12.536              | 10.390 | 3.128 | 95.62°  | 10.390                    | 12.476 | 3.128 | 24.952                             | 10.390 | 3.128 | 90.00°   |
| 1877   | 12.563              | 10.401 | 3.131 | 95.84°  | 10.401                    | 12.498 | 3.131 | 24.996                             | 10.401 | 3.131 | 90.00°   |
| 2209   | 12.530              | 10.369 | 3.143 | 95.33°  | 10.369                    | 12.476 | 3.143 | 24.952                             | 10.369 | 3.143 | 90.00°   |
| 2210   | 12.548              | 10.388 | 3.124 | 95.85°  | 10.369                    | 12.483 | 3.124 | 24.966                             | 10.369 | 3.124 | 90.00°   |

**c. Samples from Cacova Ierii**

| Sample | monoclinic $P2_1/a$ |        |       |         | orthorhombic $P2_12_12_1$ |        |       | monoclinic (twinned cell) $P2_1/a$ |        |       |          |
|--------|---------------------|--------|-------|---------|---------------------------|--------|-------|------------------------------------|--------|-------|----------|
|        | a (Å)               | b (Å)  | c (Å) | $\beta$ | a (Å)                     | b (Å)  | c (Å) | a (Å)                              | b (Å)  | c (Å) | $\gamma$ |
| 1302   | 12.542              | 10.379 | 3.128 | 95.51°  | 10.379                    | 12.484 | 3.128 | 24.968                             | 10.379 | 3.128 | 90.00°   |
| 1466   | 12.563              | 10.375 | 3.126 | 94.99°  | 10.375                    | 12.515 | 3.126 | 25.030                             | 10.375 | 3.126 | 90.00°   |
| 1821   | 12.559              | 10.396 | 3.131 | 96.02°  | 10.396                    | 12.490 | 3.131 | 24.980                             | 10.396 | 3.131 | 90.00°   |
| 2194   | 12.543              | 10.392 | 3.132 | 95.55°  | 10.392                    | 12.484 | 3.132 | 24.968                             | 10.392 | 3.132 | 90.00°   |
| 2196   | 12.566              | 10.394 | 3.135 | 95.09°  | 10.394                    | 12.516 | 3.135 | 25.032                             | 10.394 | 3.135 | 90.00°   |
| 2198   | 12.568              | 10.391 | 3.144 | 95.53°  | 10.391                    | 12.599 | 3.144 | 25.198                             | 10.391 | 3.144 | 90.00°   |
| 2222   | 12.584              | 10.413 | 3.143 | 95.50°  | 10.413                    | 12.526 | 3.143 | 25.052                             | 10.413 | 3.143 | 90.00°   |
| 2223   | 12.541              | 10.401 | 3.133 | 95.81°  | 10.401                    | 12.476 | 3.133 | 24.952                             | 10.401 | 3.133 | 90.00°   |

Table 29. (continued)

## d. Samples from Masca Baisoara

| Sample | monoclinic $P2_1/a$ |        |       |        | orthorhombic $P2_12_12_1$ |        |       | monoclinic (twinned cell) $P2_1/a$ |        |       |        |
|--------|---------------------|--------|-------|--------|---------------------------|--------|-------|------------------------------------|--------|-------|--------|
| 1826   | 12.545              | 10.378 | 3.135 | 95.15° | 10.378                    | 12.494 | 3.135 | 24.988                             | 10.378 | 3.135 | 90.00° |
| 1836   | 12.571              | 10.396 | 3.124 | 95.94° | 10.396                    | 12.504 | 3.124 | 25.008                             | 10.396 | 3.124 | 90.00° |
| 1898   | 12.553              | 10.397 | 3.131 | 95.86° | 10.397                    | 12.487 | 3.131 | 24.974                             | 10.397 | 3.131 | 90.00° |
| 2142   | 12.541              | 10.368 | 3.144 | 95.73° | 10.368                    | 12.478 | 3.144 | 24.956                             | 10.368 | 3.144 | 90.00° |

## e. Samples from Ocna de Fier

| Sample | monoclinic $P2_1/a$ |        |       |        | orthorhombic $P2_12_12_1$ |        |       | monoclinic (twinned cell) $P2_1/a$ |        |       |        |
|--------|---------------------|--------|-------|--------|---------------------------|--------|-------|------------------------------------|--------|-------|--------|
| 1167   | 12.549              | 10.397 | 3.143 | 95.40° | 10.397                    | 12.493 | 3.143 | 24.986                             | 10.397 | 3.143 | 90.00° |
| 1168   | 12.540              | 10.379 | 3.130 | 95.95° | 10.379                    | 12.472 | 3.130 | 24.944                             | 10.379 | 3.130 | 90.00° |
| 1866   | 12.542              | 10.381 | 3.127 | 95.78° | 10.381                    | 12.478 | 3.127 | 24.956                             | 10.381 | 3.127 | 90.00° |

Les paramètres de maille déduits de l'affinement par moindres carrés des données issues du dépouillement des diagrammes de poudre enregistrés sont présentés dans le tableau 29. Leur calcul a été fait en utilisant le programme APPEM (Appleman et Evans, 1973) dans sa variante pour micro-ordinateur (Benoit, 1986). A part l'inversion d'axes proposée pour la maille orthorhombique ( $b > a > c$  au lieu de  $a > b > c$ ), choisie pour mieux mettre en évidence l'analogie de structure avec la sussexite (Schaller, 1942; Takeuchi, 1957), on a tenu compte, dans l'obtention des résultats du tableau 29, des relations entre les paramètres de maille des différents polytypes proposés par Takeuchi et Kudoh (1975): *vide supra*.

Notons que les valeurs des paramètres de maille obtenues pour les szaïbelyites plus ferreuses de Cacova Ierii, Masca Baisoara ou Ocna de Fier sont assez proches de celles obtenues pour les szaïbelyites exemptes de fer ou presque de Baita Bihor ou Pietroasa. Vus les taux de substitution importants dans certains échantillons étudiés (selon les données du tableau 27, à Cacova Ierii et Masca-Baisoara, le remplacement de Mg par Fe et Mn conduit à une occupation du site octaédrique allant jusqu'à 7,81 % par des cations ayant des rayons ioniques nettement supérieurs) les variations modiques et apparemment aléatoires des constantes cristallographiques sont étonnantes. Ce comportement en apparence anormal, qui ne tient pas compte de la relation théorique directe entre les paramètres et le rayon ionique du cation hexacoordonné, est explicable par la structure du minéral (chapitre 4.5.2). Il semble que, pour des taux limités de substitution de Mg par  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , la modification de la valeur de l'angle existant entre les deux triangles ( $BO_3$ ) et ( $BO_2OH$ ) du groupe pyroborate, peut compenser l'expansion en volume de la maille unité. Cette constatation semble entrer en conflit avec les données de Brovkin et Nekrasov (1966), qui ont constaté une corrélation linéaire positive entre le volume de la maille et la teneur en manganèse, exprimée comme rapport molaire  $m = MnO/(MnO+MgO) \cdot 100$  (%), mais elle est explicable si l'on tient compte du nombre

limité de données utilisées par ces auteurs pour des valeurs de  $m$  inférieures à 10 %. Une raison supplémentaire pour cette apparente contradiction peut être trouvée dans le même article de Brovkin et Nekrasov (1966): les corrélations positives entre les paramètres de la maille unité ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) et le paramètre  $m$  sont doublées par une corrélation inverse entre la valeur de l'angle  $\beta$  et ce dernier. Il en résulte une influence en sens inverse sur le volume, probablement plus importante pour des teneurs en manganèse inférieures.

Mentionnons enfin que la corrélation linéaire directe entre  $m$  et le produit  $a \cdot \sin\beta$ , déterminée et quantifiée par Brovkin et Nekrasov (1966), même si elle est possible à retrouver si on compare les données des tableaux 29 et 26 et 27 respectivement, ne permet pas la déduction correcte des teneurs en sussexite des termes analysés. En utilisant la formule de Brovkin et Nekrasov (1966):

$$m = (a \cdot \sin\beta - 12,48)/0,00255,$$

on peut calculer, pour des valeurs  $a \cdot \sin\beta$  allant de 12.471 à 12.599 Å (tableau 29), des teneurs en sussexite allant jusqu'à 46,67 moles %, nettement supérieures à celles qu'on constate en regardant les données du chimisme. On peut en déduire que l'influence complémentaire sur l'augmentation du produit  $a \cdot \sin\beta$  due à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les sites octaédriques est loin d'être négligeable. On doit penser en conséquence que, même soumis à une influence de sens contraire due à l'accommodation de l'angle B-O-B aux différentes contraintes exercées par l'environnement cationique, les paramètres de maille de la szaïbelyite enregistrent en général une augmentation avec les teneurs en fer et manganèse hexacoordonnés. Le caractère aléatoire de cette tendance croissante doit être recherché, selon toutes les apparences, dans la présence supplémentaire d'autres cations, tels que  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , dans les structures de certains échantillons. Enfin, une vue comparative sur les données structurales du tableau 29 et sur les données de chimisme (tableaux 26 et 27) prouve que, même si elle n'est pas systématique, l'augmentation des paramètres de maille avec les teneurs en sussexite et  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  dans la solution solide existe. Le fait que les szaïbelyites de Cacova Ierii aient généralement des paramètres de maille supérieurs à ceux des szaïbelyites de Baita Bihor et Pietroasa ne fait que confirmer cette observation.

#### 4.5.10. Analyse thermique

##### 4.5.10.1. Comportement thermique

Les synthèses hydrothermales de borates magnésiens menées par Grigoriev et Nekrasov (1966) ou par Aleksandrov (1974) ont prouvé que le facteur principal qui contrôle la stabilité des phases dans le système  $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  est la température. De plus, Aleksandrov (1974) a montré

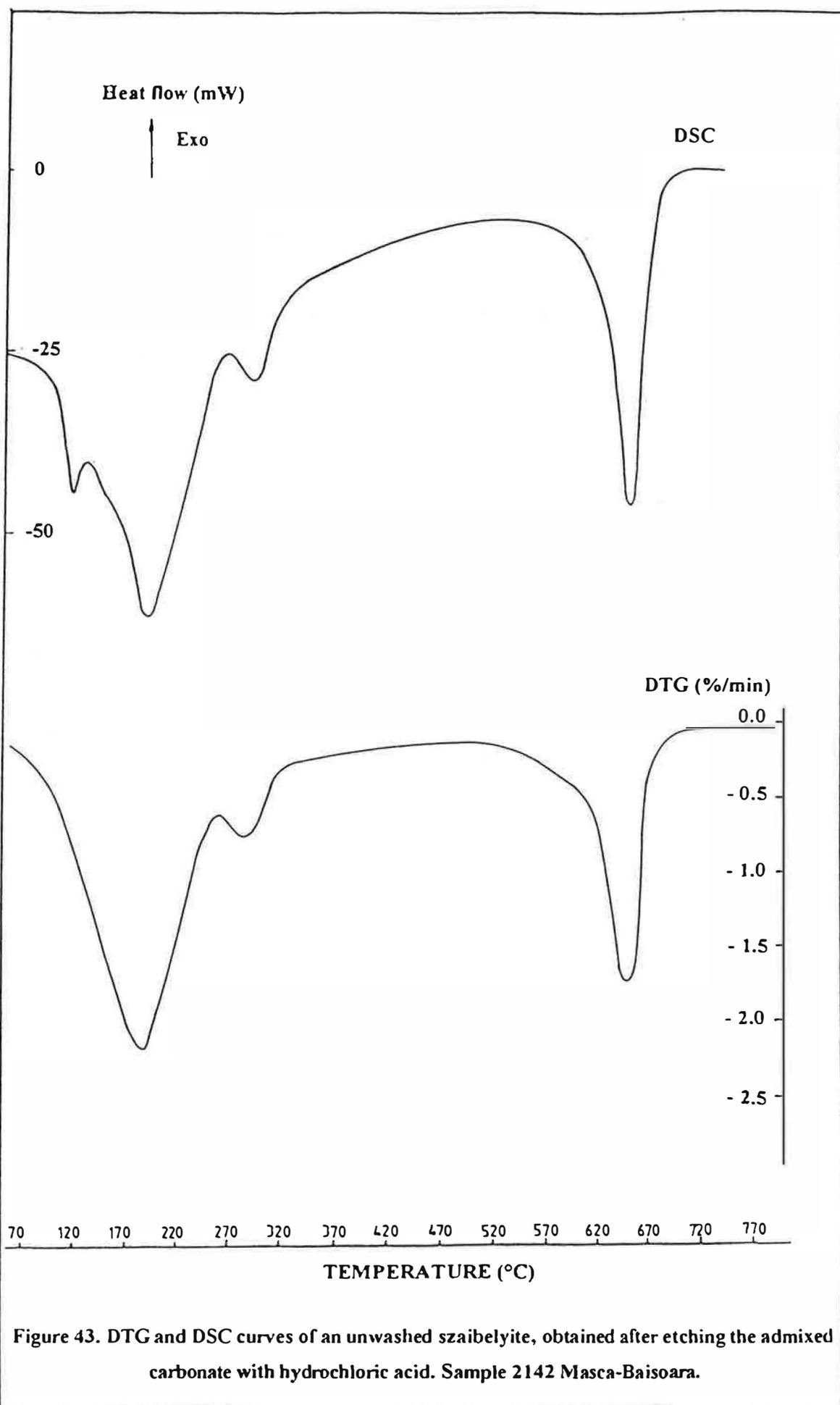
que, au cours des processus naturels, le pH n'a pas d'effet sur la stabilité des borates magnésiens. De ce fait, les comportements thermiques des szaïbelyites naturelles ont été étudiés principalement pour donner une réponse aux questions liées à leur stabilité dans les systèmes de skarn.

Les études antérieures ont mis en évidence que la courbe d'analyse thermique différentielle de la szaïbelyite montre un seul pic endothermique important, correspondant à la déshydratation. Il a été positionné autour de 620°C par Lisitsin *et al.* (1985 b), autour de 640°C par Melnik *et al.* (1984), autour de 670°C par Watanabe (1953) ou par Lisitsin *et al.* (1985 a), autour de 680°C par Lee (1958) et autour de 690°C par Shabynin (1955). De faibles effets thermiques supplémentaires et un excès d'eau dans la structure cristalline ont pu être mis en évidence par Grigoriev *et al.* (1966), qui ont observé, à partir des courbes thermogravimétriques, des pertes de poids supérieures aux pertes correspondantes à la stoechiométrie. Ces résultats tendent à prouver l'existence d'une nouvelle espèce minérale, que Grigoriev *et al.* (1966) ont nommé «hydroxylszaïbelyite». Selon la description originelle, celle-ci pourrait être un polytypoïde de la szaïbelyite, avec une teneur en H<sub>2</sub>O plus élevée et une substitution non négligeable d'hydrogène aux groupes (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup>. Si on regarde la structure (*vide supra*, 4.5.2) on constate effectivement que les différences induites par ce type de substitution sont trop grandes pour garder une maille de type szaïbelyite, donc l'existence de cette espèce nouvelle est douteuse.

D'où viennent cependant les effets observés par Grigoriev *et al.* (1966) sur certaines courbes thermiques? La réponse a été trouvée quand on a observé sur les courbes DTA de certains échantillons analysés par nous presque les mêmes effets que ceux notés par les auteurs mentionnés sur les "hydroxylszaïbelyites" qu'ils ont synthétisées. Puisque la szaïbelyite passe très lentement en solution dans HCl concentré, à froid, tandis que la ludwigite, la magnétite et même la kotoïte passent beaucoup plus vite, ce type de séparation chimique a été utilisé pour obtenir les échantillons utilisés. Pour volatiliser les traces d'acide orthoborique qui résulte de l'attaque, les échantillons ont été chauffés 2 heures à 150°C. Après une attaque acide de 6 heures, suivi de ce chauffage léger, seule la szaïbelyite résiste comme phase principale. Si l'on admet que des traces de sassolite résultent également de l'attaque et qu'elles sont piégées dans les interstices des gerbes de szaïbelyite, on doit retrouver les effets de la présence de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> sur les courbes thermiques des certains échantillons et surtout avant leur chauffage à 150°C. En fait, comme Allen (1957) l'a montré, la courbe DTA de la sassolite montre un seul effet endothermique, centré autour de 160°C, qui commence vers 120°C et correspond à la volatilisation de l'échantillon analysé. La vitesse de chauffe de 30°C/minute utilisée par Allen (1957) est élevée, et est susceptible d'entraîner, à cause de la forte dérive, une simplification de la forme de la courbe correspondante à cet effet (Arens, 1951).

En effet, la courbe DTG d'une szaïbelyite qui n'a pas été chauffée pour la volatilisation de l'acide orthoborique résultant de la séparation par voie chimique, enregistrée à une vitesse de chauffe de 10°C/minute (figure 43) montre un effet endothermique principal centré autour de 180°C, doublé par un autre, autour de 200°C. Sur la courbe DTA correspondante, non reproduite ici, les deux effets sont bien visibles mais sont précédés par une faible inflexion vers 150°C. Les deux effets supplémentaires sont plus faciles à percevoir sur la courbe DSC, où ils sont aperçus comme deux épaulements distincts situés d'un côté et de l'autre du crochet principal (figure 43). Un effet similaire, avec un seul crochet endothermique supplémentaire, a été observé par Reynaud (1977), entre 50 et 250°C, sur les courbes DTA d'un mélange  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. L'effet en cause a été attribué également à la déshydratation pyrolytique de l'acide orthoborique, dont la volatilisation a été décrite par cet auteur comme traînante, "avec dégagement de vapeur d'eau et formation d'un verre d'anhydride borique très lent à déshydrater". Ce comportement est facile à expliquer par analogie avec ce qu'on connaît sur le comportement thermique des verres boratés de plomb. Ainsi que Bergeron *et al.* (1963) l'ont montré, des crochets anormaux peuvent être observés sur les courbes DTA de la plupart des ces composés, sans indiquer nécessairement un changement de phase dans l'échantillon analysé. Ceux-ci sont dus à la coalescence des particules, qui se décollent temporairement des murs de la nacelle en platine, en créant une couche isolante d'air qui sert de barrière thermique et empêche l'enregistrement de l'effet endothermique. La situation doit être semblable pour les mélanges sassolite - szaïbelyite, où la coalescence des particules intervient à la suite du vide produit par la volatilisation de l'acide orthoborique. En conclusion, selon toutes les apparences, les "hydroxylszaïbelyites" analysées par Grigoriev *et al.* (1966) sont en réalité des mélanges sassolite - szaïbelyite, et les premières pertes en poids attribuées par ces auteurs au départ de l'eau ont été produites par la volatilisation de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

En revenant aux courbes thermiques des szaïbelyites "normales" enregistrées par nous (figures 44 et 45), on doit mentionner que, pour la plupart des échantillons, qui ne contiennent pas de traces d'autres borates, la courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA) indique une faible perte de poids graduelle, avant la température de l'effet endothermique marquant, sur les courbes DTA, DTG et DSC, la déshydratation de l'hydroxypyroborate. Cette perte de poids est également due à la déshydratation.



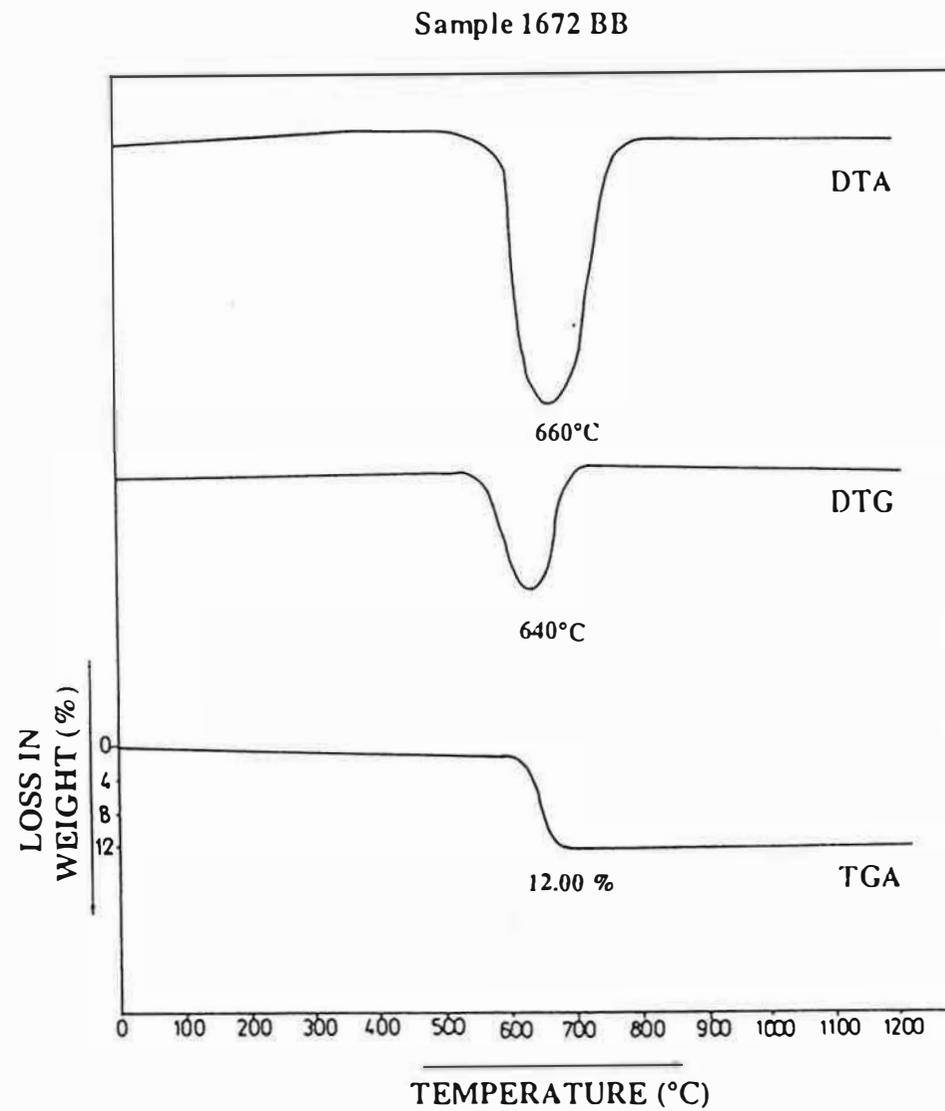
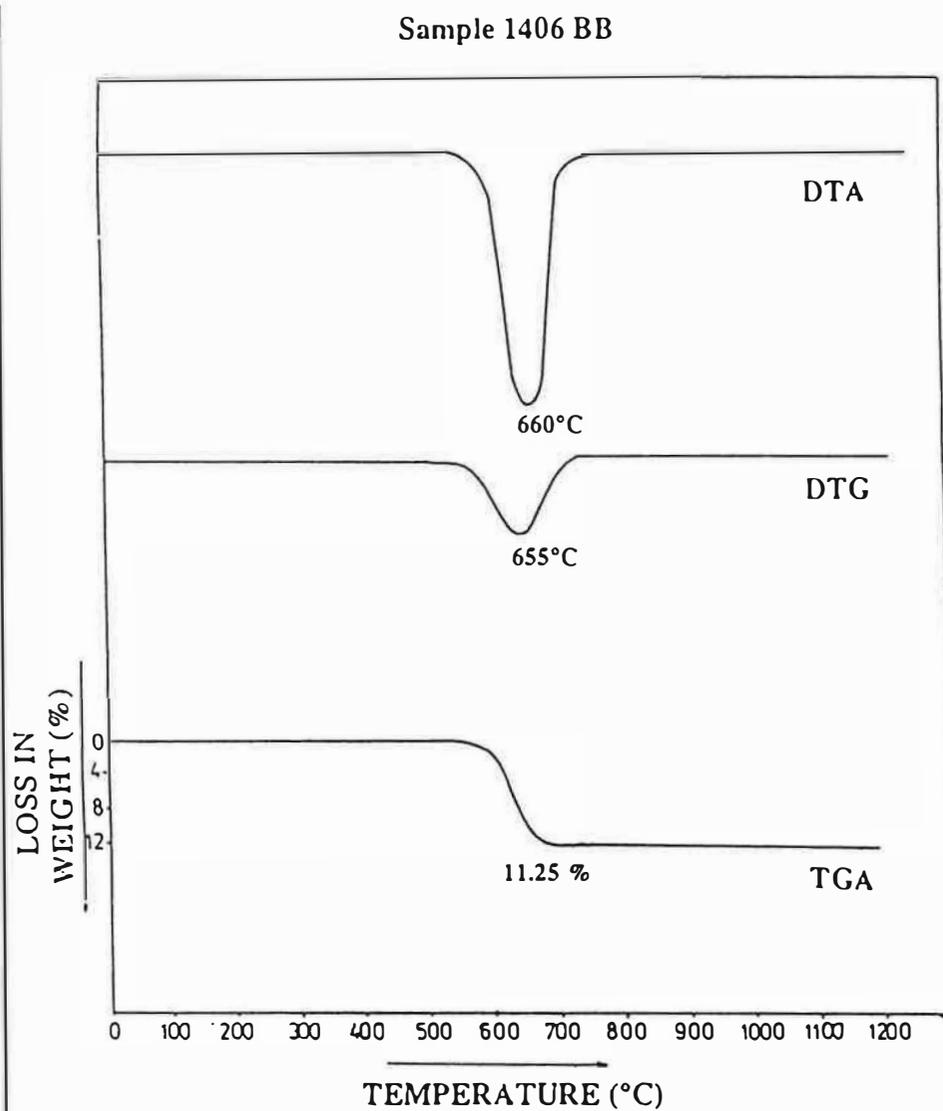


Figure 44. Thermal curves recorded for selected samples of szaibelyite from Baita Bihor: differential thermal analysis (top), differential thermogravimetric (middle) and thermogravimetric (bottom).

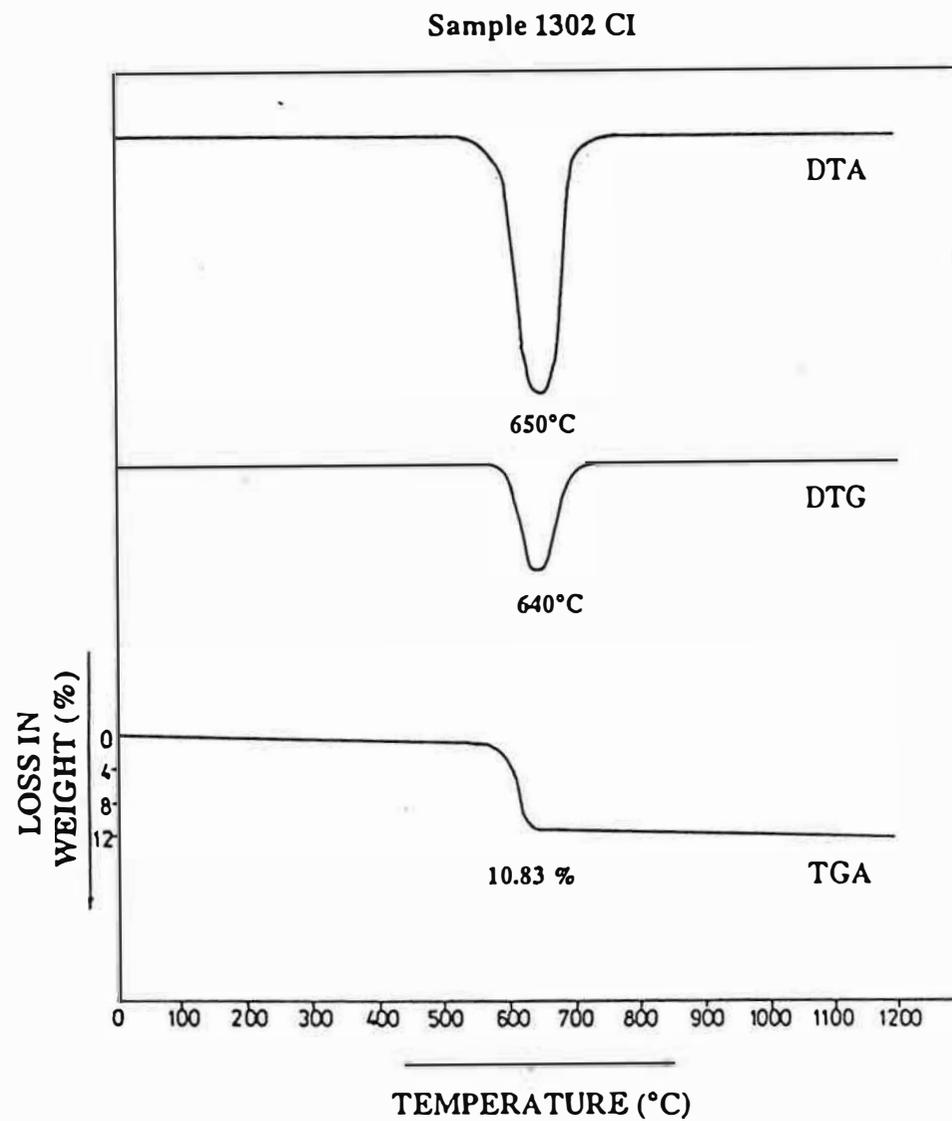
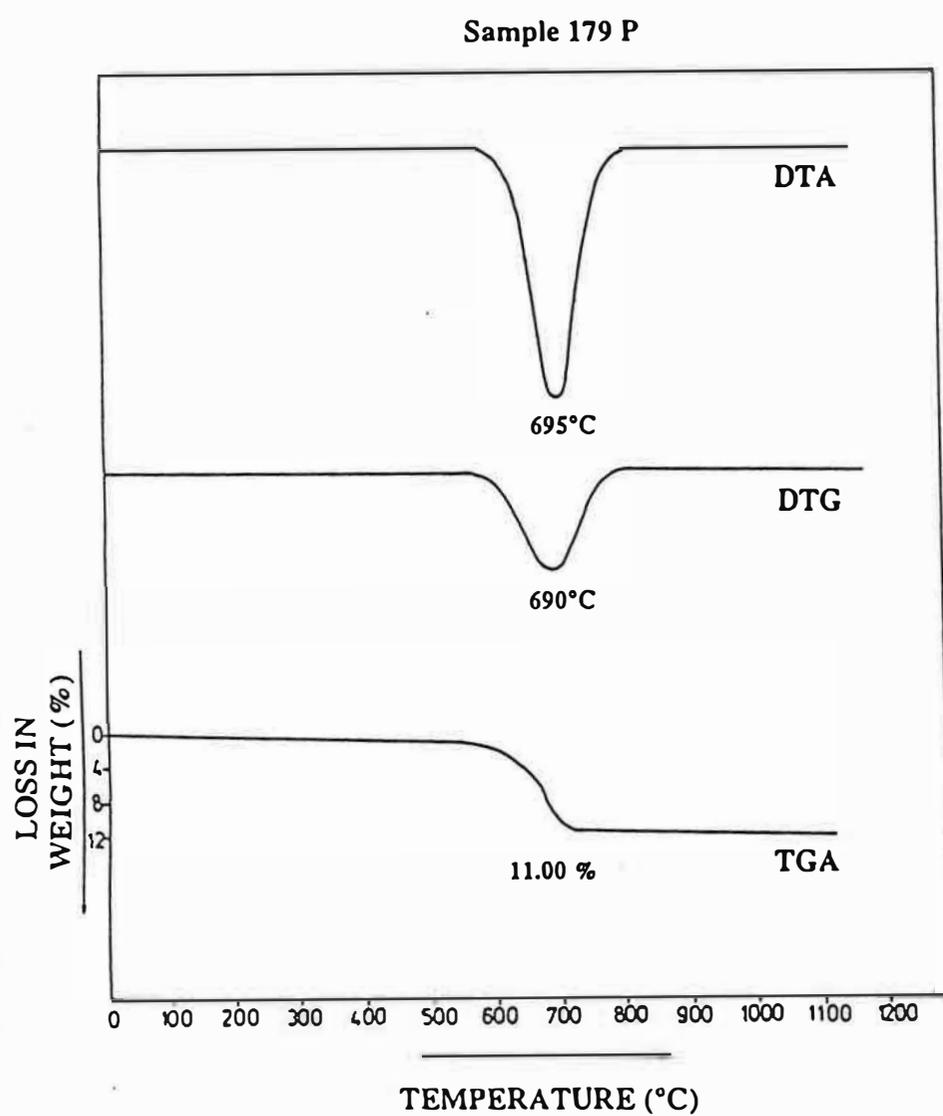


Figure 45. Thermal curves recorded for selected samples of szaibelyite from Pietroasa (left) and Cacova Ierii (right): differential thermal analysis (top), differential thermogravimetric (middle) and thermogravimetric (bottom).

L'analyse continue par spectrométrie d'absorption infrarouge des gaz évacués, a prouvé, au moins pour l'échantillon 1821, que l'eau en vapeur est la seule phase éliminée. Celle-ci a été mise en évidence par ses bandes d'absorption à  $3000-3700\text{ cm}^{-1}$  (deux bandes distinctes, qui matérialisent les vibrations de valence des liaisons O-H, positionnées tout près des fréquences théoriques données par Strens, 1972, pour la vapeur d'eau, c'est-à-dire  $3151$  et  $3652\text{ cm}^{-1}$ ) et  $1550 - 1650\text{ cm}^{-1}$  ( $1595\text{ cm}^{-1}$  cf. Strens, 1972, due aux vibrations de déformation de l'eau sous forme de vapeur). Les dégagements plus ou moins continus de vapeur d'eau avant le palier de température qui marque la déshydratation suivie par la destruction de la structure de type szaibelyite, sont mineurs et ne donnent pas des spectres très nets. Sur la courbe thermopondérale de l'échantillon 1821 la perte de poids commence lentement dès le début du chauffage, devenant rapide vers  $660^\circ\text{C}$  pour s'achever brutalement vers  $690^\circ\text{C}$ . La perte graduelle de poids avant  $660^\circ\text{C}$  ne dépasse jamais 5 %, correspondant au départ de moins d'une molécule d'eau. Compte tenu que l'étude diffractométrique conjointe n'indique pas de changements de phase, il est vraisemblable que la déshydratation graduelle du composé comporte une oxydation de traces de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  respectivement, destinée à maintenir l'équilibre des charges électriques.

**Table 30. Thermal behaviour of selected samples of szaibelyite from Romania**

| Sample, location | Temperature of the main endothermic effect on various curves ( $^\circ\text{C}$ ) |                    |                    | Cumulative loss in weight on TGA <sup>(1)</sup> curve (%) |                        | Loss of ignition (%)   |                        | Enthalpy, based on the DSC curve (mJ) |
|------------------|---|--------------------|--------------------|---|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|
|                  | DTA <sup>(1)</sup>  | DTG <sup>(1)</sup> | DSC <sup>(2)</sup> | at $600^\circ\text{C}$                                    | at $700^\circ\text{C}$ | at $600^\circ\text{C}$ | at $700^\circ\text{C}$ |                                       |
| 1043 BB          | 670   | 655                | 662                | 3.39  | 12.58                  | 3.05                   | 12.82                  | -7117.93                              |
| 1406 BB          | 660   | 655                | -                  | 0.55  | 11.25                  | 0.50                   | 11.20                  | -                                     |
| 1659 BB          | 655   | 635                | -                  | 1.90  | 12.50                  | 1.75                   | 12.36                  | -                                     |
| 1672 BB          | 660   | 640                | -                  | 1.30  | 12.00                  | 1.25                   | 12.04                  | -                                     |
| 1848 BB          | 660   | 635                | 659                | 1.78  | 10.26                  | 1.54                   | 11.08                  | -7654.98                              |
| 134 P            | 670   | 650                | 665                | 3.82  | 13.25                  | 4.12                   | 14.27                  | -7548.59                              |
| 179 P            | 695   | 690                | -                  | 0.60  | 11.00                  | 0.55                   | 11.23                  | -                                     |
| 1877 P           | 670   | 660                | -                  | 1.50  | 12.05                  | 1.20                   | 12.03                  | -                                     |
| 2210 P           | 670   | 655                | 660                | 1.40  | 11.82                  | 1.35                   | 12.04                  | -8463.77                              |
| 1302 CI          | 650   | 640                | 629                | 0.30  | 10.83                  | 0.56                   | 11.08                  | -15768.22                             |
| 1821 CI          | 670   | 660                | 662                | 2.26  | 11.90                  | 2.54                   | 11.48                  | -5989.66                              |
| 2222 CI          | 662   | 645                | 660                | 1.30  | 11.10                  | 1.45                   | 11.28                  | -6243.54                              |
| 2223 CI          | 660   | 640                | 662                | 2.75  | 12.50                  | 2.80                   | 12.60                  | -8223.84                              |
| 1168 OF          | -   | -                  | 643                | 4.78  | 14.09                  | 5.12                   | 14.25                  | -9368.98                              |
| 2242 MB          | -   | -                  | 662                | 2.52  | 11.61                  | 2.75                   | 12.27                  | -7342.88                              |

(1) - recorded in air, at a heating rate of  $10^\circ\text{C} / \text{min}$ .

(2) - recorded in argon, at a heating rate of  $20^\circ\text{C} / \text{min}$ .

Pour les échantillons analysés, la courbe thermogravimétrique (DTG) indique un seul palier vers 650°C, qui correspond à la rupture de pente de la courbe TGA, ce qui signifie que la déshydratation totale est suivie par la destruction du réseau. La perte totale de poids à cette température varie, selon l'échantillon analysé, de 8,48 à 10,70 % (tableau 30), ce qui est toujours inférieur à la teneur théorique en H<sub>2</sub>O de la szaïbelyite: 10,71 %. La signification de ce comportement est facile à comprendre: la déshydratation du minéral s'amorce lentement avant la destruction de sa structure, en touchant les hydroxyles "libres". Observons également que les teneurs en eau déduites de la perte de poids à 700°C observée à l'analyse thermogravimétrique se situent généralement assez près des teneurs en eau déterminées en utilisant la méthode Penfield (tableau 26). Celles-ci sont également comparables aux pertes au feu réalisées au four, par chauffage progressif et pesées intermédiaires à 600°C puis à 700°C du produit soustrait et refroidi (tableau 30). Après la dernière température, la perte de poids s'est stabilisée et aucune variation significative n'a été observée sur le produit chauffé jusqu'à 1000°C.

#### 4.5.10.2. Examen des produits chauffés

Ainsi qu'on l'a déjà mentionné, par chauffage à l'air de 25 à 600°C, le diagramme de rayons X de la szaïbelyite reste inchangé, mais on observe un faible déplacement des raies principales vers des valeurs plus petites de l'angle  $(2)\theta$  : figure 46. Cependant, au-dessus de 300°C, le composé est moins cristallisé et les raies du diagramme de poudre sont plus floues. Les dépouillements des diffractogrammes de poudre de l'échantillon 1821, chauffé à 150 et 300°C, sont données dans le tableau 31, à côté des données similaires obtenues à la température ambiante (25°C). Malgré le soin apporté pour préparer une poudre aussi désorientée que possible, les diffractogrammes du tableau 31 ne fournissent pas une population de raies comparable à celle obtenue par analyse en poudres pressées. De plus, l'utilisation d'un détecteur linéaire diminue la précision de l'enregistrement. Pour cette raison, les données du tableau 31 ont été corrigées d'après les données similaires enregistrées, pour le même échantillon, à l'aide d'un détecteur ponctuel (tableau A.13 de l'annexe 1). L'exploitation des données obtenues au-dessus de 300°C est difficile à cause d'un affaïssement général des raies de diffraction. Le calcul des paramètres de maille avant cette température (tableau 31) conduit, ainsi qu'on peut s'y attendre, à l'enregistrement d'une augmentation du volume de la maille unité avec la température, à cause de la dilatation due au chauffage. Il est manifeste enfin que ce sont les valeurs de  $a$  et  $b$  qui sont les plus sensibles à la dilatation thermique, alors que la variation aléatoire du paramètre  $c$  amène des modifications visibles de l'angle  $\beta$  (tableau 31).

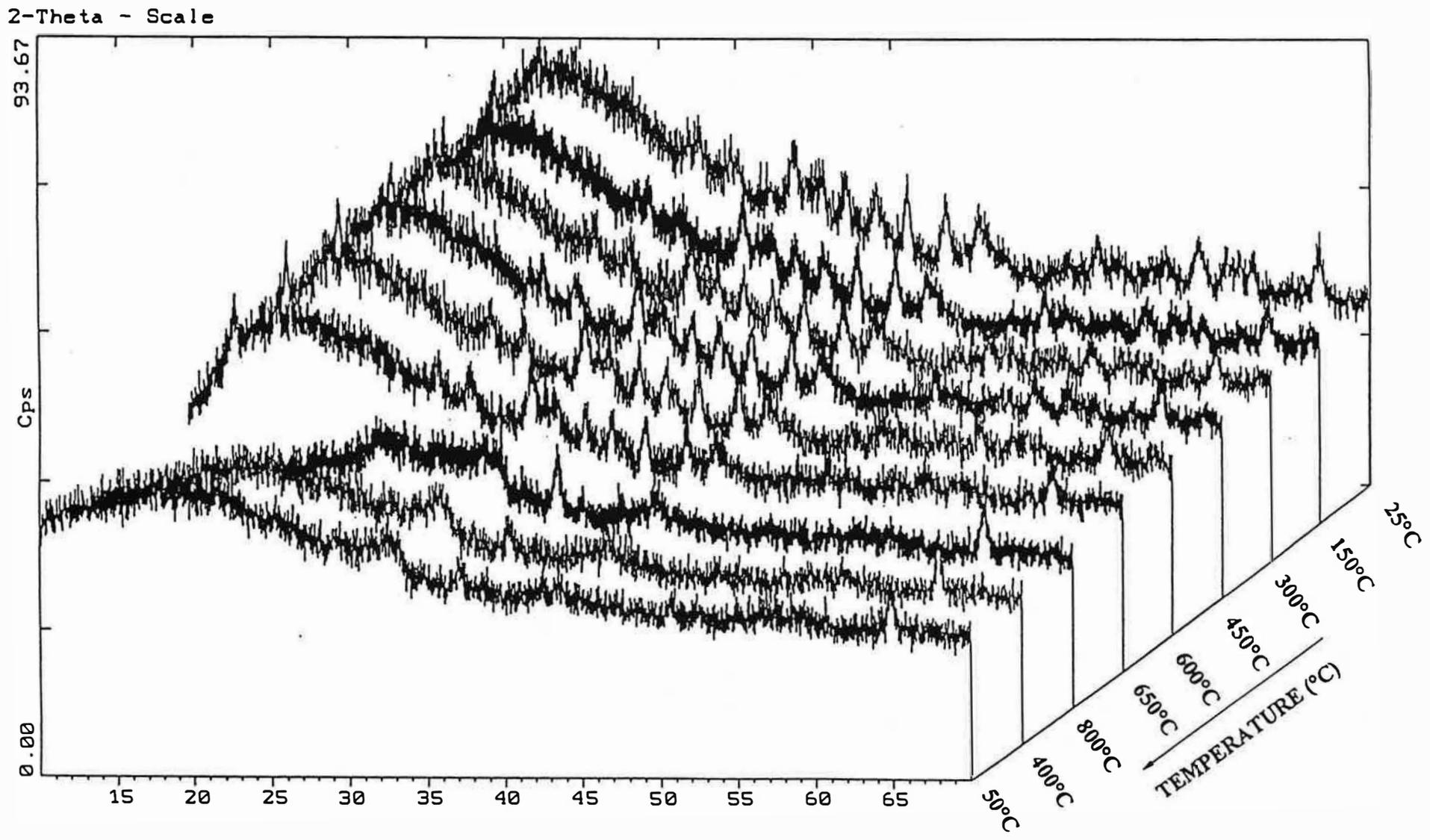


Figure 46. X-ray powder diffraction data on szaibelyite heated at various temperatures.

Sample 1821 Cacova Ierii.

**Table 31. X-ray powder diffraction data of szaibelyite heated at different temperatures (sample 1821 Cacova Ierii) <sup>(1)</sup>**

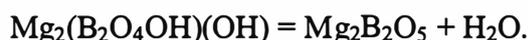
| Crt. no.                      | Pattern taken at 25°C  |                        |                               | Pattern taken at 150°C |                        |                                | Pattern taken at 300°C |                        |                  | (hkl)  |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|
|                               | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>              | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>               | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |
| 1                             | 6.2104                 | 6.2434                 | 100                           | 6.2696                 | 6.2770                 | 100                            | 6.3538                 | 6.2817                 | 100              | (200)  |
| 2                             | 3.2418                 | 3.2491                 | 85                            | 3.2739                 | 3.2626                 | 80                             | 3.2848                 | 3.2714                 | 85               | (320)  |
| 3                             | 2.6597                 | 2.6633                 | 70                            | 2.7343                 | 2.6727*                | 70                             | 2.6993                 | 2.6825*                | 70               | (330)  |
| 4                             | 2.5353                 | 2.5407                 | 75                            | 2.6154                 | 2.5162*                | 65                             | 2.5325                 | 2.5377                 | 80               | (-221) |
| 5                             | 2.4272                 | 2.4283                 | 70                            | 2.4386                 | 2.4409                 | 70                             | 2.4443                 | 2.4434                 | 70               | (510)  |
| 6                             | 2.3147                 | 2.3135                 | 70                            | 2.3176                 | 2.3172                 | 65                             | 2.3258                 | 2.3258                 | 65               | (031)  |
| 7                             | 2.2034                 | 2.2046                 | 70                            | 2.2108                 | 2.2115                 | 65                             | 2.2217                 | 2.2212                 | 70               | (340)  |
| 8                             | 2.0824                 | 2.0811                 | 65                            | 2.0928                 | 2.0923                 | 60                             | 2.0964                 | 2.0939                 | 70               | (600)  |
| 9                             | 1.9953                 | 1.9975                 | 65                            | 1.9959                 | 2.0045                 | 60                             | 2.0067                 | 2.0119                 | 65               | (440)  |
| 10                            | 1.9715                 | 1.9728                 | 60                            | 1.9748                 | 1.9779                 | 55                             | 1.9888                 | 1.9883                 | 60               | (250)  |
| 11                            | 1.9333                 | 1.9321                 | 55                            | -                      | -                      | -                              | -                      | -                      | -                | (620)  |
| 12                            | 1.7588                 | 1.7582                 | 55                            | 1.7617                 | 1.7674                 | 55                             | 1.7663                 | 1.7690                 | 60               | (710)  |
| 13                            | 1.6927                 | 1.6923                 | 55                            | 1.6896                 | 1.6871                 | 50                             | 1.6989                 | 1.6989                 | 50               | (-251) |
| 14                            | 1.6022                 | 1.5997                 | 50                            | -                      | -                      | -                              | 1.6111                 | 1.6121                 | 50               | (360)  |
| 15                            | 1.5536                 | 1.5526                 | 55                            | 1.5437                 | 1.5433                 | 45                             | 1.5609                 | 1.5559                 | 55               | (-451) |
| 16                            | 1.5127                 | 1.5121                 | 50                            | 1.5118                 | 1.5120                 | 50                             | -                      | -                      | -                | (-161) |
| 17                            | 1.4946                 | 1.4880*                | 55                            | 1.5118                 | 1.5118                 | 50                             | -                      | -                      | -                | (631)  |
| 18                            | 1.4738                 | 1.4749                 | 55                            | 1.4792                 | 1.4783                 | 45                             | 1.4878                 | 1.4867                 | 50               | (170)  |
| a = 12.563(8) Å               |                        |                        | a = 12.589(13) Å              |                        |                        | a = 12.617(21) Å               |                        |                        |                  |        |
| b = 10.397(5) Å               |                        |                        | b = 10.420(6) Å               |                        |                        | b = 10.480(9) Å                |                        |                        |                  |        |
| c = 3.126(6) Å                |                        |                        | c = 3.119(7) Å                |                        |                        | c = 3.130(11) Å                |                        |                        |                  |        |
| β = 96.30(14)°                |                        |                        | β = 94.20(10)°                |                        |                        | β = 95.20(47)°                 |                        |                        |                  |        |
| V = 405.845(6) Å <sup>3</sup> |                        |                        | V = 408.046(9) Å <sup>3</sup> |                        |                        | V = 412.163(15) Å <sup>3</sup> |                        |                        |                  |        |

(1) - Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 5; 3; 5. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

La déshydratation, qui se produit entre 600 et 700°C pour une vitesse de chauffe de 20°C/minute, apporte un changement perceptible du diagramme de poudre. Portée au-dessus de 690°C, la szaibelyite est donc détruite. Ses raies à 6,35 Å (200), 3,30 Å (320) et à 2,45 Å, encore visibles à 600°C, disparaissent à 700°C, mais, dès cette température et simultanément à la déshydroxylation, de larges réflexions témoignent l'élaboration d'une autre phase. Cette phase, provenant de la décomposition, donne un diffractogramme à part, identique à celui du produit chauffé à 900°C puis refroidi, et ressemblant au diagramme obtenu pour la suanite par Mrose et Fleischer (1963). Cette phase est remarquablement stable, dans la mesure où les spectres de diffraction obtenus sur l'échantillon refroidi (figure 46) ne montrent aucune modification qualitative.

#### 4.5.10.3. Résidu

Comme on l'a déjà mentionné (*vide supra*), le résidu de l'analyse thermique de la szaïbelyite représente le produit d'une réaction de déshydratation de type:



Du point de vue chimique, le résidu est donc identique à la suanite. Même si on peut imaginer des différences de structure, les propriétés des poudres obtenues doivent être très proches de celles de la suanite, qui sera, par conséquent, le terme de comparaison le plus approprié.

Les données diffractométriques prélevées sur des résidus de déshydratation des szaïbelyites de différentes occurrences sont rassemblées dans les tableaux A.21 à A.23 de l'annexe 1. Les diagrammes de poudre sont répartis en deux groupes: le premier (tableau A.21 et A.22) correspond aux résidus de chauffage à 800°C en atmosphère inerte (argon) et le deuxième (tableau A.23) aux résidus de chauffage à 900°C, dans l'air. Sans essayer de donner une interprétation exacte de la symétrie des poudres analysées, on constate que nos diagrammes montrent des fortes analogies avec ceux donnés par Mrose et Fleischer (1963) pour la suanite monoclinique (dont un est reproduit dans la fiche JCPDS 16-168), mais différent plus ou moins du diagramme obtenu par Zongshan et Yushan (1984) sur une suanite synthétique, indiquée comme triclinique (fiche JCPDS 15-537). On peut constater que la suanite triclinique indiquée par Zongshan et Yushan (1984) est caractérisée par la présence d'un doublet de raies de forte intensité à  $d = 2,58 - 2,54 \text{ \AA}$ , qui correspondent respectivement aux réflexions  $(0\bar{2}1)$  et  $(021)$  du composé. D'après les tableaux A.21 - A.23, on constate que sur nos diagrammes ce doublet est remplacé par une seule réflexion centrée vers  $2,56 \text{ \AA}$ , comme dans les diagrammes de Mrose et Fleischer (1963). De plus, la suanite triclinique de Zongshan et Yushan (1984) présente aussi une raie assez intense dont le sommet se situe vers  $1,95 \text{ \AA}$  et une raie moins intense à  $1,89 \text{ \AA}$ . Ces raies, dont la première n'a pas été reconnue et la deuxième est fortement atténuée sur les diffractogrammes de Mrose et Fleischer (1963), sont absentes ( $1,95 \text{ \AA}$ ) ou visiblement déplacées ( $1,89 \text{ \AA}$ ) sur nos diagrammes. Nos données sont donc partiellement contradictoires avec celles de Zongshan et Yushan (1984) et permettent de douter de la symétrie triclinique des matériaux étudiés. D'autre part, les similitudes entre nos diagrammes de poudre et ceux présentés par Mrose et Fleischer (1963) conduisent à la conclusion que le résidu de la déshydratation de la szaïbelyite a très probablement une symétrie monoclinique.

Les diagrammes de poudre des tableaux A.21 - A.23 ont été donc indicés sur la base d'une maille monoclinique, en respectant les conditions d'extinction observées par Mrose et Fleischer (1963). Pour les réflexions situées aux valeurs  $2\theta$  supérieures à  $60^\circ$ , qui n'ont pas été indicées par Mrose et Fleischer (1963), les indices (hkl) ont été établis en utilisant le programme d'affinement

par moindres carrés proposé par Appleman et Evans (1973), dans sa variante pour micro-ordinateur (Benoit, 1986). Le calcul des paramètres de maille, après affinement par moindres carrés réalisé en utilisant le même programme, donne les valeurs reportés dans le tableau 32.

**Table 32. Crystallographic data for  $Mg_2B_2O_5$  obtained as breakdown product of szaibelyite**

| Crt. no. | Sample  | Mole % $Fe_2B_2O_5^*$ | Cell parameters    |                    |                    |                      | Cell volume ( $\text{\AA}^3$ )** |
|----------|---------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------------------|
|          |         |                       | a ( $\text{\AA}$ ) | b ( $\text{\AA}$ ) | c ( $\text{\AA}$ ) | $\beta$ ( $^\circ$ ) |                                  |
| 1        | 1043 BB | 0.15                  | 12.302(2)          | 3.126(1)           | 9.177(3)           | 104.53(2)            | 341.558                          |
| 2        | 1406 BB | 0.15                  | 12.295(5)          | 3.122(1)           | 9.201(6)           | 104.38(3)            | 342.148                          |
| 3        | 1672 BB | 0.56                  | 12.308(11)         | 3.126(6)           | 9.211(6)           | 104.40(4)            | 343.263                          |
| 4        | 1848 BB | 0.45                  | 12.311(5)          | 3.126(1)           | 9.203(5)           | 104.05(3)            | 343.541                          |
| 5        | 1168 OF | 0.95                  | 12.301(6)          | 3.122(2)           | 9.173(6)           | 104.31(3)            | 341.339                          |
| 6        | 1302 CI | 2.18                  | 12.304(4)          | 3.127(1)           | 9.185(5)           | 104.47(2)            | 342.127                          |
| 7        | 1821 CI | 3.55                  | 12.304(2)          | 3.131(1)           | 9.159(3)           | 104.57(1)            | 341.455                          |
| 8        | 2222 CI | 1.60                  | 12.260(12)         | 3.126(8)           | 9.140(9)           | 104.87(9)            | 338.561                          |
| 9        | 2223 CI | 2.84                  | 12.308(10)         | 3.149(7)           | 9.163(9)           | 104.49(8)            | 343.839                          |
| 10       | 2142 MB | 3.06                  | 12.325(5)          | 3.122(1)           | 9.194(5)           | 104.08(2)            | 343.138                          |
| 11       | 134 P   | 0.50                  | 12.285(12)         | 3.111(7)           | 9.199(10)          | 104.20(5)            | 340.830                          |
| 12       | 1877 P  | 0.90                  | 12.318(10)         | 3.106(5)           | 9.219(7)           | 104.46(5)            | 341.597                          |
| 13       | 2210 P  | 0.40                  | 12.222(9)          | 3.136(7)           | 9.164(8)           | 104.28(6)            | 340.394                          |

\* - as deduced by calculation, based on the chemical data on primary szaibelyite in Tables 26 and 27.

\*\* - standard errors not given.

Un premier examen des diagrammes de poudre des tableaux A.21 - A.23 montre que ceux-ci sont très semblables et, d'après le tableau 32, on remarque l'analogie entre les paramètres cristallographiques. La signification de ces constatations est la même que pour les szaibelyites de départ: de fortes analogies chimiques, données par d'assez faibles teneurs en Mn et  $Fe^{2+}$ . En ce qui concerne les valeurs proches des paramètres de maille calculés pour les résidus des szaibelyites plus ferreuses de Cacova Ierii par rapport à ceux du reste des résidus analysés, il semble que des teneurs faibles en Fe entraînent un aménagement de toute la structure, avec des modifications de l'angle entre les deux triangles ( $BO_3$ ) du groupe pyroborate, qui gardent presque inchangées les dimensions de la maille.

Mentionnons également qu'un essai d'indiciage de nos poudres sur la base d'une maille triclinique, comme Zongshan et Yushan (1984) l'ont proposé, a mené à des différences substantielles entre les distances interplanaires mesurées et celles calculées pour chaque réflexion. Cette confirmation supplémentaire que la symétrie de nos résidus est monoclinique a une

explication pratique. Les synthèses expérimentales réalisées par Toropov et Konovalov (1940), Davis et Knight (1945) ou Mutluer et Timucin (1975) dans le système  $MgO-B_2O_3$  ont conduit à l'obtention, au-dessus de  $850^\circ C$ , du polytype de haute température du pyroborate de magnésium. Comme Mrose et Fleischer (1963) l'ont prouvé, ce polytype a une symétrie triclinique, ce qui n'est pas le cas de la suanite. Celle-ci a été définie comme phase de basse température et synthétisé par voie hydrothermale, au-dessous de  $850^\circ C$ , par Berdesinski (1955) et Grigoriev et Nekrasov (1966). Sur la base des analyses thermiques on peut dire que la suanite *sensu stricto* se transforme par chauffage en  $Mg_2B_2O_5$  triclinique, en subissant une réorganisation structurale, marquée par un faible pic exothermique centré autour de  $1000^\circ C$  environ sur les courbes DTA de Davis et Knight (1945). Ce point de conversion monoclinique  $\rightarrow$  triclinique a été positionné à  $1000^\circ C$  par Watanabe (1953), à  $1050^\circ C$  par Mrose et Fleischer (1963) ou à  $940^\circ C$  par Grigoriev et Nekrasov (1966). Statistiquement, il est donc positionné au-dessus de  $900^\circ C$ , la température maximale de chauffage de nos résidus, qui doivent être monocliniques. La différence devient explicable si l'on tient compte que la synthèse de l'échantillon analysé par Zongshan et Yushan (1984) a été réalisée par chauffage à sec à  $1150^\circ C$  des poudres de  $MgCO_3$  et  $H_3BO_3$ . Pour confirmer nos doutes, le diagramme de poudre enregistré pour une szaïbelyite chauffée à l'air jusqu'à  $1000^\circ C$  puis refroidie indique la présence de la phase triclinique. Plusieurs raies reconnus par Zongshan et Yushan (1984), dont le doublet à  $2,58-2,54 \text{ \AA}$  et la raie à  $1,95 \text{ \AA}$ , ainsi qu'une raie assez intense autour  $1,89 \text{ \AA}$  sont enfin présentes, et l'allure du diffractogramme change. Il en résulte que le changement de phase monoclinique  $\rightarrow$  triclinique se produit vraiment entre  $900$  et  $1000^\circ C$ , ainsi que Grigoriev et Nekrasov (1966) l'ont estimé.

Une fois établie la symétrie du produit de décomposition thermique de la szaïbelyite, on doit mentionner également qu'il est remarquablement stable durant le refroidissement. Une série de données tirées des diffractogrammes enregistrés à différentes températures sur le produit refroidi est présentée dans le tableau 33. Une première remarque qu'on peut faire en regardant ces données est que le produit de haute température présente une cristallinité assez importante, qui certainement a été conservée pendant l'évolution décroissante de la température. Le calcul des paramètres de maille dans l'hypothèse de la symétrie monoclinique ( $P2_1/a$ ) révèle toutefois une anomalie: le produit chauffé à  $800^\circ C$  a un volume de maille unité inférieur à celui du produit chauffé à  $400^\circ C$ . Ce comportement bizarre, ne respectant pas la loi physique de la contraction du réseau durant le refroidissement, doit avoir une explication. A la lumière de l'ensemble des résultats diffractométriques et à la vue des données sur les structures de la szaïbelyite et de la suanite respectivement, on peut proposer le schéma évolutif suivant. Le produit de haute température

présente la cristallinité héritée de la szaibelyite, mais l'organisation cristalline est mauvaise si on la regarde du point de vue de la structure de type suanite. Au fur et à mesure que la recristallisation progresse, le produit tend à se rapprocher de sa structure idéale, donc le volume "collapsé", dû à l'organisation d'un réseau initial "contracté", intermédiaire entre ceux de la szaibelyite et de la suanite, cède la place à une structure d'expansion normale. Celle-ci a été déjà acquise à 400°C, puis le produit continue normalement sa contraction de volume.

**Table 33. X-ray powder diffraction data collected during the cooling of Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained as breakdown product of szaibelyite (sample 1821 Cacova Ierii) <sup>(1)</sup>**

| Crt. no.                        | Pattern taken at 800°C |                        |                                 | Pattern taken at 400°C |                        |                                 | Pattern taken at 50°C  |                        |                  | (hkl)  |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|
|                                 | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |
| 1                               | 2.4318                 | 2.4350                 | 100                             | 2.4491                 | 2.5523*                | 100                             | 2.4314                 | 2.4362                 | 100              | (112)  |
| 2                               | 2.2725                 | 2.2731                 | 88                              | 2.2811                 | 2.2797                 | 85                              | 2.2922                 | 2.2893                 | 90               | (-204) |
| 3                               | 2.0932                 | 2.0861*                | 90                              | 2.1113                 | 2.1085                 | 94                              | 2.0974                 | 2.1006                 | 93               | (-412) |
| 4                               | 2.0701                 | 1.9977                 | 92                              | 2.0177                 | 2.0166                 | 90                              | 2.0211                 | 2.0197                 | 87               | (-602) |
| 5                               | -                      | -                      | -                               | 1.8752                 | 1.8759                 | 72                              | 1.8928                 | 1.8912                 | 82               | (403)  |
| 6                               | -                      | -                      | -                               | 1.8479                 | 1.8483                 | 72                              | 1.8452                 | 1.8472                 | 82               | (-214) |
| 7                               | 1.6795                 | 1.6753                 | 80                              | 1.6823                 | 1.6826                 | 71                              | 1.6841                 | 1.6831                 | 77               | (610)  |
| 8                               | 1.6732                 | 1.6719                 | 80                              | -                      | -                      | -                               | 1.6755                 | 1.6751                 | 82               | (602)  |
| 9                               | 1.6501                 | 1.6498                 | 78                              | 1.6447                 | 1.6447                 | 73                              | 1.6544                 | 1.6502                 | 78               | (214)  |
| 10                              | 1.6399                 | 1.6359                 | 77                              | 1.6354                 | 1.6336                 | 74                              | 1.6373                 | 1.6379                 | 81               | (512)  |
| 11                              | 1.6054                 | 1.6075                 | 79                              | 1.5935                 | 1.5951                 | 76                              | 1.6045                 | 1.6079                 | 79               | (205)  |
| 12                              | 1.5779                 | 1.5809                 | 80                              | -                      | -                      | -                               | 1.5879                 | 1.5885                 | 78               | (-215) |
| 13                              | 1.5515                 | 1.5494                 | 77                              | -                      | -                      | -                               | 1.5522                 | 1.5527                 | 76               | (015)  |
| 14                              | 1.5256                 | 1.5262                 | 77                              | 1.5350                 | 1.5365                 | 72                              | 1.5339                 | 1.5364                 | 75               | (-711) |
| a = 12.257(19) Å                |                        |                        | a = 12.338(10) Å                |                        |                        | a = 12.369(13) Å                |                        |                        |                  |        |
| b = 3.125(9) Å                  |                        |                        | b = 3.157(6) Å                  |                        |                        | b = 3.127(8) Å                  |                        |                        |                  |        |
| c = 9.183(13) Å                 |                        |                        | c = 9.186(14) Å                 |                        |                        | c = 9.233(11) Å                 |                        |                        |                  |        |
| β = 103.72(9)°                  |                        |                        | β = 104.76(5)°                  |                        |                        | β = 104.38(6)°                  |                        |                        |                  |        |
| V = 341.687(835) Å <sup>3</sup> |                        |                        | V = 346.036(424) Å <sup>3</sup> |                        |                        | V = 345.965(741) Å <sup>3</sup> |                        |                        |                  |        |

(1) - Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 5; 6. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Une investigation supplémentaire, par spectrométrie d'absorption infrarouge, des résidus obtenus après le chauffage à 800°C de plusieurs échantillons de szaibelyite, a eu comme principal but la vérification du statut de pyroborate des produits de décomposition. Cette étude est fondée principalement sur l'analyse du domaine de fréquence compris entre 650 et 1600 cm<sup>-1</sup>, qui comprend, ainsi que Takeuchi (1958), Weir et Schroeder (1964) ou Suknev (1969) l'ont indiqué, la plupart des vibrations attribuables au groupe B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Plusieurs spectres d'absorption infrarouge sont

reproduits sur les figures 47 et 48, alors que le tableau 34 regroupe les fréquences et les caractères des principales bandes d'absorption. Mentionnons également qu'un examen du domaine d'absorption de haute fréquence compris entre 2500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , qui comprend normalement les vibrations de valence des liaisons O-H, confirme l'absence générale des bandes dans cet intervalle de fréquence, donc l'élimination des groupes hydroxyle par le chauffage.

Une discussion sur la signification des spectres des figures 47 et 48 s'impose. Ainsi que nous l'avons déjà dit (chapitre 4.3.2), le groupement  $\text{B}_2\text{O}_5$  est formé de deux triangles unis par un point oxygène, disposés en position non coplanaire (coudée). Les positions réciproques des groupements triangulaires  $\text{BO}_3$  dans l'ion  $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$  varient d'un pyroborate à l'autre (Takeuchi, 1952; Takeuchi et Kudoh, 1975). Quand l'encombrement et la symétrie de la maille l'imposent, l'angle B-O-B centré sur l'atome O intermédiaire dépasse de plus l'angle de valence théorique de  $125^\circ 16'$  (Takeuchi, 1952). Cet angle est de  $131^\circ 29'$  dans le pyroborate de magnésium (Takeuchi, 1952), de  $153^\circ$  dans le pyroborate de cobalt (Berger, 1950) et de  $130,6(7)^\circ$  dans l'hydroxypyroborate de magnésium, la *szaïbelyite* (Takeuchi et Kudoh, 1975). Il est donc fortement dépendant des répulsions électrostatiques des atomes O et du caractère ionique plus ou moins prononcé des diverses liaisons, ce qui conduira, du point de vue théorique, aux déplacements relatifs des principales bandes d'absorption infrarouge du domaine analysé. Même si l'on ne dispose pas des données sur la structure cristalline des pyroborates de fer ou de manganèse, on peut supposer que ceux-ci ont des angles B-O-B plus grands que celui du pyroborate de magnésium, donc les teneurs en fer et manganèse de nos résidus influenceront la position des bandes d'absorption. Ce fait est évident si on compare les spectres d'absorption en infrarouge obtenues par Suknev (1970) pour les pyroborates de Mg et de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  respectivement. Un regard sur les données du tableau 34 montre des variations de positionnement limitées, en concordance avec les très faibles variations de chimisme estimées (tableau 32).

En ce qui concerne les bandes rassemblées dans le tableau 34, leur attribution aux différents modes de vibration peut être tentée. Il s'agit en principe, comme nous l'avons déjà dit, des vibrations de valence et de déformation du groupe pyroborate coudé. L'analyse vibrationnelle relative aux modes de vibration de ce groupe conduit à la prévision de 15 bandes d'absorption (Hertzberg, 1945; Hart et Smallwood, 1962; Suknev, 1970), dont seulement 10 ou 12 ont été observées dans le domaine de fréquence pris en considération (Takeuchi, 1952; Weir et Schroeder, 1964; Suknev, 1970). Dans le spectre du pyroborate de magnésium elles ont été enregistrées à environ 1450, 1290, 1260, 1150, 1022, 975, 834, 789, 745, 712, 683 et  $668 \text{ cm}^{-1}$  (Weir et Schroeder, 1964) et peuvent être retrouvées facilement dans les spectres dont le dépouillement est donné dans le tableau 34.

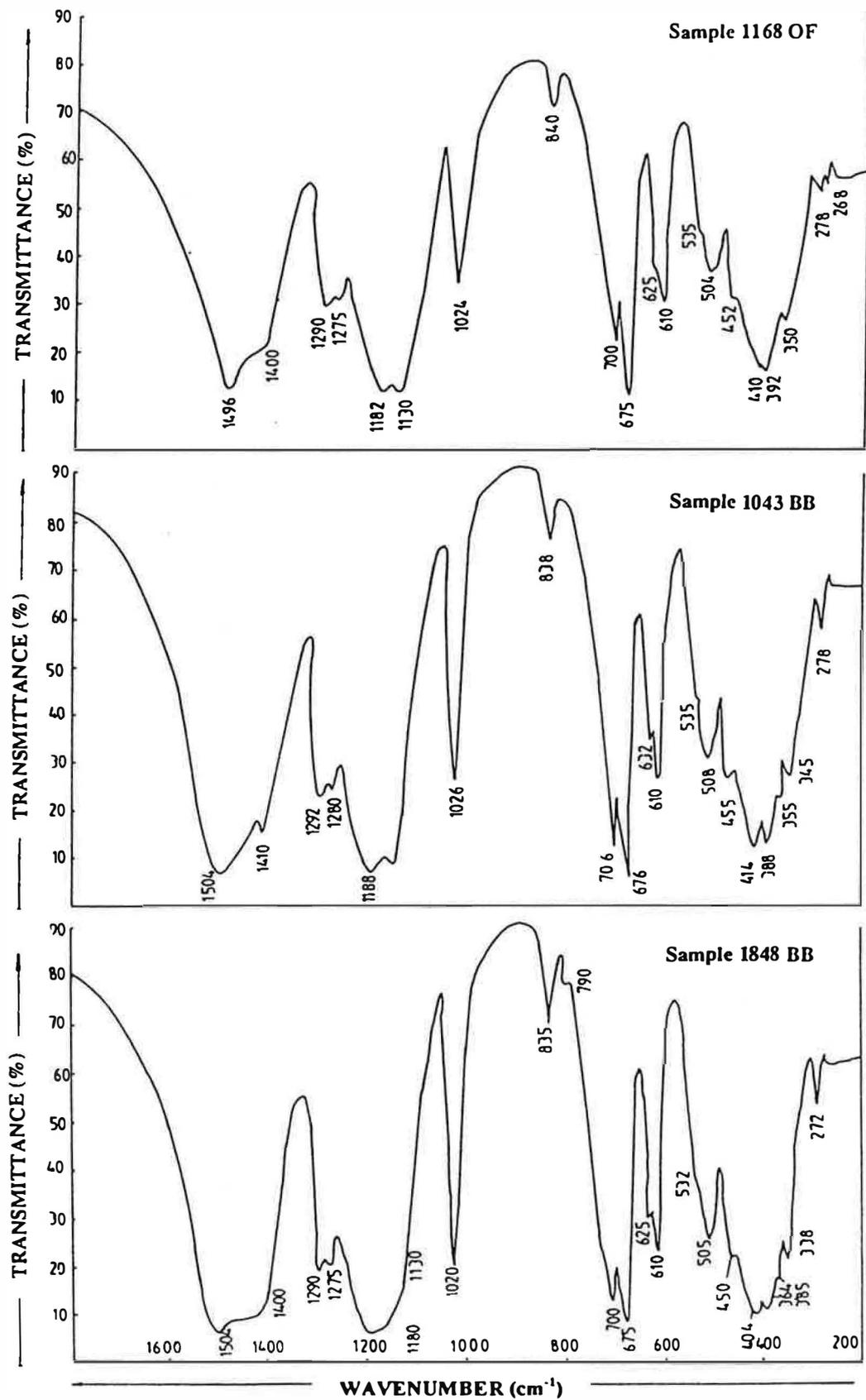


Figure 47. Infrared spectra of breakdown products of szaibelyite after heating at 800°C. Samples from Ocna de Fier and Baita Bihor.

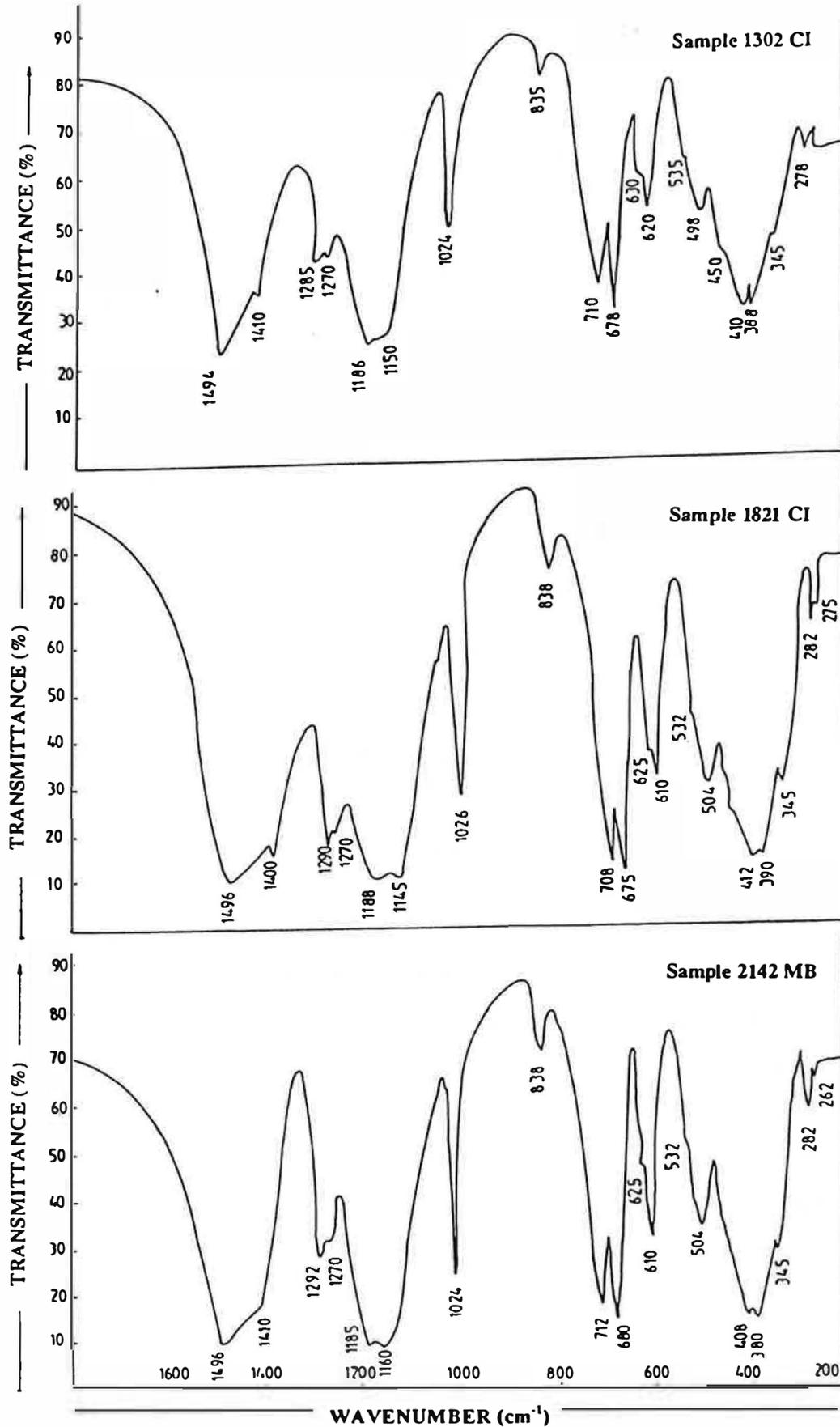


Figure 48. Infrared spectra of breakdown products of szaibelyite after heating at 800°C. Samples from Cacova Ierii and Masca-Baisoara.

**Table 34. Infrared frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the breakdown products obtained by heating of szaibelyite at  $1000^\circ\text{C}$ , versus similar data recorded for magnesium pyroborate<sup>(1)</sup>**

| Sample 1168 OF | Sample 1043 BB | Sample 1406 BB | Sample 1848 BB | Sample 1302 CI | Sample 1821 CI | Sample 2142 MB | Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Weir, Schoeder (1964) | Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Bues <i>et al.</i> (1966) | Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Suknev (1970) <sup>(2)</sup> |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|---|--|
| 1496           | 1504           | 1492           | 1504           | 1494           | 1496           | 1496           | -   | 1496  | 1508   |
| -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | 1450  | -   | 1455   |
| 1400           | 1410           | 1400           | 1400           | 1410           | 1400           | 1410           | -   | 1436  | 1435   |
| 1290           | 1292           | 1292           | 1290           | 1285           | 1290           | 1292           | 1290  | 1285  | 1295   |
| 1275           | 1280           | 1270           | 1275           | 1270           | 1270           | 1270           | 1260  | 1270  | 1276   |
| 1182           | 1188           | 1184           | 1180           | 1186           | 1188           | 1185           | -   | 1168  | 1190   |
| 1130           | 1150           | 1130           | 1150           | 1145           | 1160           |                | 1150  | -   | -  |
| 1024           | 1026           | 1026           | 1020           | 1024           | 1026           | 1024           | 1022  | 1025  | 1029   |
| -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | 975   | -   | -  |
| 840            | 838            | 838            | 835            | 835            | 838            | 838            | 834   | 834   | 845  |
| -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | 789   | -   | 795  |
| 700            | 706            | 706            | 700            | 710            | 708            | 712            | 712   | 713   | 718  |
| 675            | 676            | 678            | 675            | 678            | 675            | 680            | 683   | 690   | 682  |
| 625            | 632            | 625            | 625            | 630            | 625            | 625            | 668   | -   | 630  |
| 610            | 610            | 610            | 610            | 620            | 610            | 610            | 603   | 607   | 612  |
| 535            | 535            | 530            | 532            | 535            | 532            | 532            | 568   | 534   | 540  |
| 504            | 508            | 504            | 505            | 498            | 504            | 504            | 535   | 500   | 490  |
| 452            | 455            | 448            | 450            | 450            | -              | -              | 484   | - <sup>(4)</sup>  | 450  |
| 410            | 414            | 408            | 404            | 410            | 412            | 408            | - <sup>(3)</sup>  | 413   |  |
| 392            | 388            | -              | 385            | 388            | 390            | 380            | - <sup>(3)</sup>  |   |  |
| 350            | 355            | 355            | 364            | -              | -              | -              |   |   |  |
| -              | 345            | 342            | 338            | 345            | 345            | 345            |   |   |  |
| 278            | 278            | 288            | 272            | 278            | 282            | 282            |   |   |  |
| 268            | -              | 262            | -              | -              | 275            | 262            |   |   |  |

(1) - the infrared spectrum of suanite reported by Takeuchi (1958) contains as main bands those at 1275, 1180, 1075, 1019, 839, 705 and  $665 \text{ cm}^{-1}$ . Bands at 976, 921 and  $872 \text{ cm}^{-1}$ , which are presumably due to admixed szaibelyite, were also detected in a frequency range between 1400 and  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

(2) - as reported for the monoclinic polymorph of the synthetic  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

(3) - not recorded below  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

(4) - not recorded below  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Une bonne partie de ces bandes peut être attribuée, par parallélisme avec les orthoborates et ainsi que Weir et Schroeder (1964), Suknev (1970) et Suknev et Brovkin (1970) l'ont déjà fait, aux vibrations des groupements triangulaires  $\text{BO}_3$ . Suivant cette logique, on peut supposer que:

- (1) - les quatre bandes enregistrées entre 1050 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  expriment des vibrations de valence antisymétriques ( $\nu_3$ ,  $\nu_3'$ ,  $\nu_3''$  et  $\nu_3'''$ ) des groupes  $\text{BO}_3$ , correspondant à un mode théoriquement quadruplement dégénéré (Weir et Schroeder, 1964; Suknev, 1970);
- (2) - la bande isolée de 1020  $\text{cm}^{-1}$ , dont la position reste presque inchangée dans le cas de "doping" isotopique (Weir et Schroeder, 1964) et une autre bande, centrée vers 840  $\text{cm}^{-1}$ , correspondent à des vibrations de valence symétrique ( $\nu_1$  et  $\nu_1'$ ) des mêmes groupes;
- (3) - deux bandes à environ 725 et 705  $\text{cm}^{-1}$  et une autre à 680  $\text{cm}^{-1}$  représentent l'expression des vibrations de déformation hors du plan ( $\nu_2$  et  $\nu_2'$ ) et dans le plan ( $\nu_4$ ) des groupes  $\text{BO}_3$ .

Les modes de vibrations imaginés n'épuisent pas la gamme des bandes observées, donc il est normal de penser que le même domaine de fréquence héberge également les bandes correspondant aux modes de vibrations de valence du pont B-O-B et probablement des autres vibrations de valence B-O. A l'appui de cette hypothèse, notons que le groupe pyroborate est coudé, on est donc en présence des deux groupes  $\text{BO}_2$  latéraux. On pense ainsi, en acceptant en partie le raisonnement de Bues *et al.* (1966) que le groupement de bandes qui apparaît dans le domaine 1400 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence antisymétrique des groupes latéraux  $\text{BO}_2$ , tandis qu'une bande à environ 1170  $\text{cm}^{-1}$ , masquée parfois par les vibrations  $\nu_3$  des groupes  $\text{BO}_3$ , exprime la vibration de valence symétrique correspondante. En fait, Bues *et al.* (1966) assignent cette dernière bande à une vibration de valence antisymétrique du pont B-O-B, mais, comme Ross (1974) l'a observé, il est bien difficile d'imaginer que cette bande peut apparaître à des fréquences plus élevées que celles des vibrations de valence terminales des groupes  $\text{BO}_3$ . Comme le continuum de bandes centré autour de 1450  $\text{cm}^{-1}$  environ est constamment présent dans les spectres des metaborates et des polyborates, mais il est absent dans les spectres des orthoborates (Weir et Schroeder, 1964), ces attributions sont très vraisemblablement correctes. Enfin, on considère justifiée l'hypothèse de Suknev (1970) selon laquelle les bandes situées autour 1275 et 1295  $\text{cm}^{-1}$  respectivement représentent des bandes composites, matérialisant des combinaisons de modes internes du groupe pyroborate.

En ce qui concerne le reste des bandes du tableau 34, situées à des fréquences inférieures à 650  $\text{cm}^{-1}$ , leur attribution aux vibrations spécifiques des différentes liaisons du réseau est encore plus difficile. Un essai en ce sens sera entrepris dans la discussion des spectres infrarouges des szárbelyites, presque identiques dans ce domaine spectral avec ceux de leurs résidus de chauffage. Les particularités des domaines de basse fréquence des spectres reproduits dans les figures 47 - 48 et dans le tableau 34 offrent des indications sur certaines caractéristiques de nos résidus. Si l'on se borne pour l'instant à des aspects particuliers, deux faits retiennent immédiatement l'attention:

(1) - dans la région des fréquences caractéristiques pour les modes de vibration interne des groupes pyroborate, il y a toujours un dédoublement de la bande située à  $610-630\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique, selon Suknev (1970) des polytypes monocliniques de  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

(2) - le domaine de fréquences inférieures à  $850\text{ cm}^{-1}$  se présente d'une manière essentiellement variable dans les différents spectres enregistrés. Les variations enregistrées sont pourtant mineures, traduisant le rôle minimal des substitutions de Mg par  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , qui conduisent normalement à un abaissement des fréquences dans cette région du spectre (Suknev, 1970).

Avant de finir, mentionnons que, dans certaines situations, et surtout dans le cas des szaïbelyites ferreuses de Cacova Ierii, le produit chauffé prend, après refroidissement, une couleur brun clair. Cette couleur peut être attribuée à la présence, à côté de la suanite, d'oxydes de fer dont la nature ne peut être précisée. Il est cependant difficile de mettre en évidence ce type des composés, dans la mesure où leur poids théorique (en supposant la ségrégation puis l'oxydation de tout le fer de la szaïbelyite initiale) ne dépasse jamais 5 % d'oxyde anhydre théorique, en se situant donc au-dessous de la limite de détection par étude diffractométrique.

#### 4.5.11. Etude par spectrométrie infrarouge

Etudiée en spectrométrie d'absorption infrarouge par de nombreux auteurs (Takeuchi, 1958; Moenke, 1962; Akhmanova, 1962; Plyusnina et Kharitonov, 1963; Weir, 1966; Suknev et Brovkin, 1970; Melnik, 1984; Lisitsin *et al.*, 1985 a, b *etc.*), la szaïbelyite reste pourtant un sujet assez intéressant à aborder. De plus, une étude infrarouge des échantillons en provenance de Roumanie, y compris ceux de la localité type, n'a jamais été entreprise. Sans avoir la prétention d'être exhaustif, le présent chapitre se propose de remplir cette lacune.

Les spectres d'absorption infrarouge de plusieurs échantillons de szaïbelyite provenant de Baita Bihor, Pietroasa et Cacova Ierii, enregistrés entre  $250$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , sont reproduits dans les figures 49-51. Le positionnement précis des bandes d'absorption décelables sur ces spectres, et également sur des spectres similaires enregistrés pour d'autres échantillons, est présenté dans le tableau 35, à côté de quelques données similaires provenant de la littérature. Vue la complexité relative des spectres infrarouges de la szaïbelyite, qui expriment la cristalochimie de base du minéral, mais également des variations de chimisme d'un échantillon à l'autre, leur étude doit être essentiellement axée sur quatre domaines de fréquence, correspondant du point de vue théorique aux groupements de base de l'échafaudage structural de cette espèce.

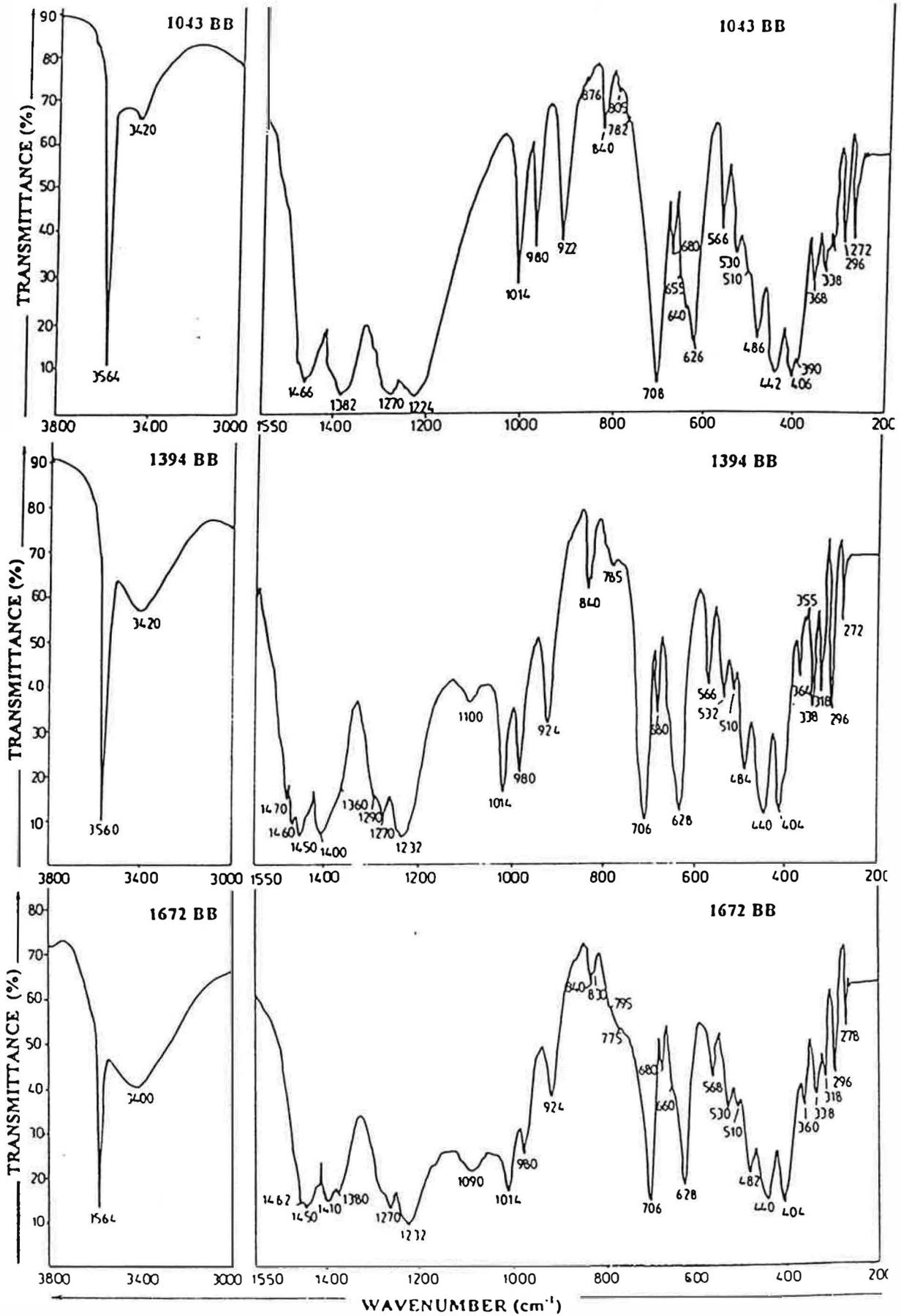


Figure 49. Infrared spectra of selected samples of szaibelyite from Romanian occurrences.

Samples from Baita Bihor.

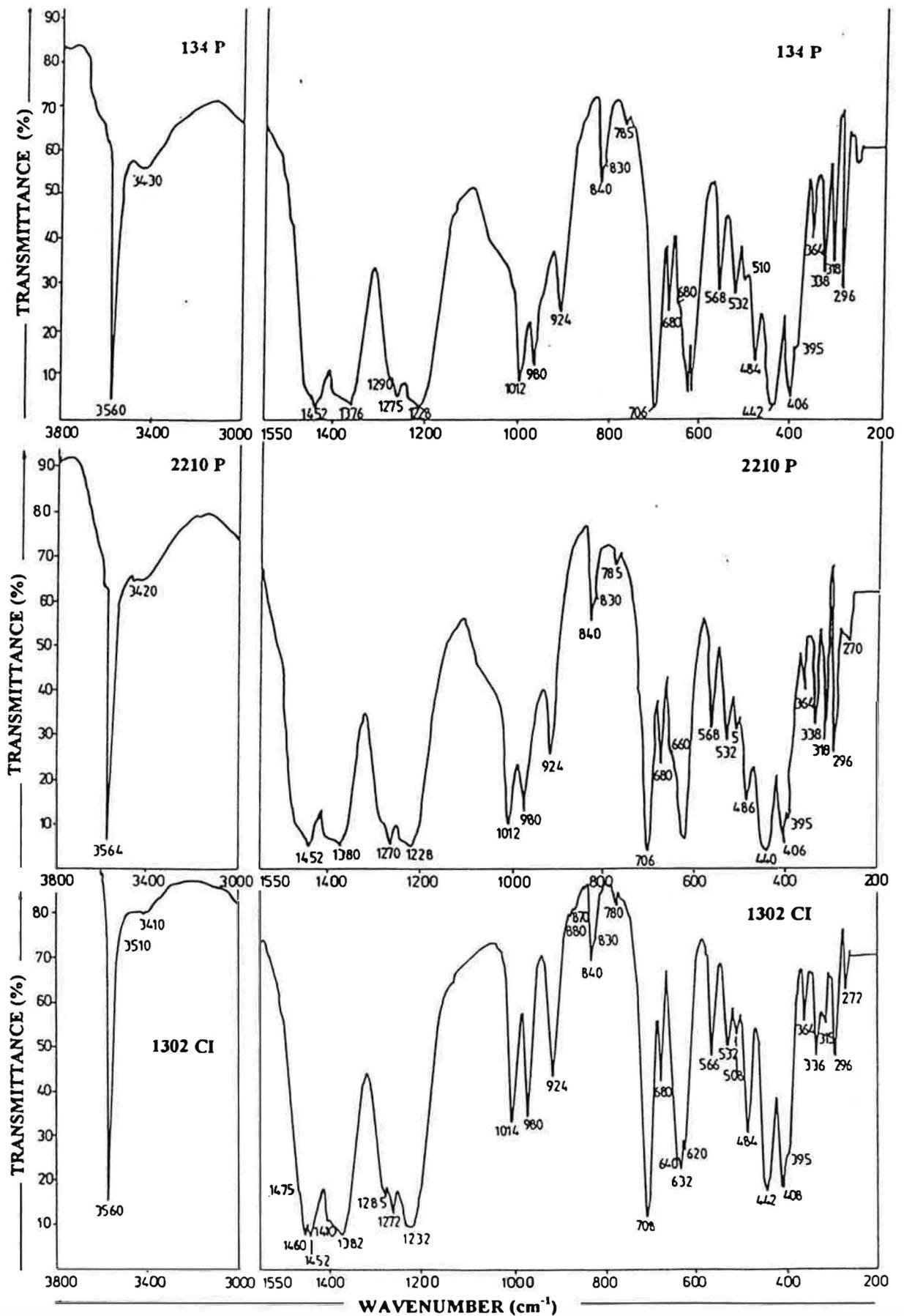


Figure 50. Infrared spectra of selected samples of szaibelyite from Romanian occurrences. Samples from Pietroasa (P) and Cacova Ierii (CI).

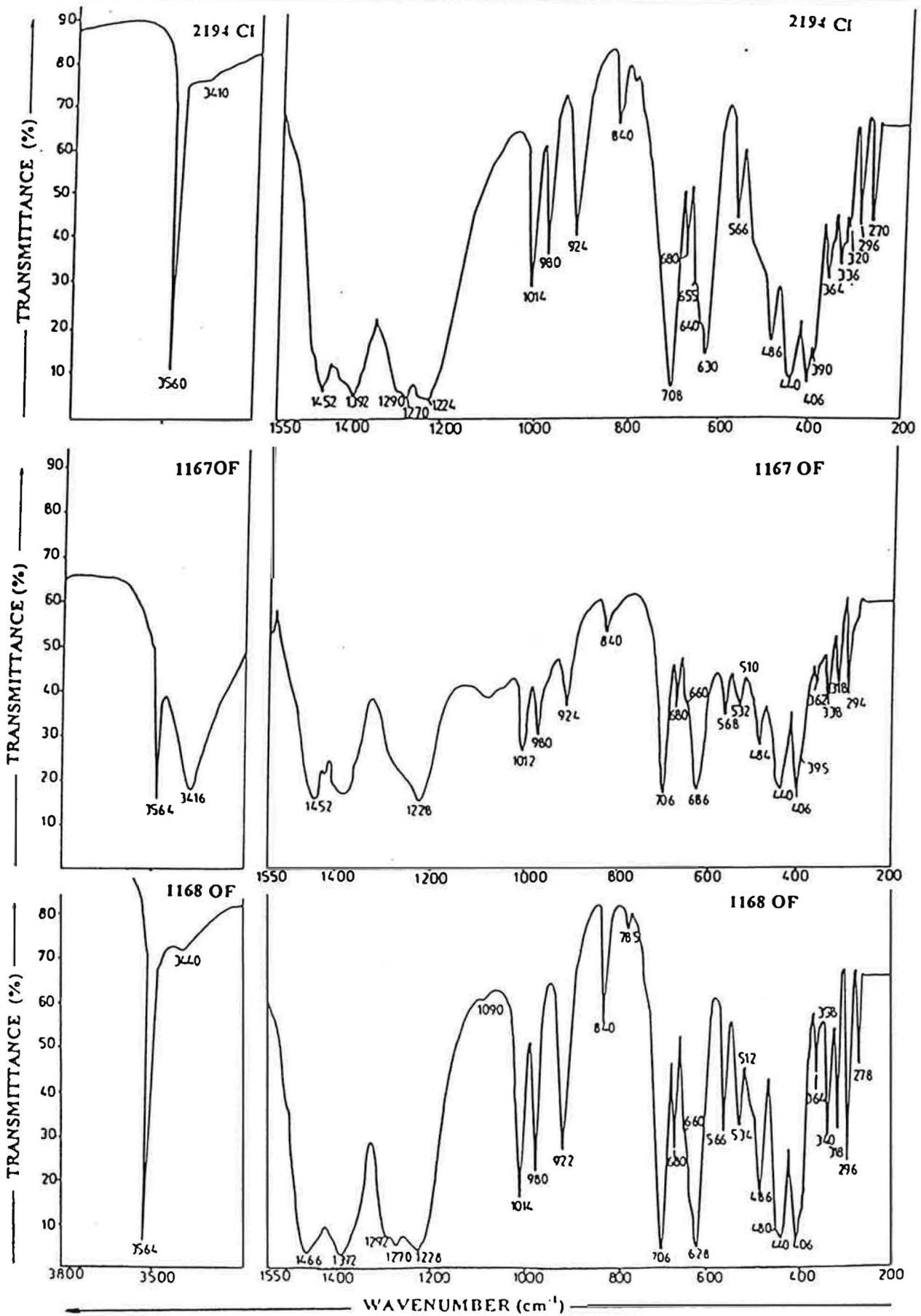


Figure 51. Infrared spectra of selected samples of szaibelyite from Romanian occurrences. Samples from Cacova Ierii (MB) and Ocna de Fier (OF).

**Table 35. The infrared frequencies (cm<sup>-1</sup>) recorded in the spectra of Romanian szaibelyite, as compared with similar data from literature**

| Moenke<br>(1962) <sup>(1)</sup> | Akhmanova<br>(1962) | Weir<br>(1966) | Suknev,<br>Brovkin<br>(1970) | Sample<br>1043 BB | Sample<br>1394 BB | Sample<br>1406 BB | Sample<br>1672 BB | Sample<br>1848 BB | Sample<br>2103 BB | Sample<br>1167 OF | Sample<br>1168 OF |
|---------------------------------|---------------------|----------------|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 3568 s, sh                      | 3560                | 3555           | 3620                         | 3564              | 3560              | 3560              | 3564              | 3560              | 3564              | 3564              | 3564              |
| -                               | -                   | -              | 3563                         | 3420              | 3420              | 3420              | 3400              | 3440              | 3400              | 3416              | 3440              |
| 1640 w, b                       | 1640-1500           | -              | -                            | 1620              | -                 | -                 | 1635              | -                 | 1640              | 1632              | -                 |
| 1482 vs, sh                     | -                   | 1425           | 1470                         | 1466              | 1470              | 1460              | 1462              | 1460              | 1450              | 1452              | 1466              |
| 1385 vs, sh                     | 1385                | -              | 1400                         | 1382              | 1400              | 1400              | 1410              | 1400              | 1400              | 1390              | 1392              |
| 1280 s, b                       | 1290                | 1270           | 1280                         | 1290              | 1290              | 1285              | -                 | 1290              | -                 | 1290              | 1292              |
| 1254 m, sh                      | -                   | 1245           | 1250                         | 1270              | 1270              | 1265              | 1270              | 1270              | 1272              | 1270              | 1270              |
| 1225 w, b                       | 1220                | 1230           | 1230                         | 1224              | 1232              | 1228              | 1232              | 1230              | 1230              | 1228              | 1228              |
| -                               | 1090                | 1085           | -                            | -                 | 1090              | 1085              | 1090              | -                 | 1090              | 1090              | 1090              |
| 1014 m, sh                      | 1020                | 1010           | 1018                         | 1014              | 1014              | 1014              | 1014              | 1012              | 1014              | 1012              | 1014              |
| 982 m, sh                       | 980                 | 977            | 983                          | 980               | 980               | 980               | 980               | 980               | 980               | 980               | 980               |
| 928 m, sh                       | 925                 | 922            | 927                          | 922               | 924               | 924               | 924               | 924               | 924               | 924               | 922               |
| 840 w, b                        | 840                 | 835            | 843                          | 838               | 840               | 840               | 840               | 840               | 840               | 840               | 840               |
| 790 w, b                        | 790                 | 785            | 790                          | 782               | 785               | 780               | 778               | 782               | 788               | 785               | 785               |
| 707 vs, sh                      | 710                 | 700            | 710                          | 708               | 706               | 708               | 706               | 704               | 704               | 706               | 706               |
| 682 m, sh                       | -                   | -              | 683                          | 678               | 680               | 680               | 680               | 680               | 680               | 680               | 680               |
| 626 vs, sh                      | 620                 | 625            | 626                          | 626               | 628               | 626               | 628               | 628               | 626               | 626               | 628               |
| 568 m, sh                       | 565                 | 570            | 568                          | 566               | 566               | 568               | 568               | 568               | 570               | 568               | 566               |
| 539 m, sh                       | 535                 | 538            | 535                          | 530               | 532               | 532               | 530               | 532               | 530               | 532               | 534               |
| 512 w, sh                       | 505                 | -              | 510                          | 510               | 510               | 512               | 510               | 512               | 510               | 510               | 512               |
| 496 m, b                        | -                   | 486            | 490                          | 486               | 484               | 482               | 482               | 486               | 485               | 484               | 486               |
| 445 m, b                        | 430-415             | 432            | 447                          | 442               | 440               | 442               | 440               | 444               | 440               | 440               | 440               |
| 408 m, sh                       | -                   | 395            | 407                          | 406               | 404               | 406               | 404               | 404               | 406               | 406               | 406               |
| - <sup>(2)</sup>                | - <sup>(2)</sup>    | -              | - <sup>(2)</sup>             | 368               | 364               | 364               | 360               | 364               | 365               | 362               | 364               |
| 330                             |                     |                |                              | 338               | 338               | 336               | 338               | 338               | 336               | 338               | 340               |
| 310                             |                     |                |                              | 318               | 318               | 318               | 318               | 316               | 318               | 318               | 318               |
| -                               |                     |                |                              | 296               | 296               | 296               | 296               | 294               | 296               | 294               | 296               |
| -                               |                     |                |                              | 272               | 272               | 270               | 278               | 272               | 280               | 278               | 278               |

(1) - intensities and character of the bands as reported by Gadsden (1975). s = strong; m = medium; w = weak; vs = very strong; sh = sharp; b = broad.

Table 35. (continued)

| Sample<br>134 P | Sample<br>179 P | Sample<br>1877 P | Sample<br>2209 P | Sample<br>2210 P | Sample<br>1302 CI | Sample<br>1429 CI | Sample<br>1821 CI | Sample<br>2194 CI | Sample<br>2196 CI | Sample<br>2222 CI | Sample<br>2223 CI | Sample<br>1305MB | Sample<br>2142MB |
|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 3560            | 3564            | 3565             | 3564             | 3564             | 3560              | 3560              | 3560              | 3560              | 3560              | 3560              | 3560              | 3560             | 3560             |
| 3430            | 3410            | 3400             | 3420             | 3420             | 3420              | 3420              | 3410              | 3415              | 3405              | 3410              | 3400              | 3400             | 3420             |
| 1630            | -               | 1632             | 1640             | -                | 1620              | 1620              | 1620              | -                 | 1610              | -                 | 1625              | 1615             | 1620             |
| 1452            | 1464            | 1452             | 1458             | 1452             | 1460              | 1466              | 1460              | 1452              | 1450              | 1452              | 1452              | 1456             | 1452             |
| 1376            | 1382            | 1360             | 1356             | 1380             | 1376              | 1370              | 1382              | 1382              | 1382              | 1380              | 1384              | 1380             | 1382             |
| 1290            | 1290            | 1290             | 1290             | 1285             | 1290              | 1290              | 1285              | 1290              | 1290              | 1290              | 1290              | 1295             | 1290             |
| 1275            | 1272            | 1272             | 1265             | 1270             | 1270              | 1275              | 1272              | 1272              | 1270              | 1270              | 1270              | 1268             | 1270             |
| 1228            | 1230            | 1232             | 1230             | 1228             | 1234              | 1240              | 1232              | 1224              | 1235              | 1236              | 1226              | 1226             | 1230             |
| -               | -               | 1092             | -                | 1085             | 1088              | 1086              | -                 | -                 | -                 | 1090              | 1095              | -                | 1086             |
| 1012            | 1014            | 1012             | 1014             | 1012             | 1014              | 1014              | 1014              | 1014              | 1014              | 1014              | 1014              | 1014             | 1014             |
| 980             | 980             | 980              | 980              | 980              | 980               | 978               | 980               | 980               | 980               | 980               | 980               | 980              | 980              |
| 924             | 924             | 925              | 924              | 924              | 924               | 924               | 924               | 924               | 922               | 924               | 924               | 920              | 922              |
| 840             | 840             | 840              | 840              | 840              | 840               | 840               | 840               | 840               | 840               | 840               | 840               | 835              | 840              |
| 785             | 786             | 790              | 786              | 785              | 786               | 780               | 780               | 786               | 782               | 786               | 785               | 780              | 786              |
| 706             | 708             | 704              | 706              | 706              | 708               | 708               | 708               | 708               | 708               | 706               | 708               | 704              | 708              |
| 680             | 680             | 680              | 680              | 680              | 680               | 675               | 680               | 680               | 680               | 680               | 680               | 680              | 680              |
| 632             | 634             | 626              | 628              | 626              | 632               | 634               | 632               | 630               | 628               | 624               | 628               | 626              | 624              |
| 568             | 566             | 568              | 566              | 568              | 566               | 560               | 566               | 566               | 566               | 568               | 566               | 566              | 568              |
| 532             | 532             | 532              | 532              | 532              | 532               | 535               | 532               | 530               | 530               | 530               | 530               | 530              | 530              |
| 510             | 510             | 510              | 510              | 510              | 508               | 508               | 508               | 510               | 508               | 510               | 510               | 512              | 508              |
| 484             | 486             | 480              | 486              | 486              | 484               | 484               | 484               | 486               | 484               | 484               | 482               | 480              | 484              |
| 442             | 442             | 442              | 440              | 440              | 442               | 444               | 442               | 440               | 438               | 442               | 442               | 436              | 436              |
| 406             | 406             | 404              | 408              | 406              | 408               | 410               | 406               | 406               | 406               | 406               | 408               | 410              | 410              |
| 364             | 365             | 365              | 365              | 364              | 364               | 360               | 364               | 364               | 360               | 365               | 368               | 364              | 364              |
| 338             | 340             | 338              | 340              | 338              | 336               | 336               | 336               | 336               | 334               | 340               | 336               | 334              | 336              |
| 318             | 318             | 316              | 320              | 318              | 318               | 320               | 315               | 320               | 320               | 320               | 322               | 320              | 318              |
| 296             | 296             | 294              | 296              | 296              | 298               | 298               | 296               | 296               | 296               | 296               | 296               | 298              | 296              |
| 270             | 272             | 274              | 272              | 270              | 272               | 272               | 272               | 270               | 265               | 265               | 274               | 278              | 274              |

(2) - not recorded below 400 cm<sup>-1</sup>.

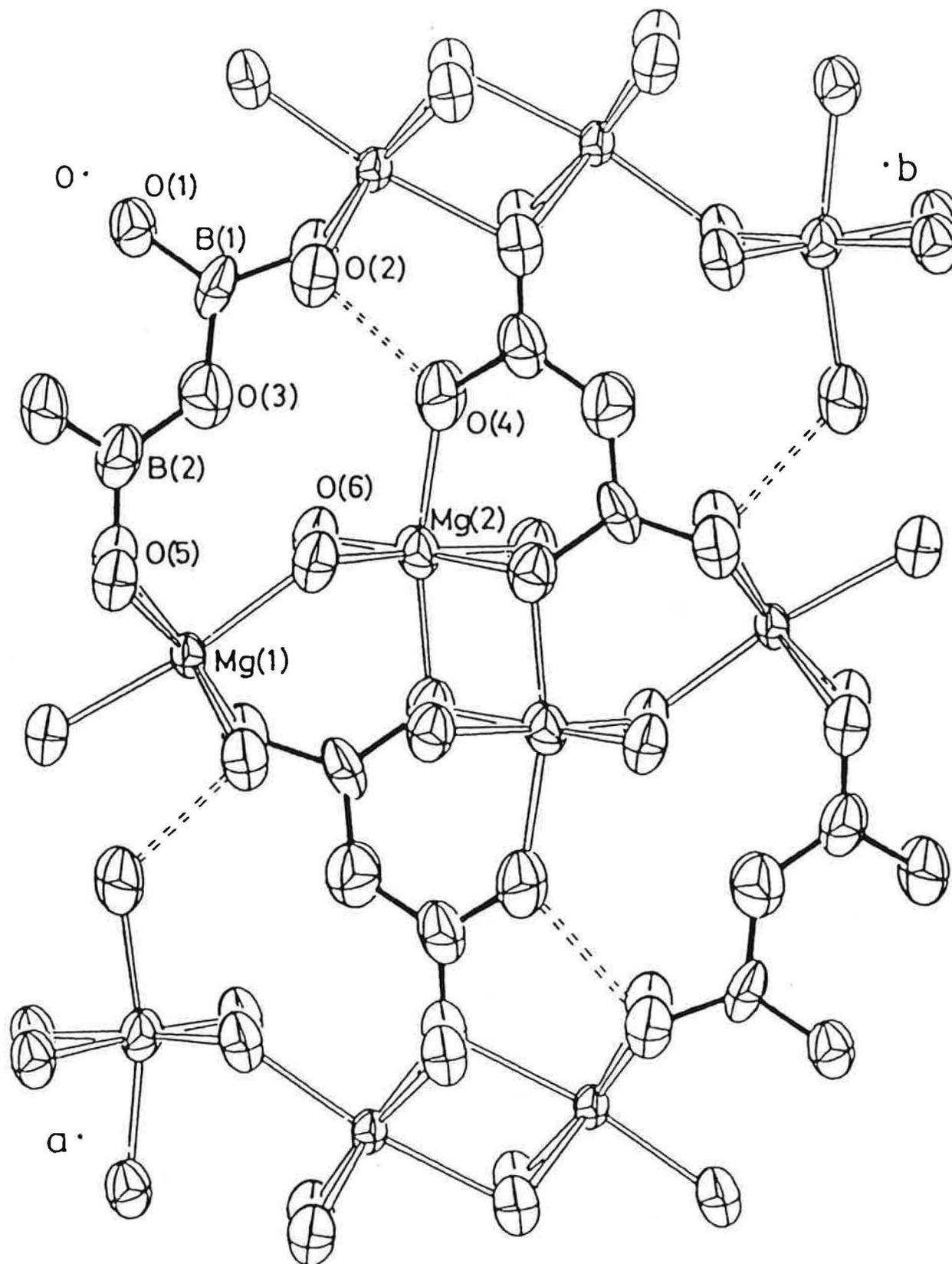
On envisagera donc successivement les domaines suivants:

1. 3600 - 2500  $\text{cm}^{-1}$ : vibrations de valence des liaisons O-H;
2. 2100 - 1900  $\text{cm}^{-1}$ : vibrations de déformation plane  $\delta$  (OH);
3. 1600 - 650  $\text{cm}^{-1}$ : essentiellement, mais non uniquement, vibrations de valence de l'ion pyroborate;
4. 650 - 250  $\text{cm}^{-1}$ : absorption d'origine complexe.

#### 4.5.11.1. Région 3600 - 2500 $\text{cm}^{-1}$

Ainsi qu'on peut l'observer sur les figures 49-51, ce domaine spectral comprend deux types de bandes d'allures très différentes: des bandes fines et intenses à 3560-3564  $\text{cm}^{-1}$  et des bandes diffuses situées à des fréquences plus basses, centrées autour de 3430  $\text{cm}^{-1}$ . Comme première remarque, on peut noter que les deux bandes ont été systématiquement enregistrées à des valeurs de fréquence nettement inférieures à 3652  $\text{cm}^{-1}$ , valeur correspondant à l'OH libre (Herzberg, 1945), donc on peut être sûr qu'on est en présence des liaisons par pont hydrogène. Enfin, on peut dire qu'au moins une de ces bandes, c'est-à-dire celle de 3560-3564  $\text{cm}^{-1}$ , indique la présence des groupements hydroxyle. Même s'il est généralement difficile de trancher entre une fréquence due à un groupement OH et celle due à une molécule d'eau, les bandes correspondant aux radicaux hydroxyles sont plus étroites et se situent plutôt à des fréquences plus élevées. Comme seconde remarque on peut mentionner que la deuxième bande, bien atténuée dans les spectres de szaïbelyite publiées par Melnik (1984) ou Lisitsin *et al.* (1985 a) ne peut pas être retrouvée dans le spectre de szaïbelyite enregistré par Akhmanova (1962), qui l'a attribuée à l'eau adsorbée. On doit remarquer que dans nos spectres cette bande est extrêmement large mais présente un maximum bien défini. L'absence de plusieurs maxima exclut l'interférence des vibrations de valence  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de l'eau supplémentaire (adsorbée). On doit également remarquer que cette bande est également présente dans le spectre étalon donné par Moenke (1962), ce qui demande une courte discussion.

La présence de ces deux types de bandes, situées à des fréquences distinctes, est parfaitement compatible avec la structure cristalline de la szaïbelyite, telle qu'elle a été établie par Takeuchi et Kudoh (1975): *vide supra*, chapitre 4.5.2. Dans le schéma de structure proposée par ces auteurs (figure 52), les atomes d'oxygène notés O(2) et O(6) sont chacun porteur d'un atome d'hydrogène, faisant partie en même temps d'un groupement triangulaire  $\text{BO}_2$  (OH) et d'un octaèdre  $\text{MgO}_6$ . En outre, ces atomes d'oxygène ont, normalement, des distances cation - oxygène supérieures aux autres distances de l'octaèdre de coordination.



**Figure 52.** The structure of *szaibelyite*, as given by Takeuchi & Kudoh (1975). Projection on (001). Solid bars indicate the B-O bonds and broken ones the hydrogen bonds. The weak hydrogen bond between O(6) = OH and O(3) is not marked.

Dans la structure qui en résulte, les atomes en cause se trouvent à des distances relativement courtes (2,564 et 2,812 Å) d'autres atomes d'oxygène O(4) et O(3) respectivement. Si l'on recherche les possibilités de trouver des liaisons par pont hydrogène entre O(2) et O(4) et O(3) et O(6) respectivement à la lumière des trois critères établis par Baur et Khan (1970) pour des orthophosphates ou des orthoarseniates hydratés (soit des distances OH-O inférieures à 3,10 Å, l'appartenance des deux atomes concernés aux différents polyèdres de coordination et des angles O-OH-O qui ne peuvent s'écarter de plus de 35° de la valeur de 109°28'), on constate que les trois conditions sont accomplies. On a déjà parlé des deux premières conditions et on doit spécifier que, en s'appuyant sur les données de Takeuchi et Kudoh (1975), on peut évaluer l'angle O-OH-O à environ 122°. La présence de deux bandes différentes, correspondant aux vibrations de valence des deux types de liaisons O-H, s'accorde donc très bien avec la structure cristalline. De plus, l'existence de deux vibreurs OH non-équivalents dans la maille cristalline de la szaïbelyite doit mener à la présence de deux maxima dans la bande  $\nu$  (OH) de valence.

En revenant au spectre de szaïbelyite donné par Akhmanova (1962), on peut noter que celle-ci n'a considéré que la fréquence autour de 3560  $\text{cm}^{-1}$ , en l'attribuant à un faible pont hydrogène, et a ignoré complètement le second pont hydrogène, beaucoup plus court. Une explication de cette erreur peut être donnée, compte tenu que la comparaison des spectres utilisant comme milieu de dispersion le bromure de potassium avec des spectres utilisant comme milieu de dispersion l'huile, entreprise par Akhmanova (1962), a normalement mené à l'exclusion de la bande centrée autour de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , masquée, dans le dernier type de spectres, par les bandes d'absorption de l'huile, et donc exclue artificiellement de la première catégorie de spectres. Au contraire, Plyusnina et Kharitonov (1962) ont trouvé toute une gamme de bandes d'absorption dans la région du spectre située entre 2000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , à savoir des bandes à 2,83  $\mu\text{m}$  (environ 3540  $\text{cm}^{-1}$ ), 3,23  $\mu\text{m}$  (environ 3100  $\text{cm}^{-1}$ ), 3,72  $\mu\text{m}$  (environ 2630  $\text{cm}^{-1}$ ), 4,04  $\mu\text{m}$  (environ 2500  $\text{cm}^{-1}$ ) et 4,63  $\mu\text{m}$  (environ 2160  $\text{cm}^{-1}$ ). Un comportement similaire a été rapporté par Suknev et Brovkin (1970), qui ont trouvé dans la même région du spectre quatre bandes d'absorption, localisées à 3570, 2930, 2780, et 2520  $\text{cm}^{-1}$ . On peut pourtant remarquer que la matrice employée par ces auteurs pour l'obtention du spectre en cause a toujours été le bromure de potassium et qu'aucun filtrage n'a été utilisé. Comme on connaît bien les perturbations dues à l'eau résiduelle de l'halogénure dans le proche infrarouge, on peut supposer sa présence dans l'échantillon analysé. Malheureusement, notre hypothèse n'a pas comme argument supplémentaire la présence dans les spectres de Plyusnina et Kharitonov (1962) et de Suknev et Brovkin (1970), d'une bande située à environ 1620  $\text{cm}^{-1}$ , qui est caractéristique de la vibration de déformation plane  $\delta$  (OH) de la molécule d'eau. On doit penser en conséquence que la

méthode de séparation ou de synthèse utilisée par ces auteurs pour l'obtention des échantillons analysés ont mené à l'obtention de traces d'impuretés comme l'acide orthoborique, qui donne une absorption large et diffuse, observable entre 2900 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  (Akhmanova, 1962), et centrée autour de 3200  $\text{cm}^{-1}$  (Nakamoto *et al.*, 1955; Bethell et Sheppard, 1955), mais également des bandes de plus faible intensité à 2505, 2280, 2105, 2042 et 2008  $\text{cm}^{-1}$  (Bethell et Sheppard, 1955). Dans certaines situations, les séparations de szaïbelyite menées par nous mêmes ont abouti à l'obtention de phases supplémentaires, en particulier de l'acide orthoborique, dont la bande de vibration de valence des liaisons O-H a compliqué la topographie des spectres IR dans la région 3600 - 2500  $\text{cm}^{-1}$ , mais également à des fréquences inférieures.

Enfin, il faut noter qu'une prédiction des fréquences correspondant aux deux ponts hydrogène supposés sur la base de l'étude structurale peut être tentée. Ainsi que Nakamoto *et al.* (1955) ou Lippincott et Schroeder (1955) l'ont établi, la fréquence d'enregistrement d'un maximum correspondant aux vibrations de valence des liaisons O-H est une fonction presque linéaire de la distance OH-O correspondante. En fait, l'énergie des deux ponts hydrogène est différenciée, en se plaçant en relation inverse avec les distances OH-O enregistrées. En utilisant la courbe établie par Lippincott et Schroeder (1955) donnant l'énergie de la liaison hydrogène en fonction des distances OH-O, on peut déduire une énergie d'environ 10 kcal/mol pour le pont hydrogène O(2)-O(4) et de seulement 3,5 kcal/mol pour le pont hydrogène O(3)-O(6). Si l'on se réfère aux auteurs mentionnés plus haut, on doit retrouver les deux fréquences de "stretching" correspondantes à environ 2400  $\text{cm}^{-1}$  et à 3350  $\text{cm}^{-1}$  respectivement (Nakamoto *et al.*, 1955; Lippincott et Schroeder, 1955). Le fait qu'en réalité on le retrouve à des fréquences plus élevées (soit à 3420 et 3560  $\text{cm}^{-1}$ ) doit être imputé à l'imprécision relative des méthodes graphiques employées pour la déduction, et également au caractère empirique et statistique de l'étalonnage des courbes utilisées. De plus, l'angle O-OH-O d'environ 122° imprime le caractère "fléchi" du pont hydrogène et peut introduire des erreurs appréciables, en déplaçant les fréquences de "stretching" vers des valeurs largement supérieures à celles calculées (Nakamoto *et al.*, 1955).

#### 4.5.11.2. Région 2100 - 1900 $\text{cm}^{-1}$

Ignorées par Moenke (1962), les bandes d'absorption enregistrées dans ce domaine de fréquence sont difficiles à attribuer sans équivoque à la szaïbelyite. En fait, la plupart des auteurs qui ont commenté les spectres infrarouges de ce minéral (Takeuchi, 1958; Plyusnina et Kharitonov, 1963; Suknev et Brovkin, 1970) ont observé des bandes d'absorption de faible intensité dans ce domaine, mais n'ont pas essayé de les interpréter. Dans nos spectres, non reproduits dans les figures

49 - 51, on peut déceler une bande d'absorption centrée autour de  $1930\text{ cm}^{-1}$ , donc à une fréquence proche de celle trouvée par Takeuchi (1958) dans les spectres de la "cansellite" et de la sussexite ( $1900\text{ cm}^{-1}$ ). Cette bande disparaît dans le spectre de la phase déshydratée obtenue par chauffage à  $800^\circ\text{C}$  (*vide supra*, chapitre 4.5.10.3) et n'est pas mentionnée dans les spectres de suanite publiés par Takeuchi (1958), Bues *et al.* (1966) ou Suknev (1970), donc elle ne peut pas être attribuée aux vibrations qui impliquent le groupe pyroborate. Une telle bande, accompagnée d'une autre, de plus faible intensité, à  $1980\text{ cm}^{-1}$ , a été observée à  $1940\text{ cm}^{-1}$  par Suknev et Brovkin (1970) qui ont constaté qu'elle se déplace, suite au remplacement de l'hydrogène par du deutérium, vers des fréquences plus hautes, ce qui implique qu'elle est liée aux vibrations dues aux groupes OH, remplacés par des groupes OD. Il en résulte que la bande en cause peut être reliée à l'un des modes de vibration du groupe hydroxyle, mais l'appartenance de ce groupe à la szaïbelyite ou à l'eau adsorbée par la matrice reste discutable. Compte tenu que le domaine des  $1900\text{ cm}^{-1}$  peut être celui d'une vibration de valence des groupes OH dans le cas de ponts hydrogène très courts (Nakamoto *et al.*, 1955), on peut facilement imaginer que cette bande correspond en fait au pont hydrogène de  $2,564\text{ \AA}$ . On a pourtant la possibilité alternative de penser qu'il s'agit en fait d'une bande de combinaison ou d'une harmonique de vibration fondamentale de l'eau moléculaire ou d'une bande d'une impureté, telle que l'acide orthoborique dont on a parlé plus haut. Suivant le raisonnement de Moenke (1962) et en fin de compte celui de Suknev et Brovkin (1970) on a finalement considéré que la bande d'absorption située autour de  $1900\text{ cm}^{-1}$  représente une harmonique  $2\delta$  de la vibration de déformation plane des groupes hydroxyle susceptibles d'appartenir à des molécules d'eau, donc extérieures à la szaïbelyite.

#### 4.5.11.3. Région $1600 - 650\text{ cm}^{-1}$

Ainsi qu'on l'a déjà mentionné (*vide supra*), cette région spectrale héberge essentiellement les vibrations de valence de l'ion pyroborate. En fait, un examen des spectres des figures 49 à 51 montre qu'on est en présence de quatre groupements de bandes centrées autour de  $1400$ ,  $1250$ ,  $950$  et  $675\text{ cm}^{-1}$ , dont les attributions aux différents modes de vibrations du groupe pyroborate à été tentée plus haut (chapitre 4.5.10.3). Comme remarque supplémentaire, on peut mentionner que la variation des positions de bandes d'absorption enregistrées dans ce domaine spectral est minimale si on compare la szaïbelyite et son produit de déshydratation. Une explication de ce phénomène, constaté également par Takeuchi (1958) après l'étude parallèle de la suanite et de la "cansellite" est facile à trouver, vues les structures de ces deux composés. Les distances et les angles caractéristiques du groupe pyroborate coudé ont été calculées pour la suanite par Takeuchi (1952) et

pour la szaïbelyite par Takeuchi et Kudoh (1975). La valeur de l'angle du pont B-O-B est de  $131,5^\circ$  dans le pyroborate de magnésium (Takeuchi, 1952) et de  $130,6(7)^\circ$  dans la szaïbelyite (Takeuchi et Kudoh, 1975), ce qui conduira, du point de vue théorique, à des fréquences voisines pour les vibrations de valence du pont B-O-B. De plus, la distance B-O du pont B-O-B dans la szaïbelyite ( $1,373$  à  $1,379$  Å en moyenne) est très proche de celle enregistrée dans la suanite synthétique ( $1,343$  à  $1,370$  Å), donc les positions des bandes qui expriment des vibrations de valence et de déformation des groupes triangulaires  $\text{BO}_3$  resteront presque inchangées. De faibles différences doivent pourtant apparaître et elles peuvent être constatées en comparant les données du tableau 35. Enfin, on peut préciser que le statut d'hydroxypyroborate de la szaïbelyite implique la présence, dans le domaine spectral compris entre  $900$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , de bandes d'absorption exprimant des vibrations de déformation plane du groupe hydroxyle. Ce type de bandes a été identifié par Suknev et Brovkin (1970) à  $983$  ( $\delta''_{\text{OH}}$ ) et  $927 \text{ cm}^{-1}$  respectivement ( $\delta''_{\text{OH}}$ ), et attribuée grâce à sa sensibilité à la substitution du deutérium à l'hydrogène. Les bandes en cause sont très nettes sur les spectres de figures 49 à 51 et confirment les positions différentes occupées dans la structure par les groupes hydroxyle.

On peut également mentionner que Suknev et Brovkin (1970) ont remarqué l'existence d'une relation de dépendance inverse entre la position de la bande  $\delta''_{\text{OH}}$  à environ  $925 \text{ cm}^{-1}$  et la teneur en moles de sussexite des szaïbelyites analysées. Quantifiée, cette relation mène à une équation qui peut s'écrire comme:

$$m (\%) = 100 - (\delta''_{\text{OH}} - 885) / 0,42$$

(Suknev et Brovkin, 1970) laquelle équation, appliquée aux données de fréquence du tableau 35, confirme les très faibles teneurs en Mn des szaïbelyites analysées: pour des valeurs d'enregistrement du  $\delta''_{\text{OH}}$  allant de  $920$  à  $925 \text{ cm}^{-1}$ , on obtient des valeurs de l'indice "m" allant de  $4,76$  à  $16,67$  %. Celles-ci sont évidemment exagérées dans la mesure où l'influence de la teneur en fer, notable pour une bonne partie des termes analysés par nous, a été ignorée par Suknev et Brovkin (1970). Notons également que l'explication du phénomène physique qui mène à cette dépendance est facile à donner. En fait, la fréquence correspondante à la vibration de déformation O-H est une fonction de l'interaction énergétique de type pont hydrogène dont on a déjà parlé, mais résulte également de la manière dont sont agencés les polyèdres de coordination  $(\text{Mg,Mn,Fe})(\text{O,OH})_6$ . Un examen comparatif des structures de la szaïbelyite (Takeuchi et Kudoh, 1975) et de la sussexite (Povarennykh, 1972) montre que les distances Mg-O et Mn-O respectivement ne sont pas équivalentes. Etant donné que dans la szaïbelyite ces distances sont plus courtes, les liaisons cation

- oxygène doivent avoir une valeur énergétique supérieure. On peut conclure que la liaison OH adjacente subit une influence en sens contraire, ce qui entraînera le déplacement de sa fréquence de déformation par rapport à la fréquence équivalente dans la sussexite. Même si on ne dispose pas des données sur la structure de  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$ , on peut imaginer que la proximité de valeur du rayon ionique de  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$  par rapport à celui de  $^{\text{VI}}\text{Mn}^{2+}$  (0,77 contre 0,82 Å selon Shannon et Prewitt, 1969), menant à des distances  $\text{Me}^{2+}\text{-O}$  proches, provoque un comportement vibrationnel similaire des szaïbelyites ferreuses.

#### 4.5.11.4. Région 650 - 250 $\text{cm}^{-1}$

Les bandes d'absorption présentes dans cette région du spectre ont une origine complexe. Un examen des spectres de figures 49 à 51 montre qu'on se trouve en présence d'un continuum d'au moins 14 bandes, impossible à attribuer seulement aux modes de vibration des liens  $\text{Mg}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{-O}$ . On peut mentionner qu'en principe celles-ci expriment en majorité des vibrations de réseau, qui vont se retrouver comme composante principale. Il est donc presque impossible de proposer des attributions spécifiques à chaque bande. Nous nous limiterons en conséquence à quelques considérations générales.

(1) - Dans ce domaine de fréquence, les spectres infrarouges de la szaïbelyite doivent également faire apparaître des vibrations caractéristiques du groupe pyroborate, et surtout des vibrations dues aux modes de déformation du pont B-O-B et aux torsions et "rockings" des groupes latéraux  $\text{BO}_2$ . Des bandes exprimant ce type de vibrations ont été identifiées dans le pyroborate de magnésium à environ  $603 \text{ cm}^{-1}$  (fréquence attribuée par Weir et Schroeder, 1964, aux vibrations de déformation plane,  $\nu_4'$ , des groupes triangulaires  $\text{BO}_3$ ) et à  $484 \text{ cm}^{-1}$  respectivement (bande probablement composite, mais contenant certainement, selon Weir et Schroeder, 1964, une expression des vibrations de déformation plane des groupes  $\text{BO}_3$ ,  $\nu_4''$ ). Les deux bandes mentionnées peuvent être facilement retrouvées dans les spectres infrarouges de la szaïbelyite, à environ  $625$  et  $490 \text{ cm}^{-1}$  respectivement: voir tableau 35.

(2) - Il faut également tenir compte de la présence possible, dans la même région spectrale, de bandes provenant, soit de déformations OH, soit de librations de l' $\text{H}_2\text{O}$  adsorbé ou provenant d'impuretés. Ces mouvements sont eux-mêmes susceptibles d'être couplés aux autres types de vibrations. On doit mentionner dans ce sens que dans les spectres infrarouges présentés par Suknev et Brovkin (1970) pour les "hydroascharites", le nombre et la position des bandes d'absorption concordent avec ceux retrouvés dans les spectres de szaïbelyite.

(3) - L'attribution des fréquences correspondant aux modes de vibration dans lesquels interviennent les cations en coordination octaédrique, en particulier le magnésium, est très difficile, sinon impossible. En principe, si l'on compare des spectres de composés structurellement analogues, contenant du fer, du manganèse, ou du magnésium, on observe toujours que les bandes dues aux liaisons Mg-O sont caractérisées, pour une même coordination, par des fréquences plus élevées que celles des liaisons Fe(Mn)-O (Tarte, 1965). Ce déplacement de fréquence permet parfois d'identifier les bandes Mg-O ou Fe(Mn)-O, même lorsqu'elles se superposent à d'autres bandes spectrales. Selon Suknev et Brovkin (1970), un tel déplacement peut être mis en évidence surtout dans le cas de la bande à environ  $570 \text{ cm}^{-1}$ , qui peut, sans ambiguïté, être attribuée à une vibration de valence  $\nu$  (métal - oxygène). La relation entre la fréquence d'enregistrement de cette bande et la ferruginité (f) des szaïbelyites analysées peut s'écrire, selon Suknev et Brovkin (1970):

$$f(\%) = 100 - (\nu_{570} - 525) / 0,43.$$

Elle permet, dans le cas des szaïbelyites analysées par nous, d'estimer des teneurs faibles en moles de  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  dans la solution solide (avec une seule exception, entre 0 et 4,65 moles %), en très bon accord avec les données d'analyse chimique.

Enfin, pour les autres bandes de la région spectrale analysée, les déplacements de fréquence semblent avoir un caractère moins systématique. Cela pourrait être dû à l'existence d'interactions entre les vibrations de déformation du groupe pyroborate et les vibrations métal - oxygène. L'importance de telles interactions vibrationnelles est favorisée par le fait que les vibrations en cause possèdent des fréquences similaires et par le fait que les groupes  $\text{B}_2\text{O}_4\text{OH}$  et  $\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6$  sont unis par des atomes d'oxygène communs (*vide supra*, chapitre 4.5.2). L'existence de telles interactions réduit évidemment à néant toute tentative d'attribution des bandes à des modes de vibration localisés.

## CHAPITRE 5. LES MINÉRAUX ASSOCIÉS

*Je parlerai maintenant sur les composés qui sont formés de simples minéraux, agencés ensemble par la nature.*

Agricola. De natura fossilium. 1546.

Les principales associations minérales des skarns magnésiens renfermant les borates de Roumanie ont été indiquées précédemment (voir chapitre 2). On ne reprendra ici que les minéraux les plus caractéristiques des zones de skarns qui contiennent des borates.

### 5.1. Les carbonates

Toujours présents dans les skarns à borates, les carbonates sont quelquefois très largement dominants. A Baita Bihor et à Pietroasa, ils constituent en moyenne 60 à 75 % du volume de la roche, d'où le nom de "marbres à kotoïte" accordé aux skarns à borates de Baita Bihor par Watanabe (1939). Ces "marbres", en fait des skarns magnésiens constituant les zones extérieures de certaines colonnes métasomatiques, constituent un exemple éloquent de l'abondance des phases carbonatiques: dans les roches de ce type, la masse des carbonates renferme les borates et de rares silicates.

Dans la plupart des situations, la granulométrie des marbres est remarquable par son homogénéité. En fait, comme produits du métamorphisme thermique, ceux-ci ont subi des recristallisations extensives suivies généralement d'une métasomatose qui conserve en grand les textures initiales.

L'étude des diagrammes de poudre des échantillons de marbre, en comprenant le marbre à borates et le marbre à brucite, montre, dans la quasi-totalité des situations, qu'on est en présence d'au moins deux phases carbonatiques. Dans la majorité des cas on est en présence des associations calcite - dolomite, les deux carbonates coexistants étant révélés par leurs réflexions ( $10\bar{1}4$ ) situées autour 3,03 et 2,89 Å respectivement.

Les courbes thermogravimétriques des mélanges calcite - dolomite, équivalents des marbres dolomitiques en poudre, montrent essentiellement trois pertes en poids, dues aux départs successifs de dioxyde de carbone. Pour la dolomite du mélange, les effets endothermiques correspondants peuvent être retrouvés sur les courbes DTA aux températures moins élevées que la température de

décarbonatisation de la phase pure, tandis que pour la calcite la température de décarbonatisation décroît également de quelques dizaines de degrés Celsius (Smykatz-Kloss, 1964; Todor, 1972).

**Table 36. Thermal data on mineral phases in dolomitic marbles from Pietroasa<sup>(1)</sup>**

| Sample | Location    | Character of the effects on DTA and DTG curves | Temperature of the effect (°C) |        | Cumulative loss in weight on TGA curve | Recognized mineral | I <sup>(2)</sup> |
|--------|-------------|--|--------------------------------|--------|--|--------------------|------------------|
|        |             |  | on DTA                         | on DTG |  |                    |                  |
| 153    | Sebisel V.  | endothermic                                    | 755                            | 750    | 10.64                                  | dolomite           | 1.05             |
|        |             | endothermic                                    | 880                            | 875    | 20.75                                  | dolomite           |                  |
|        |             | endothermic                                    | 940                            | 935    | 50.00                                  | calcite            |                  |
| 139    | Aleu V.     | endothermic                                    | 720                            | 710    | 13.12                                  | dolomite           | 0.97             |
|        |             | endothermic                                    | 800                            | 790    | 36.66                                  | dolomite           |                  |
|        |             | endothermic                                    | 960                            | 950    | 49.00                                  | calcite            |                  |
| 167    | Aleu V.     | endothermic                                    | 760                            | 755    | 14.75                                  | dolomite           | 1.06             |
|        |             | endothermic                                    | 825                            | 820    | 28.69                                  | dolomite           |                  |
|        |             | endothermic                                    | 930                            | 925    | 43.00                                  | calcite            |                  |
| 1658   | Gurani Hill | endothermic                                    | 440                            | 435    | 8.95                                   | brucite            | 0.80             |
|        |             | endothermic                                    | 720                            | 710    | 10.15                                  | dolomite           |                  |
|        |             | endothermic                                    | 805                            | 795    | 11.65                                  | dolomite           |                  |
|        |             | endothermic                                    | 935                            | 925    | 40.00                                  | calcite            |                  |
| 1697   | Bohodei V.  | endothermic                                    | 760                            | 750    | 13.55                                  | dolomite           | 1.00             |
|        |             | endothermic                                    | 825                            | 800    | 27.05                                  | dolomite           |                  |
|        |             | endothermic                                    | 950                            | 930    | 40.05                                  | calcite            |                  |
| 1699   | Bohodei V.  | endothermic                                    | 800                            | 790    | 21.75                                  | dolomite           | 0.88             |
|        |             | endothermic                                    | 935                            | 925    | 46.50                                  | dolomite           |                  |
| 1700   | Bohodei V.  | endothermic                                    | 810                            | 800    | 21.50                                  | dolomite           | 0.84             |
|        |             | endothermic                                    | 935                            | 920    | 47.00                                  | dolomite           |                  |
| 1701   | Bohodei V.  | endothermic                                    | 800                            | 775    | 21.50                                  | dolomite           | 0.85             |
|        |             | endothermic                                    | 940                            | 920    | 46.65                                  | dolomite           |                  |

(1) - heating rate: 10°C/min.

(2) -  $I = (\text{CO}_2 \text{ in MgCO}_3) / (\text{CO}_2 \text{ in CaCO}_3)$  based on TGA curves of the dolomitic phase.

Par conséquent, les trois pics endothermiques observables sur les courbes DTA, dont la position exacte pour plusieurs échantillons est donnée dans le tableau 36, peuvent être attribués aux transformations suivantes:

(1) - 720 - 760°C: la décarbonatisation de MgCO<sub>3</sub> du réseau de la dolomite. Cet effet a été enregistré dans la dolomite pure aux températures comprises entre 720°C (Beck, 1950) et environ 800°C (Wohlf *et al.*, 1967).

(2) - 800 - 880°C: la décarbonatation de  $\text{CaCO}_3$  du réseau de la dolomite. Le crochet endothermique qui marque cette transformation a été signalé, sur les courbes DTA des dolomites pures, entre 820°C (Warne et Dubrawski, 1987) et 950°C (Wohlf *et al.*, 1967).

(3) - 930 - 960°C: la décarbonatation de la calcite. Pour la calcite pure, cet effet peut être retrouvé généralement entre 960 et 990°C (Wohlf *et al.*, 1967) et quelquefois à des températures plus basses (860°C conformément à Caillère et Hénin, 1963).

La présence des autres minéraux en mélange mécanique n'influence pas les valeurs de température correspondant aux effets de décarbonatation (tableau 36).

Les carbonates de fer, assez rares dans les associations boratées, y sont réduits à des petits grains localisés dans des filonnets cantonnés dans les cassures des cristaux de ludwigite ou de magnétite. Ces carbonates sont très généralement de la sidérite ou de l'ankérite.

### 5.1.1. La dolomite

L'étude en lames minces polies, après réactions microchromatiques spécifiques (attaque avec de l'alizarine sulfonate ou, selon les cas, avec du jaune de titane, selon le protocole recommandé par Friedman, 1959) montre qu'on peut distinguer plusieurs générations de dolomite. Une dolomite I, en plages xénomorphes de petite ou de plus large extension, constitue le stade précoce de la recristallisation thermique de ce minéral, aux dépens de la dolomie sédimentaire ou du marbre dolomitique (à Cacova Ierii et Masca-Baisoara). Elle représente le produit principal des transformations qui ont mené à la formation des aires étendues de marbres à dolomite exsolue dans la calcite, les mêmes que Carpenter (1967) décrivait à Crestmore comme "fine-grained dolomite" ou "coarse-grained dolomite". Quelle que ce soit la roche de départ (des dolomies sédimentaires, issues d'un processus de dolomitisation contemporaine à leur formation ou d'un processus diagenétique, comme à Pietroasa ou à Baita Bihor, des dolomites métasomatiques, comme à Ocna de Fier, ou des marbres dolomitiques, comme à Cacova Ierii ou Masca-Baisoara), la dolomite a été, dans un premier temps, en équilibre avec la calcite. Les changements de température dues au métamorphisme de contact ont normalement induit un rééquilibrage des deux carbonates. Compte tenu que la teneur en Mg de la calcite en équilibre avec la dolomite est principalement fonction de la température (Graf et Goldsmith, 1955; Goldsmith, 1960; Goldsmith et Newton, 1969) il semble normal dans une première phase que les calcites des domaines de termométamorphisme aient englobé dans leur réseau des quantités notables de magnésite. Le refroidissement lent qui a suivi la culmination thermique a mené aux processus d'exsolution généralisés et aux ségrégations de dolomite I. Cette évolution est plus évidente dans tous les marbres de type "fine-grained" où l'on

peut remarquer souvent une disposition préférentielle des ségrégations dolomitiques le long du clivage parfait selon  $(10\bar{1}1)$  de la calcite, en discordance angulaire avec les plans de macle polysynthétique  $(02\bar{2}1)$ . Enfin, une dolomite II, filonienne, représente, selon toutes les apparences, le produit de la remobilisation métasomatique de la dolomite I, et recoupe également les marbres et les skarns à borates.

La dolomite a été également mise en évidence par des études diffractométriques, mais, faute de bons spectres, on a renoncé à la reproduction de diffractogrammes caractéristiques. Plus importante du point de vue pratique est la possibilité d'utiliser ce type de données pour estimer (*grosso modo*) le chimisme des dolomites analysées, et plus précisément la teneur en moles de magnésite dans la solution solide. En fait, comme parmi d'autres auteurs, Goldsmith *et al.* (1955) l'ont montré, on peut établir une corrélation linéaire inverse entre la position de la raie diffractométrique principale des carbonates rhomboédriques appartenant à la série calcite-magnésite, c'est-à-dire la réflexion  $(10\bar{1}4)$ , et la teneur de magnésite dans la solution solide. Même si ultérieurement Goldsmith (1983) la déconseille lui-même, cette méthode s'avoue très utile pour une estimation rapide des teneurs en moles de magnésite des dolomites et des calcites. De plus, les objections de Goldsmith (1983) contre l'utilisation de la méthode, qui ne tient pas compte de la zonation chimique au sein des cristaux ou ignore les possibles exsolutions sub-microscopiques de dolomite dans la calcite ou de magnésite dans la dolomite, qui mènent au déplacement de la raie  $(10\bar{1}4)$ , peuvent être ignorées dans la situation particulière des marbres analysés. Les études au microscope électronique à balayage muni d'un système à dispersion d'énergie ont prouvé l'absence d'exsolutions microscopiques et une forte homogénéité chimique à l'échelle des grains de carbonate, tout à fait normale si l'on considère que l'étude en cathodoluminescence des mêmes échantillons a prouvé la continuité des teintes orangées, acquise certainement à la suite du thermométamorphisme (Schmid et Ramseyer, 1996). Enfin, dans la situation particulière des carbonates associés aux dépôts de borates endogènes, les principaux facteurs perturbateurs dans l'application de cette méthode déterminative, c'est-à-dire les teneurs en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , peuvent être ignorés comme source d'erreur: ainsi que Barsukov et Yegorov (1957) l'ont montré, le fer des carbonates agit comme principal précipitant du bore et il est consommé en premier, suivi du manganèse, par la cristallisation des borates. En pratique, les teneurs en  $\text{MgCO}_3$  dans la solution solide des carbonates calco-magnésiens peuvent être calculées à partir de l'équation de corrélation  $X - \Delta d$  établie par Goldsmith *et al.* (1955), en tenant compte des valeurs standard des raies  $(10\bar{1}4)$  de la calcite ( $d = 3,035 \text{ \AA}$ ) et de la magnésite ( $d = 2,742 \text{ \AA}$ ) stoechiométriques, ainsi que données par Brown (1961) ou par les fiches

JCPDS 5-586 et 8-749 respectivement. La relation de dépendance linéaire qu'on obtient peut s'écrire:

$$X (\text{mole \% MgCO}_3) = 341,29693 \Delta d(10\bar{1}4),$$

où  $\Delta d(10\bar{1}4)$  représente la différence entre la distance inter-réticulaire  $d(10\bar{1}4)$  de la calcite stoechiométrique et celle du carbonate analysé. Les teneurs en moles de magnésite ainsi obtenues pour des dolomites en provenance de deux des occurrences analysées (Baita Bihor et Ocna de Fier) sont données dans le tableau 37.

**Table 37. Magnesite content in dolomite associated with magnesian borates, based on the position of  $(10\bar{1}4)$  spacing<sup>(1)</sup>**

| Sample  | Location      | $d(10\bar{1}4)$<br>(Å) | $\Delta d(10\bar{1}4)$<br>(Å) | Associated minerals <sup>(2)</sup> | MgCO <sub>3</sub><br>(%) |
|---------|---------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 1394 BB | Bolfu-Tony    | 2.880                  | 0.155                         | cal, su, sz, brc                   | 52.90                    |
| 1672 BB | Baia Rosie    | 2.874                  | 0.161                         | cal, su, ko, sz, brc               | 54.95                    |
| 2183 BB | Baia Rosie    | 2.876                  | 0.159                         | cal, mgs, sz, brc                  | 54.27                    |
| 2184 BB | Baia Rosie    | 2.892                  | 0.145                         | cal, mgs, sz, brc                  | 49.49                    |
| 2186 BB | Baia Rosie    | 2.897                  | 0.138                         | cal, mgs, sz, brc                  | 47.10                    |
| 2188 BB | Baia Rosie    | 2.891                  | 0.144                         | cal, mgs, sz, brc                  | 49.15                    |
| 1415 OF | Magnet Quarry | 2.871                  | 0.164                         | mag, gt, lw, sz                    | 55.97                    |
| 1872 OF | Magnet Quarry | 2.888                  | 0.147                         | cal, mag, srp, cl, brc, lw, sz     | 50.17                    |
| 2073 OF | Magnet Quarry | 2.896                  | 0.139                         | cal, mag, fo, srp, lw, sz          | 47.44                    |
| 2218 OF | Magnet Quarry | 2.899                  | 0.136                         | cal, mag, fo, srp, brc, lw, sz     | 46.42                    |
| 2219 OF | Magnet Quarry | 2.887                  | 0.148                         | cal, mag, fo, srp, lw, sz          | 50.51                    |

(1) - Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54056$  Å.

(2) - Abbreviations represent: fo = forsterite; srp = serpentine; cl = clinocllore; brc = brucite; gt = goethite; mag = magnetite; cal = calcite; mgs = magnesite; lw = ludwigite; sz = szaibelyite. Except for borates, symbols as recommended by Kretz (1983).

La comparaison de ces teneurs montre que, dans leur totalité, elles se distribuent autour de la valeur standard de 50 % moles de magnésite dans la solution solide, caractéristique de la dolomite stoechiométrique. Les écarts à la stoechiométrie sont quelquefois assez importants et définissent généralement des dolomites calciques, en très bon accord avec la nature "protodolomitique" des échantillons analysés. En fait, ainsi que Sureau (1974) l'a prouvé, la protodolomite, définie par Graf et Goldsmith (1956) comme une dolomite calcique peu ordonnée, représente le produit principal de la dolomitisation de la calcite. On peut donc penser que les échantillons de ce type représentent des

dolomites primaires, dont la nature métasomatique peut être supposée. Au contraire, les quelques dolomites magnésiennes analysées ont probablement une origine hydrothermale.

Des écarts de la stoechiométrie, même mineurs, peuvent également être constatés par l'étude thermique. On a parlé plus haut (5.1) des effets attribuables à la décarbonatation de la dolomite sur les courbes d'analyse thermodifférentielle. Les deux effets endothermiques observées sur ces courbes se retrouvent évidemment sur les courbes thermogravimétriques. En bref, une première perte en poids, qui culmine vers 740°C, correspond au départ de CO<sub>2</sub> lié au composé magnésien; elle est suivie par une deuxième, culminant vers 840°C, qui marque la décarbonatation du composé calcique de la dolomite. On peut par conséquent, ainsi que Todor (1972) l'a proposé, calculer le rapport  $I = (\text{CO}_2 \text{ de MgCO}_3) / (\text{CO}_2 \text{ de CaCO}_3)$  de la phase dolomitique de chaque marbre, après la stabilisation des pertes en poids correspondant aux deux décarbonatations. Pour la dolomite stoechiométrique, ce rapport doit être unitaire. Cependant, ainsi qu'on peut l'observer dans le tableau 36, on enregistre fréquemment des valeurs  $I < 1$ , correspondant aux dolomites calciques, ou  $I > 1$ , correspondant aux dolomites magnésiennes, donc non-stoechiométriques.

Une idée supplémentaire sur le chimisme des dolomites qui accompagnent les borates peut être donnée par leur étude en cathodoluminescence. Vue la cathodoluminescence en teintes vives (orange, orange rougeâtre) observée à toutes les dolomites analysées, on peut s'attendre à des teneurs en fer ne dépassant pas 10000 ppm, soit 1,29 % de FeO, limite au-dessus de laquelle le rôle inhibiteur du fer sur la cathodoluminescence se manifeste (Pierson, 1981). De plus, des variétés non-cathodoluminescentes (avec des teneurs en fer dépassant, selon Pierson, 1981, 15000 ppm, soit 1,93 % de FeO), n'ont jamais été observées, donc la présence du composé sidérite dans la solution solide n'est pas significative. En ce qui concerne le manganèse, le fait que son rôle activateur de la cathodoluminescence est pleinement exercé prouve qu'il est présent en proportions qui dépassent en équivalent 0,03 % de MnCO<sub>3</sub> dans la solution solide (Fairchild, 1983). Ces premières estimations de chimisme sont entièrement confirmées par les analyses à la microsonde électronique.

Les analyses à la microsonde électronique de plusieurs échantillons en provenance des cinq occurrences analysées sont reportées dans le tableau 38. Les résultats microanalytiques confirment les estimations de chimisme tentées antérieurement. L'incorporation du manganèse et du fer sont peu importantes, menant à des teneurs allant jusqu'à 0,85 moles % rhodochrosite et jusqu'à 0,60 moles % sidérite dans la solution solide. La seule exception notable est celle d'une dolomite de Cacova Ierii (échantillon 1466) contenant 3,25 moles % sidérite dans la solution solide, ce qui traduit l'abondance en fer du système et concorde avec la présence dans le même échantillon de la

sidérite. Les rapports calcite/magnésite des solutions solides analysées sont situés généralement autour la valeur stoechiométrique, oscillant selon le cas entre 0,80 et 1,30.

**Table 38. Microprobe analyses of selected dolomite samples found in association with magnesian borates**

| Sample                         | 1681    | 1865    | 2207    | 2208    | 2212    | 1394    | 1397    | 1652    | 1660    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | P       | P       | P       | P       | P       | BB      | BB      | BB      | BB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 3       | 4       | 4       | 4       | 3       | 5       | 3       | 6       | 5       |
| CaO                            | 30.557  | 36.570  | 29.864  | 33.416  | 28.343  | 32.300  | 32.986  | 30.354  | 29.920  |
| MgO                            | 21.511  | 16.211  | 22.050  | 18.571  | 23.154  | 20.120  | 19.455  | 21.729  | 21.803  |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.046   | 0.159   | 0.063   | 0.467   | 0.291   | 0.032   | 0.040   | 0.033   | 0.101   |
| MnO                            | 0.240   | 0.337   | 0.291   | 0.467   | 0.314   | 0.131   | 0.224   | 0.195   | 0.509   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 47.646  | 46.714  | 47.732  | 47.079  | 47.898  | 47.418  | 47.295  | 47.689  | 47.667  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

**Number of ions on the basis of 6 oxygen anions**

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 1.007 | 1.229 | 0.982 | 1.114 | 0.929 | 1.069 | 1.095 | 0.999 | 0.985 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 0.986 | 0.758 | 1.008 | 0.862 | 1.056 | 0.927 | 0.898 | 0.995 | 0.999 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.001 | 0.004 | 0.002 | 0.012 | 0.007 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.003 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.006 | 0.009 | 0.008 | 0.012 | 0.008 | 0.003 | 0.006 | 0.005 | 0.013 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

**Composition in end-members (mole %)**

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 50.35 | 61.45 | 49.10 | 55.70 | 46.45 | 53.45 | 54.75 | 49.95 | 49.25 |
| magnesite     | 49.30 | 37.90 | 50.40 | 43.10 | 52.80 | 46.35 | 44.90 | 49.75 | 49.95 |
| siderite      | 0.05  | 0.20  | 0.10  | 0.60  | 0.35  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.15  |
| rhodochrosite | 0.30  | 0.45  | 0.40  | 0.60  | 0.40  | 0.15  | 0.30  | 0.25  | 0.65  |

| Sample                         | 1664    | 1672    | 1850    | 1885    | 1886    | 1937    | 2103    | 2139    | 2141    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 5       | 5       | 4       | 4       | 10      | 4       | 5       | 4       | 3       |
| CaO                            | 30.111  | 32.129  | 31.311  | 31.620  | 33.208  | 30.649  | 30.835  | 35.330  | 28.208  |
| MgO                            | 21.815  | 20.185  | 20.642  | 20.825  | 19.194  | 21.602  | 21.116  | 16.970  | 23.569  |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.111   | 0.033   | 0.201   | 0.000   | 0.054   | 0.064   | 0.250   | 0.316   | 0.027   |
| MnO                            | 0.274   | 0.233   | 0.377   | 0.000   | 0.303   | 0.004   | 0.241   | 0.576   | 0.189   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 47.689  | 47.420  | 47.469  | 47.555  | 47.241  | 47.683  | 47.558  | 46.808  | 48.007  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

**Number of ions on the basis of 6 oxygen anions**

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 0.991 | 1.063 | 1.035 | 1.044 | 1.104 | 1.009 | 1.018 | 1.185 | 0.922 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 0.999 | 0.930 | 0.950 | 0.956 | 0.887 | 0.989 | 0.970 | 0.792 | 1.072 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.003 | 0.001 | 0.005 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.006 | 0.008 | 0.001 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.007 | 0.006 | 0.010 | 0.000 | 0.008 | 0.000 | 0.006 | 0.015 | 0.005 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

**Composition in end-members (mole %)**

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 49.55 | 53.15 | 51.75 | 52.20 | 55.20 | 50.45 | 50.90 | 59.25 | 46.10 |
| magnesite     | 49.95 | 46.50 | 47.50 | 47.80 | 44.35 | 49.45 | 48.50 | 39.60 | 53.60 |
| siderite      | 0.15  | 0.05  | 0.25  | 0.00  | 0.05  | 0.10  | 0.30  | 0.40  | 0.05  |
| rhodochrosite | 0.35  | 0.30  | 0.50  | 0.00  | 0.40  | 0.00  | 0.30  | 0.75  | 0.25  |

Table 38. (continued)

| Sample                         | 2183    | 2185    | 2186    | 2188    | 2191    | 2226    | 969     | 1562    | 2206    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB      | BB      | BB      | BB      | BB      | BB      | MB      | MB      | MB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 3       | 5       | 7       | 6       | 4       | 3       | 3       | 3       | 3       |
| CaO                            | 27.383  | 31.810  | 31.686  | 27.546  | 31.939  | 30.640  | 30.168  | 27.775  | 31.097  |
| MgO                            | 24.347  | 20.122  | 20.448  | 23.883  | 20.080  | 21.291  | 21.606  | 23.725  | 21.106  |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.015   | 0.060   | 0.180   | 0.083   | 0.134   | 0.159   | 0.444   | 0.416   | 0.215   |
| MnO                            | 0.107   | 0.639   | 0.235   | 0.458   | 0.477   | 0.320   | 0.150   | 0.078   | 0.000   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 48.148  | 47.369  | 47.451  | 48.030  | 47.370  | 47.590  | 47.632  | 48.006  | 47.582  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 6 oxygen anions

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 0.893 | 1.054 | 1.048 | 0.900 | 1.058 | 1.011 | 0.994 | 0.908 | 1.025 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 1.104 | 0.928 | 0.941 | 1.086 | 0.927 | 0.977 | 0.991 | 1.079 | 0.969 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.000 | 0.002 | 0.005 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.011 | 0.011 | 0.006 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.003 | 0.017 | 0.006 | 0.012 | 0.012 | 0.008 | 0.004 | 0.002 | 0.000 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

## Composition in end-members (mole %)

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 44.65 | 52.70 | 52.40 | 45.00 | 52.90 | 50.55 | 49.70 | 45.40 | 51.25 |
| magnesite     | 55.20 | 46.40 | 47.05 | 54.30 | 46.35 | 48.85 | 49.55 | 53.95 | 48.45 |
| siderite      | 0.00  | 0.10  | 0.25  | 0.10  | 0.15  | 0.20  | 0.55  | 0.55  | 0.30  |
| rhodochrosite | 0.15  | 0.85  | 0.30  | 0.60  | 0.60  | 0.40  | 0.20  | 0.10  | 0.00  |

| Sample                         | 1466    | 1819    | 1821    | 2199    | 2222    | 1867    | 1873    | 2219    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | CI      | CI      | CI      | CI      | CI      | OF      | OF      | OF      |
| N <sup>(2)</sup>               | 4       | 3       | 3       | 4       | 2       | 3       | 4       | 5       |
| CaO                            | 28.342  | 30.650  | 30.087  | 31.284  | 30.693  | 29.645  | 32.182  | 32.014  |
| MgO                            | 21.602  | 21.239  | 21.781  | 20.699  | 21.356  | 22.297  | 20.234  | 20.180  |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 2.524   | 0.428   | 0.318   | 0.342   | 0.323   | 0.066   | 0.135   | 0.070   |
| MnO                            | 0.096   | 0.109   | 0.138   | 0.193   | 0.015   | 0.210   | 0.010   | 0.330   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 47.436  | 47.574  | 47.676  | 47.482  | 47.613  | 47.782  | 47.439  | 47.406  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 6 oxygen anions

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 0.938 | 1.011 | 0.990 | 1.034 | 1.012 | 0.974 | 1.065 | 1.059 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 0.994 | 0.975 | 0.998 | 0.952 | 0.980 | 1.019 | 0.931 | 0.930 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.065 | 0.011 | 0.008 | 0.009 | 0.008 | 0.002 | 0.003 | 0.002 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.005 | 0.000 | 0.005 | 0.001 | 0.009 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

## Composition in end-members (mole %)

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 46.90 | 50.55 | 49.50 | 51.70 | 50.60 | 48.70 | 53.25 | 52.95 |
| magnesite     | 49.70 | 48.75 | 49.90 | 47.60 | 49.00 | 50.95 | 46.55 | 46.50 |
| siderite      | 3.25  | 0.55  | 0.40  | 0.45  | 0.40  | 0.10  | 0.15  | 0.10  |
| rhodochrosite | 0.15  | 0.15  | 0.20  | 0.25  | 0.00  | 0.25  | 0.05  | 0.45  |

- (1) - P = Pietroasa; BB = Baita Bihor; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii; OF = Ocna de Fier; (2) - number of point analyses; (3) - total iron as FeO; (4) - as calculated for stoichiometry; (5) - totals recalculated at 100 %.

Généralement, la calcite "en excès" dans les dolomites calciques ne dépasse pas la limite de 7 % considérée comme normale par Reeder (1983). Les situations différentes des échantillons 2139 Baita Bihor et 1865 Pietroasa, dont les rapports calcite/magnésite avoisinent 1,50 et 1,65 respectivement, peuvent être expliquées par la présence (supposée) d'exsolutions discrètes de calcite en lamelles orientées, identiques à celles observées par Goldsmith (1983) dans les dolomites calciques évoluées. Enfin, il convient de souligner que les échantillons où l'on a identifié des dolomites hautement magnésiennes (ex. 2183, 2188) contiennent en règle générale de la magnésite paragenétique, ce qui pose le problème d'une éventuelle présence de ségrégations sub-microscopiques de magnésite dans la masse analysée.

### 5.1.2. La calcite

Dans les masses de marbre qui renferment les concentrations de borates et dans celles qui limitent les skarns magnésiens, la calcite est de loin le minéral le plus important en volume. Les *szaĩbelyites* et les *kotoïtes* de Baita Bihor sont toujours bordées d'une couronne de calcite. Ce minéral représente de plus le produit principal des phénomènes de dédolomitisation métasomatique et thermométamorphique, qui mènent à la formation de ce que la littérature connaît sous le nom de "magnesium-free marbles". Les observations en lames minces soumises à la coloration par attaque en surface avec de l'alizarine sulfonate mettent en évidence plusieurs générations de calcite. On distingue au moins une calcite I, associée à la dolomite dans ce qu'on a décrit sous le nom de dolomite à grain fin ("fine-grained dolomite") ou à grain grossier ("coarse-grained dolomite") et une calcite II, associée à la brucite, aux borates ou aux silicates magnésiens. Enfin, des calcites III, sous forme filonienne, recoupent à la fois les masses de borates et le marbre lui-même, en représentant des remobilisations tardives.

La calcite II représente certainement le produit des réactions métasomatiques qui ont mené à la demagnésification locale de la dolomite I, dont le magnésium peut être retrouvé dans les structures des minéraux néoformés. Les relations entre la calcite II et la dolomite I peuvent être facilement suivies par l'étude en cathodoluminescence, qui met bien en évidence une transition graduelle entre les couronnes réactionnelles de calcite qui entourent les minéraux magnésiens de néoformation (dont les teintes de luminescence sont jaunes) et la masse de dolomite I (dont les teintes de luminescence sont jaune-orangé, avec une accentuation de la couleur au fur et à mesure qu'on s'éloigne du contact entre les deux phases carbonatiques). Compte tenu que les analyses à la microsonde électronique ont prouvé que les deux phases carbonatiques sont à l'équilibre quant aux teneurs en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , il résulte que seule la teneur en Mg peut être tenue responsable de cette

variation de couleur. Cette conclusion est par ailleurs en très bon accord avec l'observation de Sommer (1972) selon qui, dans la série magnésite - calcite, la longueur d'onde de l'émission de cathodoluminescence croît avec l'avance de la substitution de  $Mg^{2+}$  par  $Ca^{2+}$ . Pour certains échantillons représentatifs, la transition calcite II - dolomite I a d'ailleurs été suivie par des comptages point par point à la microsonde électronique, qui ont prouvé une augmentation graduelle de la teneur en magnésium du côté de la calcite vers la dolomite.

En revenant aux teintes de cathodoluminescence, on doit mentionner qu'elles varient entre jaune - jaune orangé (à Baita Bihor, Pietroasa et Ocna de Fier) et jaune - jaune verdâtre (à Masca-Baisoara et Cacova Ierii), en se situant dans la gamme de couleurs observées aux calcites, parmi d'autres, par Sommer (1972), Pierson (1981), Blanc *et al.* (1994) ou Schmid et Ramseyer (1996). Cela permet de distinguer facilement la calcite de la dolomite qui l'accompagne et qui a généralement des teintes plus rougeâtres, mais offre également une première indication du chimisme de l'échantillon. Ainsi que Fairchild (1983) l'a montré, les variétés cathodoluminescentes de calcite contiennent au moins 0,06 moles %  $MnCO_3$  dans la solution solide, mais jamais plus de 1 %  $FeCO_3$ . Des teneurs supérieures en  $FeCO_3$ , jusqu'à 2 %, ont pourtant été rapportées par Pierson (1981) dans des calcites plus manganésifères (avec 0,2 % de rhodochrosite dans la solution solide). Les données mentionnées concordent donc en ce qui concerne l'estimation des teneurs assez faibles de Mn nécessaires pour activer la cathodoluminescence et indiquent que les faibles teneurs en fer sont une condition *sine qua non* pour que ce phénomène reste observable. On peut donc conclure que, dans toutes les occurrences étudiées, le partage du fer entre les carbonates et les borates de néoformation est en faveur de ces derniers, dans la mesure où la calcite, toujours cathodoluminescente, est presque dépourvue de cet élément.

Les données diffractométriques obtenues pour quelques calcites provenant de Baita Bihor et Pietroasa (Dealul Gruiului) sont contenues dans les tableaux A.24 et A.25 de l'annexe 1. Les paramètres des mailles unités, affinés par la méthode des moindres carrés, sont présentés au bas des tableaux. Ils sont légèrement inférieurs aux paramètres cristallins obtenus par Effenberger *et al.* (1981) pour la calcite synthétique ( $a = 4,9896 \text{ \AA}$  et  $c = 17,0610 \text{ \AA}$ ), donc les calcites analysées, bien que situées très proches du pôle extrême calcique de la solution solide calcite-magnésite, contiennent des faibles teneurs de Mg dans les sites octaédriques. L'estimation des teneurs en magnésite dans la solution solide, en nous basant sur la corrélation inverse entre la réflexion diffractométrique ( $10\bar{1}4$ ), et les teneurs en  $MgCO_3$  (*vide supra*, chapitre 5.1.1), conduit aux valeurs présentées dans le tableau 39.

**Table 39. Magnesite content in calcite associated with magnesian borates, based on the position of  $(10\bar{1}4)$  spacing <sup>(1)</sup>**

| Sample  | Location        | d ( $10\bar{1}4$ ) (Å) | $\Delta$ d ( $10\bar{1}4$ ) (Å) | Associated minerals <sup>(2)</sup> | MgCO <sub>3</sub> (%) |
|---------|-----------------|------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| 133 P   | Dealul Gruiului | 3.027                  | 0.008                           | fo, chu, cl, srp, brc, su, sz, lw  | 2.73                  |
| 134 P   | Dealul Gruiului | 3.025                  | 0.010                           | fo, chu, cl, srp, brc, su, sz, lw  | 3.41                  |
| 179 P   | Dealul Gruiului | 3.021                  | 0.014                           | fo, chu, brc, srp, cl, su, sz      | 4.78                  |
| 181 P   | Dealul Gruiului | 3.011                  | 0.024                           | fo, chu, cl, srp, brc, su, sz, lw  | 8.19                  |
| 1026 P  | Dealul Gruiului | 3.016                  | 0.019                           | dol, su, sz, brc                   | 6.48                  |
| 1865 P  | Dealul Gruiului | 3.018                  | 0.017                           | fo, cl, srp, brc, su, sz, lw       | 5.80                  |
| 1877 P  | Dealul Gruiului | 3.013                  | 0.022                           | dol, srp, su, sz, brc              | 7.51                  |
| 2210 P  | Dealul Gruiului | 3.015                  | 0.020                           | dol, srp, su, sz, brc              | 6.83                  |
| 2249 P  | Dealul Gruiului | 3.015                  | 0.020                           | dol, fo, srp, sz, brc              | 6.83                  |
| 1394 BB | Bolfu-Tony      | 3.013                  | 0.022                           | dol, su, sz, brc                   | 7.51                  |
| 1672 BB | Baia Rosie      | 3.012                  | 0.023                           | dol, su, ko, sz, brc               | 7.85                  |
| 1797 BB | Baia Rosie      | 3.017                  | 0.018                           | cl, dol, srp, ko, sz, brc          | 6.14                  |
| 1848 BB | Baia Rosie      | 3.018                  | 0.017                           | dol, su, sz, brc                   | 5.80                  |
| 2141 BB | Baia Rosie      | 3.015                  | 0.020                           | dol, ko, sz, brc                   | 6.83                  |
| 2182 BB | Baia Rosie      | 3.022                  | 0.013                           | dol, su, lw, sz, brc               | 4.44                  |
| 2183 BB | Baia Rosie      | 3.018                  | 0.017                           | dol, mgs, sz, brc                  | 5.80                  |
| 2186 BB | Baia Rosie      | 3.027                  | 0.008                           | dol, mgs, sz, brc                  | 2.73                  |
| 2202 MB | Well II         | 3.020                  | 0.015                           | srp, brc, mag, lw, sz              | 5.12                  |
| 2203 MB | Well II         | 3.015                  | 0.020                           | fo, srp, brc, lw, sz               | 6.83                  |
| 2196 CI | Well IV         | 3.020                  | 0.015                           | pyr, brc, mag, ko, lw, sz          | 5.12                  |
| 1867 OF | Magnet Quarry   | 3.021                  | 0.014                           | dol, fo, srp, lw, mag, sz          | 4.78                  |
| 2073 OF | Magnet Quarry   | 3.022                  | 0.013                           | dol, fo, srp, lw, mag, sz          | 4.44                  |
| 2218 OF | Magnet Quarry   | 3.021                  | 0.014                           | dol, lw, mag, sz                   | 4.78                  |

(1) - Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation,  $\lambda = 1.54056$  Å.

(2) - Abbreviations represent: fo = forsterite; chu = clinohumite; cl = clinocllore; srp = serpentine; brc = brucite; pyr = pyroaurite; mag = magnetite; dol = dolomite; mgs = magnesite; su = suanite ; ko = kotoïte; lw = ludwigite; sz = szaibelyite. Except for borates, clinocllore and pyroaurite, symbols as recommended by Kretz (1983).

Les résultats sont en grand cohérents avec les données tirées de l'analyse chimique. En effet, des analyses à la microsonde électronique ont été effectuées sur un assez grand nombre de calcites accompagnant des borates (tableau 40). Elles révèlent des compositions où le magnésium se substitue au calcium dans des proportions allant de 0,80 jusqu'à 6,30 %, en bon accord avec les estimations antérieures.

**Table 40. Microprobe analyses of selected calcite samples found in association with magnesian borates**

| Sample                         | 134     | 181     | 787     | 1025    | 1027    | 1865    | 2208    | 2209    | 2210    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | P       | P       | P       | P       | P       | P       | P       | P       | P       |
| N <sup>(2)</sup>               | 5       | 5       | 4       | 5       | 4       | 4       | 3       | 4       | 3       |
| CaO                            | 55.483  | 55.240  | 55.026  | 54.591  | 53.177  | 52.903  | 54.951  | 54.745  | 55.280  |
| MgO                            | 0.402   | 0.530   | 0.763   | 1.064   | 1.717   | 2.548   | 0.774   | 1.057   | 0.588   |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.048   | 0.120   | 0.059   | 0.038   | 0.654   | 0.056   | 0.138   | 0.012   | 0.021   |
| MnO                            | 0.035   | 0.065   | 0.060   | 0.173   | 0.274   | 0.098   | 0.051   | 0.038   | 0.045   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 44.032  | 44.044  | 44.091  | 44.134  | 44.178  | 44.395  | 44.086  | 44.148  | 44.066  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

**Number of ions on the basis of 6 oxygen anions**

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 1.978 | 1.969 | 1.958 | 1.941 | 1.889 | 1.870 | 1.957 | 1.946 | 1.969 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 0.020 | 0.026 | 0.038 | 0.053 | 0.085 | 0.125 | 0.038 | 0.052 | 0.029 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.018 | 0.002 | 0.004 | 0.001 | 0.001 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.008 | 0.003 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

**Composition in end-members (mole %)**

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 98.90 | 98.45 | 97.90 | 97.05 | 94.45 | 93.50 | 97.85 | 97.30 | 98.45 |
| magnesite     | 1.00  | 1.30  | 1.90  | 2.65  | 4.25  | 6.25  | 1.90  | 2.60  | 1.45  |
| siderite      | 0.05  | 0.15  | 0.10  | 0.05  | 0.90  | 0.10  | 0.20  | 0.05  | 0.05  |
| rhodochrosite | 0.05  | 0.10  | 0.10  | 0.25  | 0.40  | 0.15  | 0.05  | 0.05  | 0.05  |

| Sample                         | 2211    | 2212    | 1055    | 1394    | 1396    | 1397    | 1659    | 1660    | 1664    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | P       | P       | BB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 4       | 3       | 6       | 7       | 6       | 11      | 3       | 8       | 2       |
| CaO                            | 55.529  | 54.536  | 53.444  | 54.750  | 54.950  | 54.204  | 54.276  | 54.929  | 55.594  |
| MgO                            | 0.339   | 1.150   | 2.127   | 1.017   | 0.816   | 1.374   | 1.367   | 0.838   | 0.324   |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.052   | 0.063   | 0.025   | 0.029   | 0.047   | 0.100   | 0.057   | 0.038   | 0.019   |
| MnO                            | 0.062   | 0.098   | 0.077   | 0.067   | 0.090   | 0.138   | 0.110   | 0.092   | 0.042   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 44.018  | 44.153  | 44.327  | 44.137  | 44.098  | 44.184  | 44.190  | 44.103  | 44.021  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

**Number of ions on the basis of 6 oxygen anions**

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 1.980 | 1.938 | 1.892 | 1.947 | 1.956 | 1.925 | 1.927 | 1.955 | 1.982 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 0.017 | 0.057 | 0.105 | 0.050 | 0.040 | 0.068 | 0.068 | 0.042 | 0.016 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.001 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.001 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

**Composition in end-members (mole %)**

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 99.00 | 96.90 | 94.60 | 97.35 | 97.80 | 96.25 | 96.35 | 97.75 | 99.10 |
| magnesite     | 0.85  | 2.85  | 5.25  | 2.50  | 2.00  | 3.40  | 3.40  | 2.10  | 0.80  |
| siderite      | 0.05  | 0.10  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.15  | 0.10  | 0.05  | 0.05  |
| rhodochrosite | 0.10  | 0.15  | 0.10  | 0.10  | 0.15  | 0.20  | 0.15  | 0.10  | 0.05  |

Table 40. (continued)

| Sample                         | 1672    | 1794    | 1795    | 1797    | 1839    | 1937    | 2103    | 2139    | 2141    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 8       | 5       | 4       | 5       | 6       | 4       | 10      | 3       | 4       |
| CaO                            | 54.390  | 54.617  | 54.867  | 54.499  | 54.379  | 54.780  | 53.350  | 52.797  | 54.106  |
| MgO                            | 1.290   | 1.116   | 0.860   | 1.164   | 1.268   | 0.996   | 2.114   | 2.135   | 1.591   |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.037   | 0.048   | 0.052   | 0.076   | 0.048   | 0.029   | 0.081   | 0.045   | 0.000   |
| MnO                            | 0.104   | 0.067   | 0.119   | 0.107   | 0.133   | 0.061   | 0.142   | 0.759   | 0.065   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 44.179  | 44.152  | 44.103  | 44.154  | 44.172  | 44.134  | 44.313  | 44.264  | 44.238  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 6 oxygen anions

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 1.932 | 1.942 | 1.953 | 1.937 | 1.932 | 1.948 | 1.890 | 1.873 | 1.919 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 0.064 | 0.055 | 0.043 | 0.058 | 0.063 | 0.049 | 0.104 | 0.105 | 0.079 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.000 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.021 | 0.002 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

## Composition in end-members (mole %)

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 96.60 | 97.10 | 97.65 | 96.85 | 96.60 | 97.40 | 94.50 | 93.65 | 95.95 |
| magnesite     | 3.20  | 2.75  | 2.15  | 2.90  | 3.15  | 2.45  | 5.20  | 5.25  | 3.95  |
| siderite      | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.10  | 0.05  | 0.05  | 0.10  | 0.05  | 0.00  |
| rhodochrosite | 0.15  | 0.10  | 0.15  | 0.15  | 0.20  | 0.10  | 0.20  | 1.05  | 0.10  |

| Sample                         | 2145    | 2182    | 2183    | 2185    | 2186    | 2191    | 2226    | 1832    | 2202    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | BB      | MB      | MB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 3       | 4       | 3       | 4       | 6       | 6       | 6       | 3       | 5       |
| CaO                            | 54.422  | 54.898  | 44.945  | 53.202  | 53.863  | 54.757  | 54.792  | 54.413  | 53.921  |
| MgO                            | 1.307   | 0.813   | 9.311   | 2.273   | 1.773   | 0.873   | 0.966   | 0.896   | 1.621   |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.025   | 0.018   | 0.000   | 0.005   | 0.000   | 0.134   | 0.037   | 0.570   | 0.158   |
| MnO                            | 0.058   | 0.179   | 0.188   | 0.175   | 0.097   | 0.141   | 0.079   | 0.056   | 0.072   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 44.188  | 44.092  | 45.556  | 44.345  | 44.267  | 44.095  | 44.126  | 44.065  | 44.228  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 6 oxygen anions

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 1.932 | 1.954 | 1.549 | 1.883 | 1.910 | 1.949 | 1.949 | 1.938 | 1.914 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 0.065 | 0.040 | 0.446 | 0.112 | 0.087 | 0.043 | 0.048 | 0.044 | 0.080 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.001 | 0.016 | 0.004 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.002 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

## Composition in end-members (mole %)

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 96.60 | 97.70 | 77.45 | 94.15 | 95.50 | 97.45 | 97.45 | 96.90 | 95.70 |
| magnesite     | 3.25  | 2.00  | 22.30 | 5.60  | 4.35  | 2.15  | 2.40  | 2.20  | 4.00  |
| siderite      | 0.05  | 0.05  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.20  | 0.05  | 0.80  | 0.20  |
| rhodochrosite | 0.10  | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.15  | 0.20  | 0.10  | 0.10  | 0.10  |

Table 40. (continued)

| Sample                         | 2203    | 2206    | 1819    | 2140    | 2199    | 1891    | 1975    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | MB      | MB      | CI      | CI      | CI      | OF      | OF      |
| N <sup>(2)</sup>               | 3       | 5       | 9       | 3       | 4       | 4       | 4       |
| CaO                            | 55.268  | 54.192  | 53.631  | 52.517  | 54.408  | 55.538  | 55.089  |
| MgO                            | 0.475   | 1.369   | 1.836   | 2.561   | 1.257   | 0.267   | 0.470   |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.054   | 0.129   | 0.185   | 0.423   | 0.083   | 0.169   | 0.406   |
| MnO                            | 0.172   | 0.128   | 0.087   | 0.142   | 0.081   | 0.028   | 0.025   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | 44.031  | 44.182  | 44.261  | 44.357  | 44.171  | 43.998  | 44.010  |
| Total <sup>(5)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 6 oxygen anions

|                                  |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca <sup>2+</sup>                 | 1.970 | 1.924 | 1.902 | 1.858 | 1.934 | 1.981 | 1.965 |
| Mg <sup>2+</sup>                 | 0.024 | 0.068 | 0.091 | 0.126 | 0.062 | 0.013 | 0.023 |
| Fe <sup>2+</sup>                 | 0.001 | 0.004 | 0.005 | 0.012 | 0.002 | 0.005 | 0.011 |
| Mn <sup>2+</sup>                 | 0.005 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.002 | 0.001 | 0.001 |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

## Composition in end-members (mole %)

|               |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| calcite       | 98.50 | 96.20 | 95.10 | 92.90 | 96.70 | 99.05 | 98.25 |
| magnesite     | 1.20  | 3.40  | 4.55  | 6.30  | 3.10  | 0.65  | 1.15  |
| siderite      | 0.05  | 0.20  | 0.25  | 0.60  | 0.10  | 0.25  | 0.55  |
| rhodochrosite | 0.25  | 0.20  | 0.10  | 0.20  | 0.10  | 0.05  | 0.05  |

(1) - P = Pietroasa; BB = Baita Bihor; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii; OF = Ocna de Fier.

(2) - number of single spot analyses.

(3) - total iron as FeO.

(4) - as calculated for stoichiometry.

(5) - totals recalculated at 100 %.

Quant à la sidérite, celle-ci a été retrouvée dans des proportions peu significatives (0,00 jusqu'à 0,90 moles %), mais généralement supérieures aux teneurs en rhodochrosite des solutions solides analysées, au moins dans le cas des associations très ferrifères de Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier, où les proportions molaires de ce composé vont de 0,05 jusqu'à 0,25 moles %. Par contre, à Baita Bihor et parfois à Pietroasa les teneurs en composé rhodochrosite dépassent les teneurs en sidérite des calcites analysées, traduisant le déficit ferreux qui caractérise les deux occurrences.

En ce qui concerne le comportement thermique des calcites analysées, celui-ci est classique. Les courbes thermiques, dont l'allure générale est exemplifiée dans la figure 53, indiquent une décarbonatation à des températures caractéristiques pour des calcites stoechiométriques ou presque, marquée par un effet endothermique situé à 940-960°C sur les courbes DTA et à 930-950°C sur les courbes DTG.

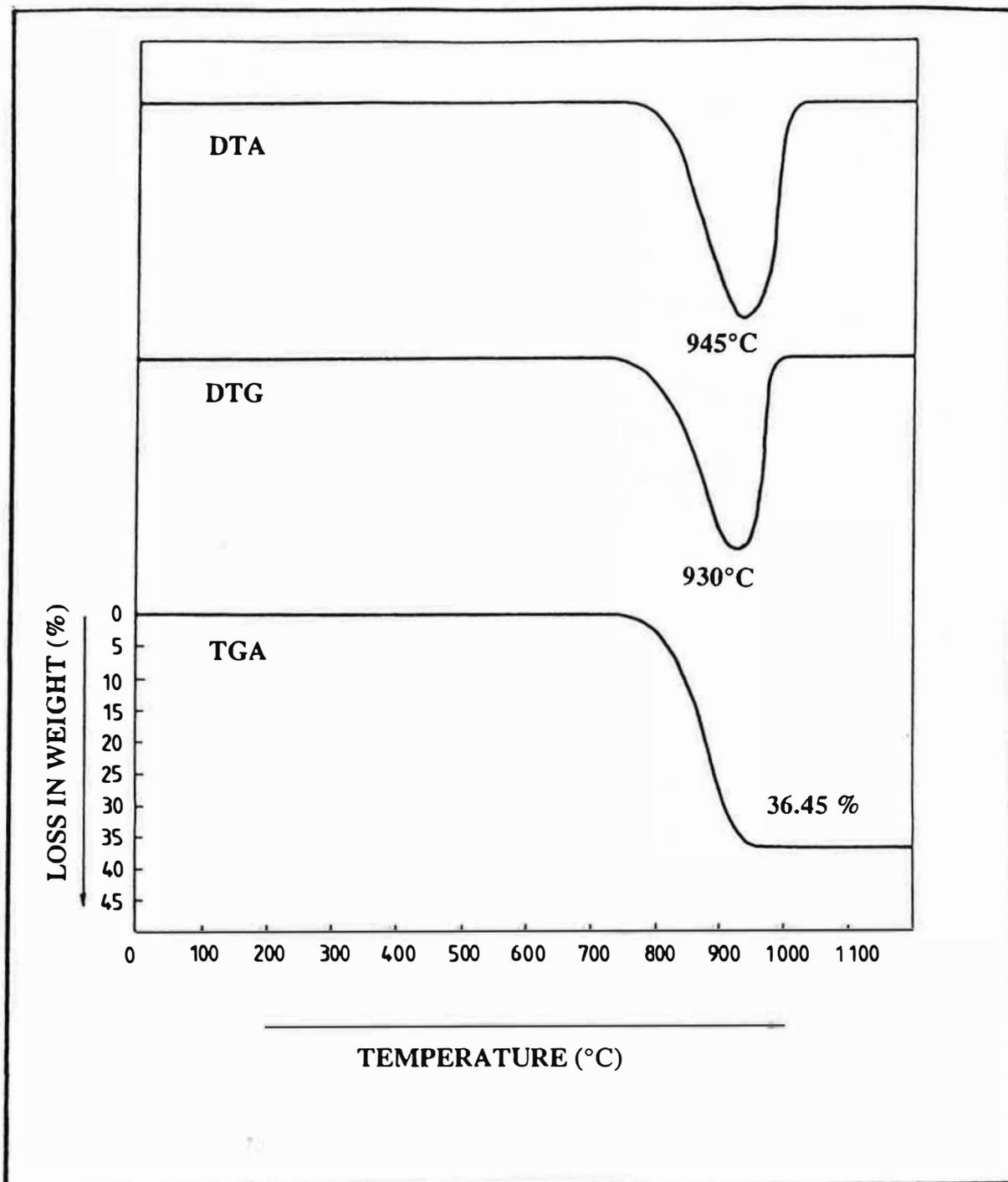


Figure 53. Thermal curves recorded for a selected sample of calcite associated with magnesian borates (sample 180, Pietroasa): differential thermal analysis (top), differential thermogravimetric (middle) and thermogravimetric (bottom).

### 5.1.3. La magnésite

Mise en évidence par réactions colorées (attaque à la surface des lames minces polies avec du jaune de titane en milieu faiblement alcalin, qui induit une coloration rouge orangée caractéristique), la magnésite s'avère assez répandue dans les paragenèses à borates, et surtout à Baita Bihor et Cacova Ierii. Des particularités morphologiques et texturales (les couronnes de calcite qui entourent la plupart des plages, la présence des agrégats de magnésite autour de certains grains de kotoïte, des plages à contour hexagonal) montrent qu'au moins une partie de la magnésite se forme vraisemblablement aux dépens de la brucite.

Les données de diffraction X en poudres obtenues pour trois échantillons représentatifs de magnésite en provenance de Baita Bihor sont reportées dans le tableau A.26 de l'annexe 1. Ceux-ci relèvent un décalage limité mais perceptible des réflexions par rapport au diagramme standard présenté par JCPDS (fiche 8-479) pour une magnésite synthétique de composition stoechiométrique. On peut conclure que, de manière générale, les magnésites analysées contiennent de faibles teneurs de calcite ou d'un autre carbonate de symétrie trigonale dans la solution solide.

Les paramètres de maille affinés par moindres carrés à partir des données des diagrammes de poudre du tableau A.26 ont des valeurs supérieures à celles données par Effenberger *et al.* (1981) pour une magnésite dont la substitution de Mg par d'autres cations est extrêmement limitée (1 % de Mg est remplacé par Fe):  $a = 4,642 - 4,643 \text{ \AA}$  et  $c = 15,041 - 15,054 \text{ \AA}$  contre  $a = 4,6328(2) \text{ \AA}$  et  $c = 15,0129(5) \text{ \AA}$ . En fait, plusieurs auteurs parmi lesquels Goldsmith *et al.* (1958) ou Mackenzie *et al.* (1983) ont montré que l'augmentation des paramètres de maille dans les solutions solides de formule  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{CO}_3)$  est principalement provoquée par le remplacement de  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Ca}^{2+}$ ; on peut même évaluer le degré de substitution du magnésium par le calcium à l'aide des courbes d'étalonnage établies par Goldsmith *et al.* (1958), selon la loi de Végard pour les solutions solides. D'après ces courbes, la valeur moyenne du remplacement de  $\text{MgCO}_3$  par  $\text{CaCO}_3$  dans les magnésites dont les paramètres de maille ont été donnés ci-dessus est de 5 %.

Une situation différente a été enregistrée pour une magnésite en provenance de Cacova Ierii, dont les paramètres de maille mesurent  $a = 4,6349(14) \text{ \AA}$  et  $c = 14,9936(17) \text{ \AA}$ , suggérant cette fois-ci un taux très limité de substitution de Mg par Ca, au moins à cause de la valeur réduite du paramètre  $c$ . Celle-ci est inférieure aux valeurs données dans la littérature pour la magnésite stoechiométrique ( $c = 15,016 \text{ \AA}$  selon Goldsmith *et al.*, 1958 et  $c = 15,015 \text{ \AA}$  selon la fiche JCPDS 8-479), suggérant un isomorphisme de type différent, dont la nature reste à préciser.

Les analyses à la microsonde électronique (tableau 41) montrent que l'écart au pôle pur est plus important dans le cas de certaines magnésites de Baita Bihor, qui contiennent jusqu'à 9,35

moles % de calcite en solution solide. Les relations texturales suggèrent que celles-ci sont non-pseudomorphes ou "primaires", ce qui explique les teneurs élevées en Ca.

**Table 41. Microprobe analyses of selected magnesite samples associated with magnesian borates**

| Sample  | 1397    | 2183    | 2185    | 2188    | 2194    | 2198    | 2222    |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>                               | BB      | BB      | BB      | BB      | CI      | CI      | CI      |
| N <sup>(2)</sup>                                      | 5       | 3       | 4       | 4       | 3       | 3       | 3       |
| CaO   | 1.149   | 5.893   | 0.937   | 6.092   | 0.009   | 0.116   | 1.293   |
| MgO   | 46.736  | 42.173  | 46.236  | 41.924  | 46.188  | 45.816  | 46.214  |
| FeO <sup>(3)</sup>                                    | 0.006   | 0.376   | 0.333   | 0.330   | 2.052   | 2.377   | 0.233   |
| MnO   | 0.106   | 0.403   | 0.659   | 0.551   | 0.032   | 0.071   | 0.395   |
| CO <sub>2</sub> <sup>(4)</sup>                        | 52.003  | 51.155  | 51.835  | 51.103  | 51.719  | 51.620  | 51.865  |
| Total <sup>(5)</sup>                                  | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |
| <b>Number of ions on the basis of 6 oxygen anions</b> |         |         |         |         |         |         |         |
| Ca <sup>2+</sup>                                      | 0.035   | 0.181   | 0.028   | 0.187   | 0.000   | 0.004   | 0.039   |
| Mg <sup>2+</sup>                                      | 1.962   | 1.800   | 1.948   | 1.792   | 1.950   | 1.938   | 1.947   |
| Fe <sup>2+</sup>                                      | 0.000   | 0.009   | 0.008   | 0.008   | 0.049   | 0.056   | 0.005   |
| Mn <sup>2+</sup>                                      | 0.003   | 0.010   | 0.016   | 0.013   | 0.001   | 0.002   | 0.009   |
| (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>                      | 2.000   | 2.000   | 2.000   | 2.000   | 2.000   | 2.000   | 2.000   |
| <b>Composition in end-members (mole %)</b>            |         |         |         |         |         |         |         |
| calcite   | 1.75    | 9.05    | 1.40    | 9.35    | 0.00    | 0.20    | 1.95    |
| magnesite   | 98.10   | 90.00   | 97.40   | 89.60   | 97.50   | 96.90   | 97.35   |
| siderite  | 0.00    | 0.45    | 0.40    | 0.40    | 2.45    | 2.80    | 0.25    |
| rhodochrosite   | 0.15    | 0.50    | 0.80    | 0.65    | 0.05    | 0.10    | 0.45    |

(1) - BB = Baita Bihor; CI = Cacova Ierii.

(2) - number of single spot analyses.

(3) - total iron as FeO.

(4) - as calculated for stoichiometry.

(5) - totals recalculated at 100 %.

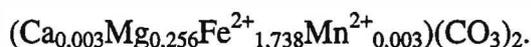
En effet, ainsi que Sureau (1974) l'a montré, les magnésites "primaires", issues d'un processus de dolomitisation de la calcite, sont toujours des magnésites calciques, contenant jusqu'à 15 moles % de calcite dans la solution solide. Par contre, les teneurs en Ca du reste des magnésites analysées sont faibles, en accord avec la genèse tardive suggérée par les relations texturales, montrant qu'elles représentent les produits du processus de carbonatation de la brucite. Quant au reste des substituants usuels de Mg, leur teneur est généralement faible; en particulier l'incorporation du manganèse (rhodochrosite) est insignifiante, atteignant à peine 0,80 moles %,

pour de faibles teneurs en sidérite (jusqu'à 2,80 moles %) dans la solution solide. La particularité des magnésites de Cacova Ierii, plus riches en Fe, s'accorde bien avec l'évolution géochimique régionale.

#### 5.1.4. La sidérite

Rarement rencontrée dans les skarns à borates, la sidérite y apparaît exclusivement dans les associations contenant de la ludwigite et de la magnétite, c'est-à-dire dans les zones à excédent ferreux. Des plages à contour géométrique irrégulier apparaissent généralement au milieu des masses fortement fissurées de ludwigite ou en remplissage des fissures affectant celles-ci. Tant la position que la morphologie des plages de sidérite suggèrent qu'elles représentent le produit d'une altération hydrothermale, suivie par une remobilisation tardive.

Le résultat des analyses ponctuelles effectuées sur un échantillon de sidérite provenant de Masca-Baisoara (l'échantillon 2203), considéré comme représentatif, indique une composition peu variable et assez rapprochée de celle du pôle pur. Cette composition, moyenne de quatre analyses ponctuelles, est: CaO = 0,067 %; MgO = 4,580 %; FeO = 55,385 %; MnO = 0,106 %, CO<sub>2</sub> = 39,046 %. La teneur en CO<sub>2</sub> a été calculée afin de satisfaire la stoechiométrie et mène à un total tout à fait satisfaisant de l'analyse (99,184 %). La formule structurale calculée sur une base de 6 oxygènes, correspondant à deux groupes (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> dans la formule unité, est:

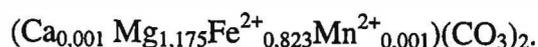


Comme on peut le constater, la présence du manganèse et du calcium dans la structure de la sidérite analysée est presque insignifiante, correspondant à des teneurs de seulement 0,15 moles % rhodochrosite et 0,15 moles % calcite respectivement dans la solution solide. Plus importante est la teneur en magnésium, qui se traduit par une participation de 12,80 % du composé magnésite dans la solution solide. Ce comportement est loin de surprendre, car est en très bon accord avec la tendance générale des sidérites hydrothermales à s'aligner le long du joint sidérite - magnésite du diagramme ternaire sidérite - magnésite - rhodochrosite.

#### 5.1.5. L'ankérite

Relativement rare dans les associations de minéraux qui accompagnent les borates, l'ankérite n'a été identifiée que dans les paragenèses d'altération d'Ocna de Fier. Le minéral y est présent en remplissage de fissures qui affectent la masse de ludwigite de la Carrière "Magnet". Dans cet endroit, il est facile à reconnaître comme le seul carbonate qui ne réagit pas en

cathodoluminescence. Des analyses à la microsonde montrent des compositions chimiques de type ankéritique, avec une tendance assez nette vers le pôle magnésite. La composition d'un échantillon représentatif (1439), calculée comme moyenne de cinq analyses ponctuelles, est: CaO = 0,033 %; MgO = 24,270 %; FeO = 30,319 %; MnO = 0,049 %, CO<sub>2</sub> = 45,130 % (déduit afin de réaliser la stoechiométrie). L'exploitation de cette analyse permet l'obtention de la formule chimico-structurale:



Celle-ci correspond à une solution solide comprenant 0,05 moles % calcite, 58,75 moles % magnésite, 41,15 moles % sidérite et 0,05 moles % rhodochrosite, donc à une ankérite assez proche du terme théorique.

## 5.2. Les oxydes

### 5.2.1. La magnétite

La magnétite est toujours présente dans les associations à borates de Roumanie, surtout quand celles-ci contiennent de la ludwigite. L'étude des relations génétiques entre la ludwigite et la magnétite au microscope métallographique montre que ces minéraux appartiennent souvent à un même stade de dépôt, bien qu'ils soient caractérisés par des rapports Mg/Fe variables. Très généralement associée à la ludwigite la magnétite précocese présente en plages larges, ubiquistes à Ocna de Fier, Cacova Ierii et Masca-Baisoara, qui présentent des fréquents signes de cataclase. Une autre génération de magnétite est postérieure à la ludwigite. Des cristaux octaédriques de ce type de magnétite reposent quelquefois sur les agrégats fibroradiés de ludwigite. L'originalité des paragenèses à magnétite tient ainsi au fait que ce minéral a d'une part une précipitation conjointe de celle de la ludwigite et d'autre part de celles des associations qui l'altèrent. La conséquence directe de ce comportement est que, dans les magnétites étudiées on doit s'attendre à des variations de chimisme, marquées surtout par les teneurs en magnésioferrite dans la solution solide. Chimiquement, les magnétites "p", pseudomorphes sur la ludwigite (dont les analyses sont données dans le tableau 42 A) forment un groupe distinct des compositions des magnétites précoces ou contemporaines de la ludwigite (les magnétites "n"). Elles sont généralement moins magnésiennes que ces dernières, suggérant un fractionnement du magnésium en faveur de la szaïbelyite, l'autre minéral néoformé des pseudomorphoses sur la ludwigite. Le calcul des molécules constitutives sur la base des données du tableau 42 montre que les magnétites "p" sont formées pour 0,75 à 11,23 % de MgFe<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> contre 8,60 à 37,80 % pour les magnétites normales. Une exception notable est constituée par la seule analyse de magnétite "p" en provenance de Pietroasa (Dealul Gruiului),

l'échantillon 2208 de tableau 42. Celle-ci est plus magnésienne que les échantillons équivalents provenant des autres occurrences (on peut déduire 13,67 % de magnésioferrite dans la solution solide) mais également plus titanifère et alumineuse, contenant 0,14 % d'ulvöspinelle et 3,30 % de spinelle pour un composé magnétite *sensu stricto* de seulement 80,87 %.

Mentionnons que les compositions du tableau 42 représentent des moyennes de plusieurs analyses ponctuelles, effectuées sur des grains différents du même échantillon. L'homogénéité des cristaux a été vérifiée par des comptages point par point à la microsonde électronique sur plusieurs grains choisis. Les formules structurales correspondantes sont calculées sur la base de 24 cations, correspondant à 32 oxygènes dans la maille unité, selon les recommandations de Lindsley (1976); la stoechiométrie étant supposée réalisée, FeO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été déterminés à partir de FeO<sub>total</sub>, pour assurer la neutralité des charges, en utilisant le procédé recommandé par Epchtein *et al.* (1981).

On a déjà signalé les caractères chimiques des magnétites développées en pseudomorphose sur la ludwigite. Le tableau 42 B regroupe un nombre beaucoup plus important d'analyses de magnétites "n" (normales), qui, d'après les relations texturales, sont syncristallisées avec la ludwigite ou la précèdent. L'examen des résultats des normalisations à 24 cations des compositions obtenues permet d'aboutir aux conclusions suivantes:

(1) - Généralement, toutes les magnétites analysées présentent une teneur relativement modeste en MnO. Les teneurs en jacobsite qu'on peut déduire ne dépassent jamais 5,5 moles %, la valeur maximale (5,39 moles %) étant enregistrée, comme attendu, par une magnétite de Masca-Baisoara (échantillon 1487).

(2) - La plupart des magnétites "n" se caractérisent par de très faibles teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le pourcentage molaire de (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dans la solution solide est limité à 0,28 % à Pietroasa, 3,80 % à Masca-Baisoara, 1,67 % à Cacova Ierii et 1,55 % à Ocna de Fier. Toutes ces teneurs sont nettement inférieures au maximum de 10 % (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dans la solution solide rapporté par Rumble III (1976) dans les magnétites associées au spinelle dans les cornéennes de haute température, ce qui suggère une cristallisation non synchrone des deux oxydes.

(3) - L'incorporation de titane dans les sites octaédriques est peu importante. Les magnétites analysées contiennent jusqu'à 0,27 % de TiO<sub>2</sub>, soit jusqu'à 0,38 % d'ulvöspinelle. On rencontre les termes les plus titanés à Pietroasa et Cacova Ierii, mais l'abondance du titane dans les magnétites de ces occurrences n'a pas un caractère systématique.

**Table 42. Microprobe analyses of selected magnetite samples found in association with ludwigite**

**A. Magnetite pseudomorph on ludwigite**

| Sample  | 2208    | 1487    | 1832    | 2205    | 1467    | 2194    | 2199    | 2223    | 1168    |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>                       | P       | MB      | MB      | MB      | CI      | CI      | CI      | CI      | OF      |
| N <sup>(2)</sup>                              | 2       | 3       | 5       | 3       | 3       | 3       | 2       | 3       | 3       |
| TiO <sub>2</sub>                              | 0.105   | 0.031   | 0.160   | 0.030   | 0.037   | 0.000   | 0.000   | 0.257   | 0.030   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 1.502   | 0.393   | 0.000   | 0.057   | 0.171   | 0.000   | 0.094   | 0.000   | 0.045   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(3)</sup> | 68.684  | 69.268  | 68.794  | 69.261  | 68.778  | 69.666  | 69.181  | 68.551  | 69.950  |
| FeO <sup>(3)</sup>                            | 25.905  | 27.273  | 30.635  | 29.019  | 30.595  | 28.938  | 29.990  | 30.89   | 27.315  |
| MnO   | 0.639   | 1.527   | 0.000   | 0.866   | 0.251   | 0.106   | 0.024   | 0.156   | 0.593   |
| MgO   | 3.075   | 1.484   | 0.153   | 0.748   | 0.131   | 1.283   | 0.530   | 0.133   | 1.981   |
| CaO   | 0.090   | 0.024   | 0.258   | 0.019   | 0.037   | 0.007   | 0.181   | 0.013   | 0.086   |
| Total <sup>(4)</sup>                          | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

**Number of ions on the basis of 24 cations**

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ti <sup>4+</sup> | 0.023  | 0.007  | 0.037  | 0.007  | 0.009  | 0.000  | 0.000  | 0.059  | 0.007  |
| Al <sup>3+</sup> | 0.528  | 0.141  | 0.000  | 0.020  | 0.062  | 0.000  | 0.034  | 0.000  | 0.016  |
| Fe <sup>3+</sup> | 15.426 | 15.845 | 15.926 | 15.966 | 15.921 | 16.000 | 15.966 | 15.882 | 15.970 |
| Fe <sup>2+</sup> | 6.465  | 6.933  | 7.882  | 7.434  | 7.871  | 7.387  | 7.692  | 7.953  | 6.931  |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.161  | 0.393  | 0.000  | 0.225  | 0.065  | 0.027  | 0.006  | 0.041  | 0.152  |
| Mg <sup>2+</sup> | 1.368  | 0.673  | 0.070  | 0.342  | 0.060  | 0.584  | 0.242  | 0.061  | 0.896  |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.029  | 0.008  | 0.085  | 0.006  | 0.012  | 0.002  | 0.060  | 0.004  | 0.028  |

**B. Magnetite associated with ludwigite**

| Sample  | 1681    | 2207    | 2210    | 969     | 1487    | 1836    | 1898    | 2142    | 2206    |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>                       | P       | P       | P       | MB      | MB      | MB      | MB      | MB      | MB      |
| N <sup>(2)</sup>                              | 4       | 3       | 3       | 4       | 3       | 5       | 3       | 5       | 5       |
| TiO <sub>2</sub>                              | 0.030   | 0.240   | 0.020   | 0.045   | 0.032   | 0.018   | 0.010   | 0.033   | 0.151   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 0.005   | 0.127   | 0.007   | 0.147   | 0.395   | 0.002   | 0.092   | 0.000   | 1.757   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(3)</sup> | 69.911  | 69.642  | 70.303  | 70.166  | 70.994  | 70.019  | 69.775  | 70.505  | 69.451  |
| FeO <sup>(3)</sup>                            | 28.043  | 26.418  | 26.534  | 26.541  | 22.145  | 27.163  | 28.286  | 26.373  | 21.934  |
| MnO   | 0.138   | 1.138   | 0.498   | 0.381   | 1.717   | 0.742   | 0.112   | 0.118   | 1.417   |
| MgO   | 1.848   | 2.319   | 2.497   | 2.675   | 4.685   | 1.965   | 1.725   | 2.957   | 5.207   |
| CaO   | 0.025   | 0.116   | 0.141   | 0.045   | 0.032   | 0.091   | 0.000   | 0.014   | 0.083   |
| Total <sup>(4)</sup>                          | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

**Number of ions on the basis of 24 cations**

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ti <sup>4+</sup> | 0.007  | 0.054  | 0.005  | 0.010  | 0.007  | 0.004  | 0.002  | 0.008  | 0.033  |
| Al <sup>3+</sup> | 0.002  | 0.045  | 0.003  | 0.052  | 0.138  | 0.001  | 0.033  | 0.000  | 0.607  |
| Fe <sup>3+</sup> | 15.984 | 15.847 | 15.988 | 15.927 | 15.848 | 15.990 | 15.963 | 15.984 | 15.327 |
| Fe <sup>2+</sup> | 7.126  | 6.680  | 6.706  | 6.696  | 5.494  | 6.895  | 7.191  | 6.645  | 5.379  |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.036  | 0.291  | 0.127  | 0.097  | 0.431  | 0.191  | 0.029  | 0.030  | 0.352  |
| Mg <sup>2+</sup> | 0.837  | 1.045  | 1.125  | 1.203  | 2.072  | 0.889  | 0.782  | 1.328  | 2.276  |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.008  | 0.038  | 0.046  | 0.015  | 0.010  | 0.030  | 0.000  | 0.005  | 0.026  |

Table 42. (continued)

| Sample  | 1300    | 1302    | 1819    | 1835    | 2140    | 2200    | 2222    | 2223    | 1168    |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>                       | CI      | OF      |
| N <sup>(2)</sup>                              | 3       | 6       | 9       | 4       | 4       | 5       | 3       | 2       | 7       |
| TiO <sub>2</sub>                              | 0.002   | 0.006   | 0.013   | 0.023   | 0.054   | 0.087   | 0.269   | 0.083   | 0.010   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 0.419   | 0.066   | 0.076   | 0.761   | 0.086   | 0.097   | 0.000   | 0.034   | 0.047   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(3)</sup> | 69.299  | 70.330  | 71.744  | 70.287  | 71.388  | 70.546  | 70.710  | 72.528  | 71.218  |
| FeO <sup>(3)</sup>                            | 28.600  | 26.666  | 22.293  | 23.537  | 23.072  | 25.495  | 24.740  | 20.173  | 23.767  |
| MnO   | 0.143   | 0.250   | 0.507   | 1.236   | 0.539   | 0.339   | 0.080   | 0.208   | 0.605   |
| MgO   | 1.519   | 2.682   | 5.328   | 4.158   | 4.846   | 3.436   | 4.175   | 6.950   | 4.259   |
| CaO   | 0.019   | 0.000   | 0.039   | 0.000   | 0.015   | 0.000   | 0.026   | 0.024   | 0.094   |
| Total <sup>(4)</sup>                          | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 24 cations

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ti <sup>4+</sup> | 0.000  | 0.001  | 0.003  | 0.005  | 0.012  | 0.020  | 0.060  | 0.018  | 0.002  |
| Al <sup>3+</sup> | 0.150  | 0.024  | 0.026  | 0.267  | 0.030  | 0.034  | 0.000  | 0.012  | 0.016  |
| Fe <sup>3+</sup> | 15.850 | 15.973 | 15.969 | 15.723 | 15.946 | 15.926 | 15.880 | 15.951 | 15.980 |
| Fe <sup>2+</sup> | 7.269  | 6.731  | 5.514  | 5.851  | 5.727  | 6.397  | 6.174  | 4.931  | 5.926  |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.037  | 0.064  | 0.127  | 0.311  | 0.136  | 0.086  | 0.020  | 0.052  | 0.153  |
| Mg <sup>2+</sup> | 0.688  | 1.207  | 2.349  | 1.843  | 2.144  | 1.537  | 1.858  | 3.028  | 1.893  |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.006  | 0.000  | 0.012  | 0.000  | 0.005  | 0.000  | 0.008  | 0.008  | 0.030  |

| Sample  | 1799    | 1866    | 1867    | 1873    | 1975    | 2073    | 2218    | 2219    | 2221    |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>                       | OF      |
| N <sup>(2)</sup>                              | 3       | 3       | 5       | 4       | 3       | 4       | 4       | 5       | 8       |
| TiO <sub>2</sub>                              | 0.015   | 0.000   | 0.016   | 0.047   | 0.028   | 0.000   | 0.044   | 0.071   | 0.027   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 0.005   | 0.268   | 0.154   | 0.712   | 0.017   | 0.301   | 0.068   | 0.079   | 0.024   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(3)</sup> | 70.729  | 71.641  | 71.518  | 70.571  | 72.256  | 70.786  | 73.466  | 71.122  | 71.326  |
| FeO <sup>(3)</sup>                            | 25.272  | 21.652  | 21.742  | 22.942  | 20.069  | 24.547  | 16.911  | 23.872  | 23.257  |
| MnO   | 0.642   | 0.820   | 1.467   | 1.049   | 1.410   | 0.318   | 0.833   | 0.444   | 0.846   |
| MgO   | 3.298   | 5.462   | 5.080   | 4.661   | 6.190   | 3.998   | 8.591   | 4.400   | 4.491   |
| CaO   | 0.039   | 0.157   | 0.023   | 0.018   | 0.030   | 0.050   | 0.087   | 0.012   | 0.029   |
| Total <sup>(4)</sup>                          | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 24 cations

|                  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ti <sup>4+</sup> | 0.003  | 0.000  | 0.003  | 0.010  | 0.006  | 0.000  | 0.010  | 0.016  | 0.006  |
| Al <sup>3+</sup> | 0.002  | 0.093  | 0.054  | 0.248  | 0.006  | 0.106  | 0.023  | 0.028  | 0.008  |
| Fe <sup>3+</sup> | 15.992 | 15.907 | 15.940 | 15.732 | 15.983 | 15.894 | 15.957 | 15.940 | 15.980 |
| Fe <sup>2+</sup> | 6.350  | 5.343  | 5.385  | 5.683  | 4.933  | 6.126  | 4.082  | 5.946  | 5.791  |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.163  | 0.205  | 0.368  | 0.263  | 0.351  | 0.080  | 0.204  | 0.112  | 0.213  |
| Mg <sup>2+</sup> | 1.477  | 2.402  | 2.243  | 2.058  | 2.712  | 1.778  | 3.697  | 1.954  | 1.993  |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.013  | 0.050  | 0.007  | 0.006  | 0.009  | 0.016  | 0.027  | 0.004  | 0.009  |

(1) - P = Pietroasa; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii; OF = Ocna de Fier.

(2) - number of single spot analyses.

(3) - as deduced from FeO<sub>T</sub>, after the adjustment of the ferric/ferrous ratios in order to fulfil the charge balance.

(4) - totals recalculated at 100 %.

(4) - Généralement, et ainsi qu'on l'a déjà mentionné, les magnétites "n" sont plus riches en magnésium que les magnétites "p", phénomène qu'on peut observer même à l'échelle d'un même échantillon. On peut donc en conclure que l'hypothèse de Marakushev (1965) qui suppose l'homogénéité chimique des magnétites associées avec les borates magnésiens est clairement erronée. De plus, les variations de chimisme à l'échelle d'un même échantillon rendent inapplicable la méthode opératoire d'Aleksandrov et Pertsev (1968), qui ont essayé de trouver une corrélation entre les teneurs en magnésioferrite des magnétites associées à la ludwigite et les ferruginités de ces dernières.

(5) - La présence de Ca dans les analyses du tableau 42 met en jeu une substitution à préciser. Bien que les connaissances sur la structure et la cristallographie des spinelles (voir Lindsley, 1976) excluent la possibilité d'imaginer un spinelle calcique, la présence de Ca comme substituant en proportion limitée des cations tétracoordinés ( $\text{Fe}^{2+}$ , Mg) d'un réseau de type spinelle doit être acceptée. Notons à ce propos que des petites teneurs en cet élément ont été signalées dans la plupart des magnétites provenant des systèmes extrêmement calciques, comme les carbonatites (où jusqu'à 1,58 % CaO ont été trouvées par Haggerty, 1976) ou les skarns (par exemple Dubru, 1986, signalait jusqu'à 0,53 % CaO, soit 0,173 a.p.f.u. Ca, dans les magnétites provenant de Pic de Costabonne). Par conséquent, le calcium détecté dans les magnétites dont les analyses sont données dans le tableau 42 a été inclus dans le calcul des formules.

L'étude diffractométrique de plusieurs échantillons de magnétite, séparés par voie magnétique après un broyage fin, ne fait que confirmer la variabilité de chimisme.

Les valeurs des distances inter-réticulaires obtenues par le dépouillement des diagrammes de poudre, ainsi que les paramètres de maille obtenus par l'affinement par moindres carrés, sont reportées dans le tableau A.27 de l'annexe 1. En ce qui concerne les paramètres de maille, les valeurs obtenues ( $a = 8,371 - 8,402 \text{ \AA}$ ) font généralement apparaître un léger écart négatif par rapport à la valeur idéale pour la magnétite stoechiométrique, dont le paramètre de maille est  $a = 8,396 \text{ \AA}$  (Basta, 1957). Ce comportement semble normal si on tient compte des teneurs de magnésioferrite reportées dans les magnétites analysées (*vide supra*) ou des débuts de maghémisation des certains échantillons, trahies par les faibles déficits dans les sommes cationiques. En effet, le remplacement de Fe par Mg entraîne normalement une diminution du paramètre de maille, la distance  $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$  étant plus longue que la distance Mg-O (2,17 Å contre 2,12 Å en conformité avec les données de Shannon et Prewitt, 1969). On observe également quelques valeurs qui dépassent la valeur  $a = 8,396 \text{ \AA}$  donnée par Basta (1957), et cela en dépit des teneurs en magnésioferrite signalées. En examinant la collection des valeurs de paramètre de maille présentée

par Lindsley (1976) ou Putnis (1992) pour les différents spinelles, on peut facilement imaginer que des substitutions conjointes dans la série magnétite - ulvöspinelle ( $a = 8,536 \text{ \AA}$ ) ou magnétite - jacobsite ( $a = 8,510 \text{ \AA}$ ) sont à l'origine de ces valeurs inhabituelles. Même si la présence en faible quantité des ions  $\text{Ti}^{4+}$  comme remplaçant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les sites octaédriques ne peut expliquer à elle seule l'augmentation du paramètre de maille, les distorsions dans les sites tétraédriques, ou le  $\text{Mn}^{2+}$  se substitue au  $\text{Fe}^{2+}$ , peuvent justifier les valeurs obtenues.

### 5.2.2. Le spinelle

Le spinelle est relativement peu abondant dans les skarns à borates de Roumanie. Rencontré dans les paragenèses de Pietroasa, le minéral s'y trouve sous l'aspect de cristaux idiomorphes, d'une taille de 0,75 mm environ, et plus rarement en grains irréguliers de plus petite taille, dans une masse de forstérite ou de chlorite. En lumière transmise, le minéral est bleu-lavande, avec un relief assez fort (indice de réfraction mesuré  $n = 1,719(1)$ ).

Etant donnée la grande taille de certains cristaux, le spinelle de Pietroasa a pu être trié facilement à la pince. Les impuretés ont été éliminées après broyage, par attaque acide et séparation magnétique. Compte tenu que, très généralement, on trouve de la chlorite associée à certains grains, on a également eu recours à une séparation supplémentaire à l'aide des liqueurs denses. La pureté du matériau ainsi obtenu, vérifiée par diffractométrie de rayons X, a permis le prélèvement d'une quantité assez élevée pour essayer des analyses chimiques par voie humide. Celles-ci ont l'avantage de préciser l'état d'oxydation du fer, qui est très important dans la mesure où la teneur en fer ferrique des spinelles est généralement considérée comme un indicateur des conditions de fugacité d'oxygène. On doit préciser aussi que les coupes effectuées à la sonde montrent que les spinelles de Pietroasa sont très homogènes.

Une première analyse, publiée par Marincea (1993) a donné les valeurs suivantes:  $\text{TiO}_2 = 0,91 \%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 67,23 \%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,01 \%$ ;  $\text{MgO} = 26,76 \%$ ;  $\text{FeO} = 0,05 \%$ ;  $\text{MnO} = 0,04 \%$ , ce qui conduit à la formule:



Les données fournies par l'examen aux rayons X de la poudre analysée ont également été publiées par Marincea (1993). Les raies principales du diagramme de poudre obtenu sont: 4,665 Å (40), (111); 2,861 Å (45), (220); 2,439 Å (100), (311); 2,023 Å (45), (400); 1,654 Å (10), (422); 1,557 Å (35), (511) et 1,431 Å (40), (440) (les chiffres entre parenthèses représentent les intensités relatives de chaque raie et les indices de Miller des réflexions respectivement). Elles permettent le

calcul d'un paramètre de maille  $a = 8,094(2)$  Å. Celui-ci est en assez bon accord avec celui listé pour le spinelle théorique par Lindsley (1976) ou Putnis (1992):  $a = 8,103$  Å. Par contre, il est plus élevé que ceux donnés par Palache *et al.* (1951) pour le spinelle stoechiométrique ( $a = 8,086(3)$  Å) ou par Datta et Roy (1968) pour un spinelle des cornéennes magnésiennes de Suède ( $a = 8,071$  Å). L'augmentation du paramètre de maille peut être facilement expliquée soit par les teneurs en magnésioferrite ou ulvöspinelle qu'on peut déduire soit, au niveau structural, par une teneur plus élevée d'ions  $Me^{2+}$  dans les positions tétracoordonnés. En fait, ainsi que Datta et Roy (1968) l'ont prouvé, le paramètre  $a$  augmente régulièrement avec l'excédent cationique dans les sites tétracoordonnés, occupés en principe par  $Mg^{2+}$ , et une faible surcompensation dans ces sites peut être facilement observée.

Une nouvelle analyse chimique, réalisée sur un spinelle provenant de la même occurrence (échantillon 746), donne:  $TiO_2 = 1,65$  %;  $Al_2O_3 = 62,33$  %;  $Fe_2O_3 = 8,29$  %;  $MgO = 27,20$  %;  $FeO = 0,18$  %;  $MnO = 0,06$  %. Cette nouvelle analyse conduit à la formule:



On note, par rapport à la formule antérieure, une teneur plus élevée en titane, ce qui correspond à un pourcentage pondéral du composé ulvöspinelle de 1,53 % contre 0,82 % dans la première analyse. De toute façon, les spinelles analysés sont riches en ce composé et également en magnésioferrite, avec des teneurs de 4,42 et 7,59 moles % respectivement, et extrêmement pauvres en jacobsite (0,08 et 0,12 moles % respectivement), en accord avec leur contenu quasiment nul en manganèse.

L'examen de ces deux analyses montre que les spinelles de Pietroasa sont assez proches du pôle  $MgAl_2O_4$ , puisque le pourcentage pondéral du composé spinelle *sensu stricto* atteint 94,68 et 90,76 % respectivement. Malgré l'état trivalent d'oxydation de la plupart du fer, celui-ci peut être intégralement attribué au composé magnésioferrite et il n'apparaît pas de magnétite calculée.

### 5.2.3. L'hématite

L'hématite est beaucoup plus rare que la magnétite, qui l'accompagne fréquemment. Comme dans la plupart des gîtes de ce type, elle paraît résulter d'une oxydation à chaud de la magnétite ("martitisation") ou de la réorganisation structurale de la maghémite (la transition  $\gamma-Fe_2O_3 \leftrightarrow \alpha-Fe_2O_3$ ). Dans les associations incluant la ludwigite, l'hématite est toujours rare. Toutefois, dans certains échantillons, elle devient assez fréquente, en se présentant sous deux formes:

- indépendante, en cristaux automorphes épars dans une masse de carbonates et borates (à Pietroasa et très peu à Baita Bihor) ou en plages bordant la ludwigite (rarement, à Ocna de Fier);

- associée intimement à la magnétite, qu'elle tend à remplacer à partir des bords des cristaux, en conservant la forme octaédrique de ceux-ci, dans des pseudomorphoses de type martite. D'une manière générale, les martitisations ont été observées dans les zones dépourvues de ludwigite. Ceci permet de penser que la présence d'hématite à côté de la magnétite est liée à une phase oxydante qui n'a pas affecté la masse de la ludwigite.

L'étude en lames polies met en évidence des caractères optiques classiques. Le pouvoir réflecteur est légèrement plus élevé que celui de la magnétite et nettement plus élevé que celui de la ludwigite. Blanc grisâtre en lumière naturelle, le minéral manifeste un faible pléochroïsme blanc-gris à blanc bleuâtre, plus prononcé en immersion. L'anisotropie est puissante, mais les teintes de polarisation (gris-brunâtres) sont le plus souvent masquées par les réflexions internes rouge sang.

Les principales réflexions diffractométriques enregistrées pour une hématite du skarn à borates de Pietroasa, ainsi qu'elles ont été données par Marincea (1993) sont: 3,670 Å ( $I/I_0 = 35$ ), (102); 2,690 Å (104); 2,520 Å (80), (110); 2,200 Å (25), (113); 1,839 Å (35), (204); 1,692 Å (40), (116) et 1,454 Å (25), (300). Les quelques valeurs  $d$  et  $(hkl)$  présentées permettent le calcul des paramètres de maille  $a = 5,036(3)$  Å et  $c = 13,687(19)$  Å. Ceux-ci sont en assez bon accord avec les valeurs données pour une hématite de synthèse par la fiche JCPDS 13-534 ( $a = 5,034$  Å et  $c = 13,752$  Å), ce qui nous conduit à penser que la composition chimique de l'échantillon analysé est presque stoechiométrique.

#### 5.2.4. La maghémite

On a parlé dans une section antérieure (4.2.5) de la présence de la maghémite, plutôt que celle de l'hématite, dans les paragenèses d'altération de la ludwigite. Le minéral, isotrope et fortement magnétique, tout comme la magnétite, s'en distingue avec une certaine difficulté de celle-ci. La reconnaissance est possible en lumière réfléchie, où le pouvoir réflecteur plus élevé et la teinte gris bleuté de la maghémite sont faciles à observer.

En particulierisant pour les occurrences étudiées, on a identifié la maghémite dans les associations à excédent ferrique de Masca-Baisoara, Cacova Ierii et Ocna de Fier, où il s'associe à la magnétite et à la ludwigite. Un certain degré de maghémisation de la magnétite explique la mention du minéral à Masca-Baisoara (Lazar et Întorsureanu, 1982). On admet d'ailleurs que la plupart des maghémites peuvent être reconnues comme pseudomorphoses sur des magnétites fortement oxydées à des considérables activités de l'eau (Lindsley, 1976). Des études minutieuses en

lame polie ont permis de distinguer la maghémite dans plusieurs endroits où elle accompagne la magnétite. Observés en lumière réfléchie, les deux minéraux sont isotropes mais leur éclat et leur teinte sont variables; ils apparaissent tantôt gris rosé, tantôt blanc bleuté. Les plages les plus sombres (la magnétite) forment la partie centrale de certains cristaux, tandis que la bordure, de teinte plus claire, est certainement maghémitique. Malheureusement, une vérification supplémentaire, à l'aide d'analyse à la microsonde électronique, est impossible. L'oxygène n'étant pas dosé il n'est pas possible de distinguer entre les analyses de maghémite et celles de magnétite. De plus, la barrière chimique entre les magnétites à déficience cationique et les maghémites est difficile (sinon impossible) à établir (Lindsley, 1976). Compte tenu que l'identification du minéral repose sur une seule méthode déterminative, un degré d'incertitude concernant sa présence dans les paragenèses analysées subsiste toujours.

### 5.2.5. La brucite

Dans les échantillons des skarns à borates de Roumanie, la brucite est presque toujours présente et enregistre une variété typologique impressionnante. L'étude au microscope polarisant et au microscope électronique à balayage permet d'identifier au moins cinq principaux types de brucite, qui peuvent être distingués d'après des critères d'habitus et d'association minérale. La brucite I se révèle en cristaux isolés dans la masse de carbonates. Ceux-ci se présentent souvent en plaquettes polygonales de grandes dimensions (jusqu'à 0,5 cm à Pietroasa et à Cacova Ierii) entourées par une couronne de calcite. Le clivage parfait selon (0001) de ce type de brucite est clairement visible. Un deuxième type (la brucite II) apparaît en cristaux déformés en agrégats nodulaires de type "onion skin" en pseudomorphose sur le périclase. Ceux-ci sont plus rares et ont été rencontrés seulement dans des aires restreintes à Pietroasa. Plus fréquente, la brucite III peut être rencontrée sous forme de cristaux tabulaires de petite dimension (jusqu'à une dizaine de microns) dans des agrégats mixtes brucite - serpentine ou brucite - szaïbelyite formant des pseudomorphoses sur la forstérite ou les humites et sur la kotoïte ou la fluoborite respectivement. La brucite IV, beaucoup moins fréquente et rencontrée seulement à Baita Bihor, Pietroasa et Cacova Ierii, est issue de la déstabilisation des cristaux de kotoïte par suite de leur altération météorique (chapitre 4.1.5). Elle se présente en cristaux de petite dimension (jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  de long) formant une croûte qui entoure les reliques de kotoïte. Enfin, la brucite V, encore moins répandue, représente un produit d'altération de la szaïbelyite (voir chapitre 4.5.5). Elle peut être rencontrée en plaquettes de dimension réduite (jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  d'extension) disposées à la surface de certains nodules de szaïbelyite.

La plus grande taille des cristaux de brucite I et II permet une diagnose optique facile, basée sur ses caractères "classiques". Le minéral est uniaxe positif, a une extinction droite par rapport à la direction de clivage parfait selon (0001) et polarise en couleurs situées à la fin du premier ordre.

D'une façon générale, les cinq types de brucite peuvent être retrouvés dans une matrice de calcite. L'explication de cette particularité est facile à donner dans le cas des brucites II à V, pseudomorphosant des phases magnésiennes qui ont produit une démagnésification ponctuelle de la dolomite initiale, mais elle doit être cherchée dans la situation de la brucite I. Celle-ci représente, selon toute apparence, le produit d'une dédolomitisation directe du marbre initial, selon une réaction similaire à celle imaginée par Turner (1965) dans les situations où l'activité de l'eau dans le système est extrêmement élevée:

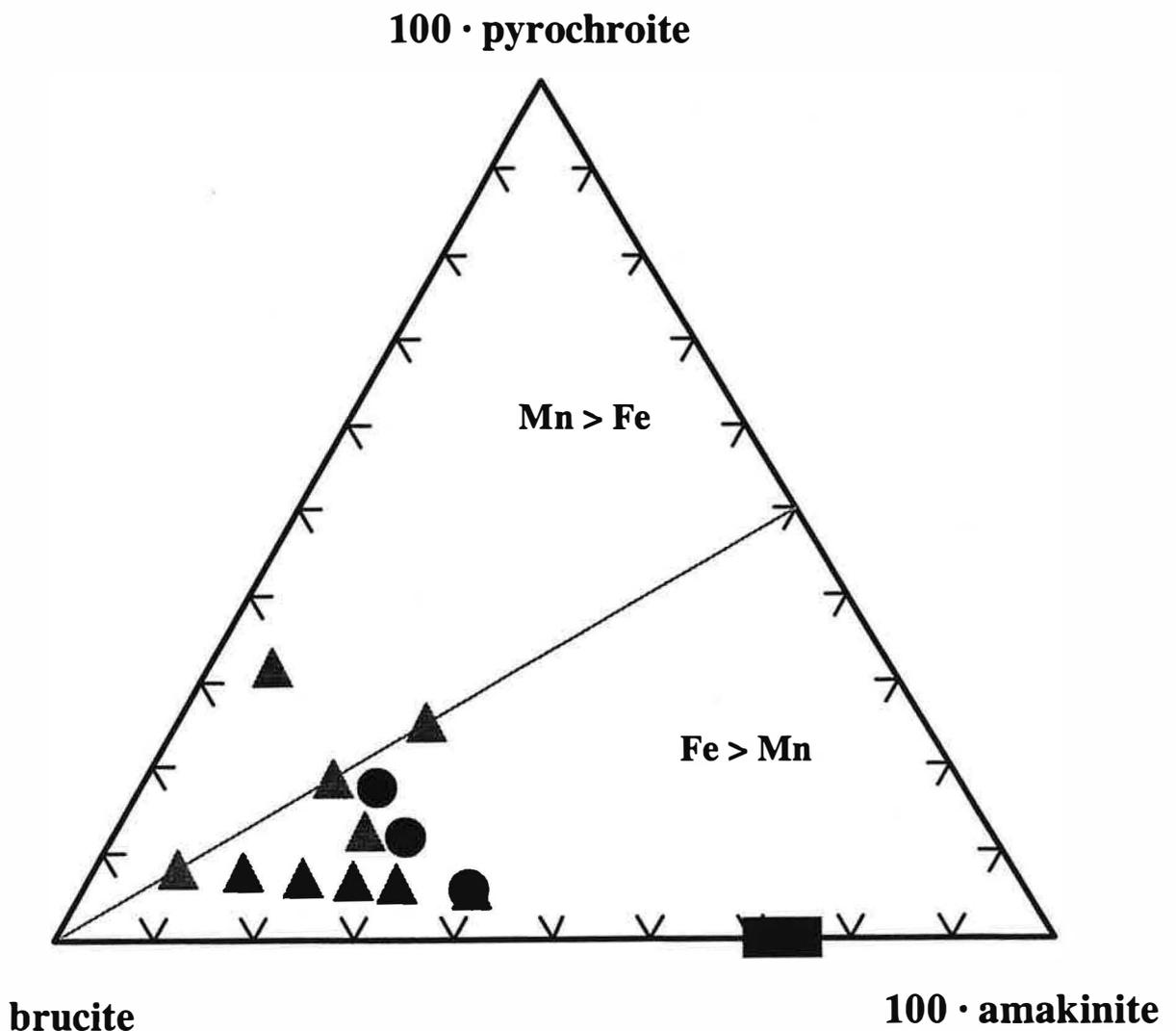


En effet, la décomposition thermique de la dolomite sans formation intermédiaire de périclase a été acceptée comme processus de genèse de la brucite par plusieurs auteurs, parmi lesquels on peut citer Guitard et Laffitte (1960), Turner (1965) ou Carpenter (1967).

Les dépouillements des quelques diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des brucites de Masca-Baisoara et Cacova Ierii sont présentés dans le tableau A.28 de l'annexe 1. Les indices de Miller des réflexions ont été établis par analogie avec ceux donnés dans la fiche JCPDS 7-239. L'affinement par moindres carrés des données du tableau a permis le calcul des paramètres de maille présentés au bas de celui-ci. Les valeurs obtenues ( $a = 3,140 - 3,152 \text{ \AA}$  et  $c = 4,686 - 4,770 \text{ \AA}$ ) sont à rapprocher de celle donnée pour la brucite par la fiche JCPDS 7-239 ( $a = 3,147 \text{ \AA}$  et  $c = 4,769 \text{ \AA}$ ), mais elles dépassent, et ceci est plus évident pour les valeurs de  $a$ , les paramètres présentés pour ce minéral par Palache *et al.* (1951):  $a = 3,125(5) \text{ \AA}$  et  $c = 4,750(5) \text{ \AA}$ . D'un autre côté, on doit noter que les valeurs de paramètres de maille rapportées par Palache *et al.* (1951) et JCPDS (1995) pour la brucite et les minéraux isostructuraux (pyrochroïte et amakinite) prouvent que celles-ci sont très sensibles aux substitutions ioniques qui accompagnent les variations de composition chimique de ces minéraux. Il résulte que la variabilité des paramètres de maille calculés pour les brucites dont les diffractogrammes sont donnés dans le tableau A.28 représente le témoin d'une certaine variabilité de la composition chimique.

Plusieurs analyses chimiques de brucites en provenance de Baita Bihor, Pietroasa et Cacova Ierii ont été réalisées à l'aide de la microsonde électronique, après une étude approfondie de leurs relations avec les autres minéraux des associations. Les teneurs en eau ont été déduites en admettant que le minéral est stoechiométrique, avec une somme  $F + \text{OH} = 2$  a.p.f.u. Les analyses ont été

recalculées sur une base cationique correspondant à une somme  $(Mg + Fe + Mn + Ca) = 1$ , en accord avec le contenu d'une unité formulaire par maille rapporté par Palache *et al.* (1951). Généralement on a obtenu des analyses surcompensées, à cause d'une dévolatilisation extensive. L'excès analytique doit par conséquent être corrigé de manière que les totaux atteignent 100 %, ce qu'on a fait. Le tableau 43 résume les résultats obtenus pour divers échantillons, tandis que la figure 54 visualise leur gamme de variation dans le triangle Mg - 100·Fe - 100·Mn (ou, en particulierisant, dans le triangle brucite - 100 · amakinite - 100 · pyrochroïte).



**Figure 54.** Ternary diagram showing the chemical differences between brucite from Baita Bihor (triangles), Cacova Ierii (squares) and Pietroasa (circles).

Table 43. Microprobe analyses of brucite found in association with magnesian borates

| Sample                          | 1055    | 1394    | 1660    | 1672    | 1794 <sup>(5)</sup> | 1795 <sup>(5)</sup> | 1797    | 1885    | 1937    |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>         | BB      | BB      | BB      | BB      | BB                  | BB                  | BB      | BB      | BB      |
| N <sup>(2)</sup>                | 5       | 4       | 7       | 5       | 11                  | 7                   | 4       | 5       | 5       |
| MgO                             | 68.089  | 68.161  | 68.477  | 68.382  | 67.405              | 66.908              | 68.239  | 68.678  | 67.814  |
| MnO                             | 0.133   | 0.319   | 0.120   | 0.110   | 0.217               | 0.553               | 0.117   | 0.096   | 0.076   |
| FeO                             | 0.564   | 0.329   | 0.432   | 0.514   | 0.478               | 0.544               | 0.436   | 0.314   | 0.796   |
| CaO                             | 0.223   | 0.157   | 0.008   | 0.000   | 0.157               | 0.109               | 0.038   | 0.014   | 0.139   |
| F                               | 0.603   | 0.663   | 0.411   | 0.520   | 2.632               | 3.180               | 0.975   | 0.180   | 1.133   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 30.388  | 30.371  | 30.552  | 30.474  | 29.111              | 28.706              | 30.195  | 30.718  | 30.042  |
| Total <sup>(4)</sup>            | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000             | 100.000             | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 1 (Mg+Mn+Fe+Ca)

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mg <sup>2+</sup>  | 0.992 | 0.992 | 0.995 | 0.995 | 0.992 | 0.989 | 0.995 | 0.996 | 0.991 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.003 | 0.007 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.002 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 |
| F <sup>-</sup>    | 0.019 | 0.020 | 0.013 | 0.016 | 0.082 | 0.100 | 0.030 | 0.006 | 0.035 |
| (OH) <sup>-</sup> | 1.981 | 1.980 | 1.987 | 1.984 | 1.918 | 1.900 | 1.970 | 1.994 | 1.965 |

## Composition in end-members (mole %)

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| brucite       | 99.20 | 99.20 | 99.50 | 99.50 | 99.20 | 98.90 | 99.50 | 99.60 | 99.10 |
| pyrochroite   | 0.10  | 0.30  | 0.10  | 0.10  | 0.20  | 0.50  | 0.10  | 0.10  | 0.10  |
| amakinite     | 0.50  | 0.30  | 0.40  | 0.40  | 0.40  | 0.50  | 0.40  | 0.30  | 0.70  |
| "portlandite" | 0.20  | 0.20  | 0.00  | 0.00  | 0.20  | 0.10  | 0.00  | 0.00  | 0.10  |

|            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| "sellaite" | 0.95  | 1.00  | 0.65  | 0.80  | 4.10  | 5.00  | 1.50  | 0.30  | 1.75  |
| brucite    | 99.05 | 99.00 | 99.35 | 99.20 | 95.90 | 95.00 | 98.50 | 99.70 | 98.25 |

| Sample                          | 2104 <sup>(5)</sup> | 2141a <sup>(5)</sup> | 2141b   | 2145    | 2182    | 2226 <sup>(5)</sup> | 787     | 2209a <sup>(5)</sup> | 2209b   |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|---------|---------|---------|---------------------|---------|----------------------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>         | BB                  | BB                   | BB      | BB      | BB      | BB                  | P       | P                    | P       |
| N <sup>(2)</sup>                | 8                   | 5                    | 3       | 9       | 3       | 4                   | 3       | 3                    | 2       |
| MgO                             | 65.536              | 67.813               | 68.493  | 68.539  | 68.233  | 67.110              | 67.786  | 68.282               | 68.294  |
| MnO                             | 0.613               | 0.179                | 0.117   | 0.082   | 0.115   | 0.094               | 0.113   | 0.192                | 0.289   |
| FeO                             | 1.201               | 0.439                | 0.129   | 0.293   | 0.467   | 0.535               | 0.793   | 0.655                | 0.509   |
| CaO                             | 0.301               | 0.141                | 0.283   | 0.078   | 0.000   | 0.034               | 0.071   | 0.101                | 0.132   |
| F                               | 4.769               | 1.718                | 0.398   | 0.505   | 1.055   | 3.908               | 1.302   | 0.018                | 0.010   |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 27.580              | 29.710               | 30.580  | 30.503  | 30.130  | 28.319              | 29.935  | 30.752               | 30.766  |
| Total <sup>(4)</sup>            | 100.000             | 100.000              | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000             | 100.000 | 100.000              | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 1 (Mg+Mn+Fe+Ca)

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mg <sup>2+</sup>  | 0.982 | 0.994 | 0.995 | 0.996 | 0.995 | 0.994 | 0.992 | 0.992 | 0.992 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.005 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.003 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.010 | 0.004 | 0.001 | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.007 | 0.005 | 0.004 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.003 | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| F <sup>-</sup>    | 0.152 | 0.053 | 0.012 | 0.016 | 0.033 | 0.122 | 0.040 | 0.001 | 0.000 |
| (OH) <sup>-</sup> | 1.848 | 1.947 | 1.988 | 1.984 | 1.967 | 1.878 | 1.960 | 1.999 | 2.000 |

## Composition in end-members (mole %)

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| brucite       | 98.20 | 99.40 | 99.50 | 99.60 | 99.50 | 99.40 | 99.20 | 99.20 | 99.20 |
| pyrochroite   | 0.50  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.20  | 0.30  |
| amakinite     | 0.10  | 0.40  | 0.10  | 0.20  | 0.40  | 0.40  | 0.70  | 0.50  | 0.40  |
| "portlandite" | 0.30  | 0.10  | 0.30  | 0.10  | 0.00  | 0.00  | 0.10  | 0.10  | 0.10  |

|            |       |       |       |       |       |       |       |       |        |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| "sellaite" | 7.60  | 2.65  | 0.60  | 0.80  | 1.65  | 6.10  | 2.00  | 0.10  | 0.00   |
| brucite    | 92.40 | 97.35 | 99.40 | 99.20 | 98.35 | 93.90 | 98.00 | 99.90 | 100.00 |

Table 43. (continued)

| Sample                          | 2210    | 2212    | 1466    | 1821    | 2194 <sup>(5)</sup> | 2196 <sup>(5)</sup> | 2198 <sup>(5)</sup> | 2222 <sup>(5)</sup> | 2223 <sup>(5)</sup> |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Location <sup>(1)</sup>         | P       | P       | CI      | CI      | CI                  | CI                  | CI                  | CI                  | CI                  |
| N <sup>(2)</sup>                | 2       | 3       | 3       | 6       | 2                   | 4                   | 7                   | 5                   | 2                   |
| MgO                             | 67.933  | 66.548  | 66.383  | 65.696  | 66.108              | 66.488              | 66.170              | 66.509              | 66.381              |
| MnO                             | 0.000   | 0.182   | 0.038   | 0.028   | 0.032               | 0.031               | 0.024               | 0.007               | 0.039               |
| FeO                             | 0.614   | 0.605   | 3.024   | 3.536   | 3.409               | 2.957               | 3.320               | 2.943               | 3.000               |
| CaO                             | 0.000   | 0.082   | 0.021   | 0.029   | 0.032               | 0.036               | 0.050               | 0.045               | 0.110               |
| F                               | 1.774   | 4.970   | 0.159   | 0.834   | 0.000               | 0.004               | 0.009               | 0.012               | 0.007               |
| H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> | 29.679  | 27.613  | 30.375  | 29.877  | 30.419              | 30.484              | 30.427              | 30.484              | 30.463              |
| Total <sup>(4)</sup>            | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000             | 100.000             | 100.000             | 100.000             | 100.000             |

## Number of ions on the basis of 1 (Mg+Mn+Fe+Ca)

|                   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mg <sup>2+</sup>  | 0.995 | 0.992 | 0.975 | 0.970 | 0.971 | 0.975 | 0.972 | 0.975 | 0.974 |
| Mn <sup>2+</sup>  | 0.000 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.005 | 0.005 | 0.025 | 0.029 | 0.028 | 0.024 | 0.027 | 0.024 | 0.025 |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| F <sup>-</sup>    | 0.055 | 0.157 | 0.005 | 0.026 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| (OH) <sup>-</sup> | 1.945 | 1.843 | 1.995 | 1.974 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |

## Composition in end-members (mole %)

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| brucite       | 99.50 | 99.20 | 97.50 | 97.00 | 97.10 | 97.50 | 97.20 | 97.50 | 97.40 |
| pyrochroite   | 0.00  | 0.20  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| amakinite     | 0.50  | 0.50  | 2.50  | 2.90  | 2.80  | 2.40  | 2.70  | 2.40  | 2.50  |
| "portlandite" | 0.00  | 0.10  | 0.00  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.10  |

|            |       |       |       |       |        |        |        |        |        |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| "sellaite" | 2.75  | 7.85  | 0.25  | 1.30  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| brucite    | 97.25 | 92.15 | 99.75 | 98.70 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

(1) - BB = Baita Bihor; P = Pietroasa; CI = Cacova Ierii.

(2) - number of point analyses.

(3) - as calculated for stoichiometry.

(4) - totals recalculated at 100 %.

(5) - coating on kotoite.

(6) - coating on clinohumite.

Quelques remarques découlent de l'analyse du tableau 43:

(1) - La teneur en fer des brucites analysées est nécessairement faible, compte tenu qu'elles remplacent des carbonates, des silicates ou des borates extrêmement magnésiens. En fait, le très petit écart de la stoechiométrie de la brucite est général dans ce type de dépôts. On observe que, par rapport aux brucites de Baita Bihor et Pietroasa, les brucites de Cacova Ierii sont plus ferrifères et moins manganésifères, ce qui reflète un contexte géochimique différent. Les teneurs en amakinite qu'on peut déduire vont de 2,40 à 2,90 moles % contre 0,10 - 0,70 moles % dans les deux autres occurrences. On doit noter que les teneurs en Fe enregistrées dans les brucites de Cacova Ierii,

supérieures au maximum enregistré pour la substitution de Mg par Fe par Palache *et al.* (1951) (Mg:Fe = 25:2), sont placées au voisinage de la limite maximale d'admission de Fe dans un réseau de type brucite, établie expérimentalement par Allmann et Delnavez (1983):  $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 2,90$  moles %. On distingue bien, dans le diagramme de la figure 54, une population de brucites riches en fer, qui sont celles de Cacova Ierii, qui diffèrent des populations de brucite en provenance de Baita Bihor et Pietroasa. Notons qu'un comportement similaire a déjà été remarqué pour les kotoïtes et les szaïbelyites en provenance de ces occurrences (*vide supra*, figures 6 et 40 - 42), ce qui ne fait que confirmer que l'altération des borates n'entraîne pas des déséquilibres chimiques sous rapport des teneurs cationiques entre les phases primaires et les phases d'altération.

(2) - Comme on peut s'y attendre, la substitution de Mg par Ca est négligeable. La teneur en calcium est relativement constante, et habituellement très basse. Le composé "portlandite" dans la solution solide ne dépasse jamais 0,30 moles %, prouvant un isomorphisme extrêmement limité dans la série brucite -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en très bon accord avec le fait que la brucite et la portlandite ne sont pas isostructurales (Fleischer et Mandarino, 1995).

(3) - Les teneurs en  $\text{Mn}^{2+}$  sont faibles, correspondant à une teneur maximale de 0,50 moles % de pyrochroïte dans la solution solide, valeur de beaucoup inférieure au maximum de 16,67 moles % mentionné par Palache *et al.* (1951).

(4) - Des différences plus marquantes sont à prendre en considération en ce qui concerne la teneur en fluor. Compte tenu que dans les brucites dont les analyses sont publiées par Palache *et al.* (1951), cet élément ne figure pas, une discussion approfondie sur ce sujet nous semble nécessaire. En principe, le site structural occupé par l'ion hydroxyde dans le cas idéal comporte certainement une proportion d'ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  sinon  $\text{O}^{2-}$  dans les réseaux naturels. En fait, Crane et Ehlers (1969) puis Duffy et Greenwood (1979) ont mentionné la synthèse de brucites contenant jusqu'à 10 % moles  $\text{MgF}_2$  dans la solution solide, et cela en dépit de l'incompatibilité structurale entre la brucite et la sellaité, dans des conditions de pression et température parfaitement compatibles avec celles de la métasomatose. Des essais homologues dans le système  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  -  $\text{MgCl}_2$  ont également prouvé la capacité du minéral à incorporer le chlore (Pechovskii et Kostin, 1964). Un raisonnement basé sur les données de synthèse montre donc que la présence du fluor dans les brucites analysées n'est pas inattendue. Elle a été remarquée également par Dubru (1986) dans les brucites des marbres et des skarns de Costabonne (Pyrenées Orientales).

En regardant les données du tableau 43, on peut observer que, dans les dépôts comme ceux de Baita Bihor et Pietroasa, on peut distinguer deux populations de brucite: des brucites "normales" et des brucites fluorées. Généralement, les brucites des franges réactionnelles qui entourent la

kotoïte (brucites IV) appartiennent au deuxième type. Il convient également de souligner, qu'à une exception près, la brucite de Cacova Ierii, même si elle apparaît en pseudomorphose sur la kotoïte, est presque exempte de fluor. La faible teneur en fluor des minéraux hydroxylés est un trait caractéristique de cette occurrence et s'accorde bien avec les hautes ferruginités remarquées. Classiquement, on considère que dans les minéraux susceptibles d'accepter des substitutions de Mg par Fe et d'OH par F, il existe une corrélation négative entre  $X_{Fe}$  et  $X_F$ , ce qui est clairement le cas des brucites de Cacova Ierii. La teneur relativement élevée en fluor des brucites IV de Baita Bihor et de Pietroasa (dont la teneur en composé "sellaïte" atteint 7,85 moles %) paraît liée à une activité extrêmement élevée de cet élément durant l'altération supergène de la kotoïte, ou à défaut à une transformation transitoire kotoïte - fluoborite.

### 5.2.6. La pyroaurite

La présence d'un hydroxycarbonate de type hydrotalcite dans les associations incluant la szaïbelyite ne doit pas surprendre, compte tenu que l'«alumoferroascharite» décrit par Serdyuchenko (1956) est en réalité un mélange d'hydrotalcite et szaïbelyite (Shabynin et Mytushina, 1964). L'isomorphe ferrique de l'hydrotalcite, la pyroaurite, a été mentionné de façon sporadique dans les associations à borates de Cacova Ierii, la seule occurrence de ce minéral connue jusqu'à présent en Roumanie (Marincea et Cristea, 1995). Soupçonnée à cause des teneurs anormales en Mg et Fe de quelques szaïbelyites séparées sous la loupe binoculaire, sa présence a été confirmée par diffractométrie X, grâce aux réflexions qui n'interfèrent avec aucune des raies des autres minéraux présents dans l'association (szaïbelyite, brucite). La présente étude a permis l'identification du minéral comme présence constante parmi les produits d'altération de la ludwigite des autres occurrences, en particulier celles de Masca-Baisoara, Ocna de Fier et Pietroasa (Dealul Gruiului). Mentionnons de plus que l'identification diffractométrique du minéral dans les poudres non soumises à l'attaque acide, même après un minutieux tri magnétique et des séparations densimétriques répétées, s'avère extrêmement difficile. De ce fait le tableau 44 présente seulement les résultats des dépouillements des diagrammes de poudre des trois échantillons provenant de Cacova Ierii, dont les réflexions attribuables au minéral sont plus nettes. Notons également que les échantillons en cause contiennent également des raies qui peuvent être indicées dans l'hypothèse de la symétrie hexagonale du composé. On pense donc que les échantillons analysés contiennent en réalité des mélanges de pyroaurite et sjögrenite, ce qui a été ignoré par Marincea et Cristea (1995) à cause d'une séparation moins poussée du matériel analysé.

**Table 44. X-ray powder diffraction data for pyroaurite or sjögrenite associated with magnesian borates<sup>(1)</sup>**

**a. Spacings indexed for a 3R cell (pyroaurite)<sup>(2)</sup>**

| Crt. no. | Sample 1302 CI         |                        |                  | Sample 1431 CI         |                        |                  | Sample 2196 CI         |                        |                  | (hkl)    |                 |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|----------|-----------------|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |          |                 |
| 1        | 7.7821                 | 7.7658                 | 100              | 7.7822                 | 7.7833                 | 100              | 7.8552                 | 7.8547                 | 100              | (006)    |                 |
| 2        | 3.8867                 | 3.8829                 | 70               | 3.8915                 | 3.8917                 | 75               | 3.9282                 | 3.9273                 | 80               | (0.0.12) |                 |
| 3        | 2.3254                 | 2.3302                 | 30               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (0.2.10) |                 |
| 4        | 1.7610                 | 1.7613                 | 45               | 1.7648                 | 1.7652                 | 20               | 1.7782                 | 1.7722*                | 15               | (2.0.20) |                 |
| 5        | 1.5467                 | 1.5458                 | 40               | 1.5463                 | 1.5491                 | 15               | 1.5450                 | 1.5450                 | 10               | (223)    |                 |
| 6        | -                      | -                      | -                | 1.5263                 | 1.5266                 | 20               | -                      | -                      | -                | (226)    |                 |
| 7        | -                      | -                      | -                | 1.3315                 | 1.3311                 | 5                | 1.3307                 | 1.3307                 | 5                | (1.3.16) |                 |
| 8        | -                      | -                      | -                | 1.2780                 | 1.2777                 | 10               | -                      | -                      | -                | (1.3.19) |                 |
|          |                        |                        | a = 6.214(6) Å   |                        |                        |                  | a = 6.227(2) Å         |                        |                  |          | a = 6.210(1) Å  |
|          |                        |                        | c = 46.595(15) Å |                        |                        |                  | c = 46.700(38) Å       |                        |                  |          | c = 47.128(3) Å |

**b. Spacings indexed for a 2H cell (sjögrenite)<sup>(3)</sup>**

| Crt. no. | Sample 1302 CI         |                        |                  | Sample 1431 CI         |                        |                  | Sample 2196 CI         |                        |                  | (hkl)    |                  |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|----------|------------------|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |          |                  |
| 1        | 7.7821                 | 7.7750                 | 100              | 7.7822                 | 7.7910*                | 100              | 7.8552                 | 7.7646                 | 100              | (002)    |                  |
| 2        | 3.8867                 | 3.8875                 | 70               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (004)    |                  |
| 3        | 2.5458                 | 2.5402*                | 25               | 2.5459                 | 2.5452                 | 35               | 2.5265                 | 2.5301                 | 20               | (102)    |                  |
| 4        | 2.2111                 | 2.2145                 | 15               | 2.2154                 | 2.2152                 | 20               | 2.1999                 | 2.2034                 | 30               | (104)    |                  |
| 5        | 2.0359                 | 2.0364                 | 10               | 2.0320                 | 2.0376                 | 25               | 2.0249                 | 2.0274                 | 15               | (105)    |                  |
| 6        | -                      | -                      | -                | 1.8684                 | 1.8693                 | 30               | -                      | -                      | -                | (106)    |                  |
| 7        | 1.5254                 | 1.5250                 | 5                | 1.5263                 | 1.5247                 | 20               | 1.5150                 | 1.5153                 | 7                | (112)    |                  |
| 8        | -                      | -                      | -                | 1.3496                 | 1.3487                 | 7                | 1.3551                 | 1.3432*                | 9                | (1.0.10) |                  |
| 9        | 1.3383                 | 1.3472*                | 7                | -                      | -                      | -                | 1.3388                 | 1.3381                 | 11               | (200)    |                  |
| 10       | 1.3276                 | 1.3274                 | 3                | 1.3265                 | 1.3268                 | 4                | 1.3207                 | 1.3186                 | 5                | (202)    |                  |
|          |                        |                        | a = 3.111(5) Å   |                        |                        |                  | a = 3.110(2) Å         |                        |                  |          | a = 3.090(3) Å   |
|          |                        |                        | c = 15.550(10) Å |                        |                        |                  | c = 15.582(19) Å       |                        |                  |          | c = 15.529(41) Å |

\* Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

(1) - Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å.

(2) - Number of refining cycles: 3; 3; 3.

(3) - Number of refining cycles: 3; 3; 3.

Les paramètres de la maille obtenus à partir des spectres de poudre du tableau 44 (moindres carrés sur 4 à 7 réflexions attribuables au minéral) sont: a = 6,210 - 6,227 Å et c = 46,595 - 47,128 Å. Bien que voisines des valeurs standard données pour ce minéral par Allman (1968), a = 6,2186 Å

et  $c = 46,825 \text{ \AA}$  respectivement, ces valeurs expriment pourtant une variabilité de *packing* cationique capable de modifier les équidistances entre les feuillets brucitiques de la structure (Taylor, 1973).

**Table 45. Microprobe analyses of selected samples of pyroaurite associated with magnesian borates**

| Sample  | 181           | 2209          | 1302 <sup>(4)</sup> | 1466          | 969           | 2202          | 1867          | 2219          | 2221          |
|---|---------------|---------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Location <sup>(1)</sup>                       | P             | P             | CI                  | CI            | MB            | MB            | OF            | OF            | OF            |
| N <sup>(2)</sup>                              | 4             | 4             | 5                   | 3             | 2             | 4             | 4             | 3             | 4             |
| TiO <sub>2</sub>                              | 0.126         | 0.218         | 0.000               | 0.015         | 0.052         | 0.294         | 0.000         | 0.000         | 0.000         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 7.123         | 6.213         | 0.040               | 0.066         | 2.157         | 1.066         | 2.339         | 0.452         | 0.421         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(3)</sup> | 14.489        | 16.019        | 24.070              | 24.357        | 20.509        | 21.847        | 21.348        | 23.097        | 21.651        |
| FeO <sup>(3)</sup>                            | 7.430         | 6.099         | 0.000               | 0.947         | 3.410         | 1.889         | 0.000         | 5.085         | 9.550         |
| MgO   | 33.776        | 36.370        | 36.190              | 36.289        | 34.758        | 35.881        | 37.735        | 33.048        | 28.254        |
| MnO   | 0.030         | 0.018         | 0.620               | 0.035         | 0.019         | 0.143         | 0.108         | 0.208         | 0.050         |
| CaO   | 1.689         | 0.097         | 0.000               | 0.004         | 0.000         | 0.000         | 0.035         | 0.000         | 0.000         |
| <b>Total</b>                                  | <b>64.663</b> | <b>65.034</b> | <b>60.920</b>       | <b>61.713</b> | <b>60.905</b> | <b>61.120</b> | <b>61.565</b> | <b>61.890</b> | <b>59.926</b> |

**Cations on the basis of 9 oxygen atoms**

|                       |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Ti <sup>4+</sup>      | 0.010        | 0.017        | 0.000        | 0.001        | 0.004        | 0.024        | 0.000        | 0.000        | 0.000        |
| Al <sup>3+</sup>      | 0.863        | 0.742        | 0.005        | 0.009        | 0.280        | 0.138        | 0.293        | 0.059        | 0.059        |
| Fe <sup>3+</sup>      | 1.121        | 1.221        | 1.995        | 1.998        | 1.700        | 1.801        | 1.709        | 1.941        | 1.949        |
| M <sup>3+</sup> sites | 1.994        | 1.980        | 2.000        | 2.008        | 1.984        | 1.963        | 2.002        | 2.000        | 2.008        |
| Fe <sup>2+</sup>      | 0.639        | 0.517        | 0.000        | 0.086        | 0.314        | 0.173        | 0.000        | 0.475        | 0.956        |
| Mg <sup>2+</sup>      | 5.177        | 5.493        | 5.942        | 5.898        | 5.706        | 5.858        | 5.983        | 5.501        | 5.039        |
| Mn <sup>2+</sup>      | 0.003        | 0.002        | 0.058        | 0.003        | 0.002        | 0.013        | 0.010        | 0.020        | 0.005        |
| Ca <sup>2+</sup>      | 0.186        | 0.011        | 0.000        | 0.000        | 0.000        | 0.000        | 0.004        | 0.000        | 0.000        |
| M <sup>2+</sup> sites | 6.005        | 6.013        | 6.000        | 5.987        | 6.012        | 6.044        | 5.987        | 5.997        | 6.000        |
| <b>Σ cations</b>      | <b>7.999</b> | <b>8.003</b> | <b>8.000</b> | <b>7.995</b> | <b>8.006</b> | <b>8.007</b> | <b>7.999</b> | <b>7.996</b> | <b>8.008</b> |

(1) - P = Pietroasa; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii; OF = Ocna de Fier.

(2) - number of single spot analyses.

(3) - as deduced from FeO<sub>T</sub>, after the adjustment of the ferric/ferrous ratios in order to achieve the charge balance.

(4) - as given by Marincea & Cristea (1995).

Le tableau 45 résume les résultats microanalytiques obtenus pour des pyroaurites (ou des sjögrenites) provenant de Cacova Ierii, Masca-Baisoara, Ocna de Fier et Pietroasa. Ainsi qu'on peut l'observer au bas du tableau, le calcul des analyses sur la base de 9 atomes d'oxygène du composé anhydre et décarbonaté théorique (Mg, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca)<sub>6</sub>(Fe<sup>3+</sup>, Al, Ti<sup>4+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> conduit à des formules structurales assez voisines de celle théorique, ainsi qu'elle a été retenue par Taylor (1973), à savoir

$Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ . Les nombres de cations calculés sur cette base d'oxygènes se rapprochent toujours de la somme stoechiométrique de 8 a.p.f.u..

Les rapports atomiques  $(Mg + Mn^{2+} + Fe^{2+} + Ca)/(Fe^{3+} + Al + Ti^{4+})$  des pyroaurites analysées sont très voisins de 3/1, ratio considéré par Taylor (1973) comme caractéristique pour le groupe de l'hydrotalcite. Il résulte que la stoechiométrie est presque réalisée, et cela en dépit de la présence, dans certains échantillons, de quantités assez élevées d'aluminium, et, chose inhabituelle, de la présence de titane.

On constate cependant, dans la plupart des échantillons dont les analyses sont présentées dans le tableau 45, une variation de la composition liée à des teneurs différentes en Al, Mn et Ti, rencontrés en substitution probable de  $Fe^{3+}$ . La présence dans le réseau du titane, supposé à l'état tétravalent, implique qu'une partie plus importante du fer est à l'état ferrique, nécessaire pour la compensation des charges. Vu l'écart assez petit entre les rayons ioniques de  $^{VI}Fe^{3+}$  (0,55 Å) et de  $^{VI}Ti^{4+}$  (0,605 Å cf. Shannon et Prewitt, 1969), la substitution de  $Fe^{3+}$  par  $Ti^{4+}$  semble plus que possible. Notons comme argument supplémentaire que, au sein du groupe de l'hydrotalcite, les sites  $M^{3+}$  peuvent s'adapter à des cations encore plus larges, comme  $Mn^{3+}$  ( $r = 0,65$  Å), dans la desautelsite  $(Mg_6Mn^{3+}_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$  cf. Fleischer et Mandarino, 1995).

La teneur en Al de la pyroaurite de Pietroasa (Dealul Gruiului) est relativement forte. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'elle altère directement une ludwigite dont le caractère alumineux est assez net (*vide supra*, 4.2.10.1). Cette pyroaurite a donc une composition très particulière, qui suppose une substitution isomorphique notable le long du joint pyroaurite - hydrotalcite. Le composé hydrotalcite dans la solution solide ne dépasse pas 43,50 moles %, ce qui maintient les échantillons analysés dans le champ de la pyroaurite. Notons enfin que, dans les analyses consignées dans le tableau 45, le manganèse a été considéré en état divalent d'oxydation, ce qui rend impossible le calcul du composé desautelsite. Les teneurs insignifiantes en Mn (jusqu'à 0,62 % MnO, soit 0,69 % de  $Mn_2O_3$ ) nous font à penser que les éventuelles erreurs de calcul introduites par cette procédure sont minimales.

### 5.2.7. La sjögrenite

On a parlé plus haut (5.2.6) de ce qu'on pense sur la présence de la sjögrenite dans certaines paragenèses d'altération de la ludwigite. Cette espèce représente en effet le polytype 2H de la pyroaurite, appartenant au groupe de la manasseïte, le polytype 2H de l'hydrotalcite (Taylor, 1973; Fleischer et Mandarino, 1995). Il est donc exclu d'envisager une identification par voie chimique de l'un ou de l'autre des polytypes et le nom de pyroaurite accordé aux minéraux dont les analyses sont

données dans le tableau 45 reste, pour l'instant, sujet à caution. L'analyse diffractométrique reste par conséquent le seul moyen de départager les deux espèces, mais il paraît que celles-ci sont associées dans au moins deux des trois échantillons dont les diffractogrammes sont données dans le tableau 44 (échantillons 1302 et 2196). Notons que des associations similaires ont été signalées par Allmann (1968) qui a décrit des entrecroissances de pyroaurite et sjögrenite ou plutôt des pseudomorphoses centripètes, où le premier minéral forme le coeur. Cet auteur suggère une altération de la sjögrenite, polymorphe de température élevée, en pyroaurite, stable aux températures ordinaires. En effet, le passage de la maille hexagonale à la maille rhomboédrique s'explique facilement si l'on constate que les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  de la pyroaurite représentent le double et le triple respectivement des paramètres homologues de la sjögrenite. Il en résulte qu'une simple recristallisation est suffisante pour effacer les reliques de sjögrenite d'une paragenèse d'altération, d'où la rareté du minéral par rapport à la pyroaurite. Notons également qu'il est tout à fait normal d'observer la présence des deux phases, avec prédominance de l'une ou de l'autre, sur les diagrammes de poudre. En revenant au tableau 44, on peut remarquer que les réflexions de plus forte intensité des deux minéraux sont confondues, ce qui rend difficile l'identification de la sjögrenite, dont les autres raies ont des intensités faibles par rapport à celles de la pyroaurite. Nous insisterons également sur le fait que les raies de la sjögrenite visibles sur les diagrammes de poudre sont encore plus difficile à observer à cause des réflexions de la brucite et surtout des carbonates s'ils sont présents en mélange. Le calcul des paramètres de maille en partant des réflexions attribuables à la sjögrenite donne les valeurs présentées au bas du tableau 44. Celles-ci ( $a = 3,090 - 3,110 \text{ \AA}$  et  $c = 15,529 - 15,582 \text{ \AA}$ ) sont en assez bon accord avec les valeurs données pour ce minéral par Allmann et Lohse (1966):  $a = 3,092 - 3,113 \text{ \AA}$  et  $c = 15,510 - 15,565 \text{ \AA}$  (fiches JCPDS 14-281 et 24-1091).

### 5.2.8. La goethite

Assez répandue dans les paragenèses d'oxydation affectant la ludwigite ou la magnétite, la goethite a été rencontrée dans toutes les occurrences étudiées. En fait, le processus d'oxydation des premiers minéraux aboutit soit à la formation de goethite, soit à la formation de lépidocrocite, mais le premier semble plus stable et est plus facile à séparer par attaque acide.

Le développement spatial du processus d'oxydation des borates et oxydes ferrifères est très variable: notable à travers certaines plages de ludwigite, très atténué par contre au proche voisinage des plages de magnétite. L'oxydation de la ludwigite, dont l'ampleur est particulière dans certains

échantillons provenant d'Ocna de Fier, avance à travers les cristaux suivant un dense réseau de cassures.

Les caractères optiques en lumière réfléchie des goethites analysées sont "classiques". En lumière polarisée non analysée, à l'air, leur couleur est gris clair à bleu gris clair par comparaison avec la magnétite qui les accompagne fréquemment et est beaucoup plus réfléchissante (aperçue comme gris pâle jusqu'à blanc grisâtre). Entre nicols croisés, l'anisotropie est assez facile à percevoir. Les teintes de polarisation sont peu affirmées; elles varient du gris bleu au gris sombre. On n'observe pas des macles. Les réflexions internes sont omniprésentes.

La résistance à l'attaque acide du minéral a permis son isolement facile après le traitement avec HCl 1N de la fraction non-magnétique issue de la séparation de certaines ludwigites altérées. Le tableau A.29 de l'annexe 1 présente les données issues du dépouillement des diagrammes de poudre des deux échantillons de goethite qui altèrent des ludwigites d'Ocna de Fier. Les indices de Miller des plans de réflexion ont été tirés de la fiche 29-713 de JCPDS.

Les paramètres des mailles unités, calculés par affinement par moindres carrés des données de diffraction, sont présentés au bas du tableau. Une certaine variabilité de chimisme, suggérée par les différences entre les valeurs obtenues pour les deux échantillons analysés peut être facilement observée. Notons que cette variabilité n'est pas inhabituelle, du moment que même les valeurs de référence considérées par Peacock (1942) ( $a = 4,587 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,937 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,015 \text{ \AA}$ ) et Harrison *et al.* (1975) ( $a = 4,608 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,956 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,0215 \text{ \AA}$ ) diffèrent sensiblement.

### 5.2.9. La lépidocrocite

Ainsi qu'on l'a déjà dit, la lépidocrocite accompagne toujours la goethite dans les agrégats mixtes d'oxydation de type "limonite", formés aux dépens de la ludwigite ou de la magnétite. On a déjà eu l'occasion, pendant la description du comportement thermique de la ludwigite (chapitre 4.2.11) de mentionner des effets thermiques qu'on peut attribuer à un oxyde de type lépidocrocite. L'étude en lames minces polies confirme sa présence.

Les structures "en atoll" observées par Marincea (1992) autour de certaines entrecroissances ludwigite-magnétite de Pietroasa contiennent surtout de la lépidocrocite, toujours accompagnée par la goethite. En lumière réfléchie, la lépidocrocite est plus claire que la goethite, qui a une légère teinte bleuâtre. Le pouvoir réflecteur apparaît donc nettement plus élevé que celui de la goethite, mais, comme Leonard *et al.* (1962) l'ont remarqué, il est inférieur aux pouvoirs réflecteurs de la ludwigite ou de la magnétite. Par rapport à la goethite, la lépidocrocite se distingue également par l'abondance des réflexions internes. Entre nicols croisés, l'anisotropie est nette dans des teintes de

gris. On ne décèle ni macles, ni clivages. Vu le caractère incontestable de la détermination optique, on n'a pas insisté sur les autres méthodes d'analyse.

### 5.3. Les silicates

#### 5.3.1. La forstérite

Ainsi qu'on l'a mentionné (chapitre 4.2.3), la forstérite accompagne constamment la ludwigite dans les skarns à excédent ferreux de Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier et montre une présence constante dans les skarns à borates de Baita Bihor et Pietroasa.

Ses caractères optiques traduisent la pauvreté en fer. Le minéral est biaxe positif, avec des angles  $2V$  allant de  $85$  à  $88^\circ$ , jamais pléochroïque, et montre une biréfringence en couleurs du deuxième ordre. De rares macles selon (110) peuvent être observées. La continuité optique des cristaux est remarquable; ceux-ci, automorphes, sont généralement dépourvus d'inclusions. Le minéral exsude rarement des granules de magnétite, qui finissent quelquefois par le cerner.

L'étude diffractométrique des fractions non-magnétiques, obtenues après extraction de la ludwigite au séparateur Frantz ou après attaque avec de l'acide acétique des marbres qui limitent à l'intérieur les zones à borates, permet facilement l'identification de la forstérite. Celle-ci est spécialement abondante à Cacova Ierii, Masca-Baisoara, Ocna de Fier et Pietroasa (Dealul Gruifului). On présente dans le tableau A.30 de l'annexe 1 les diagrammes de poudre de trois échantillons de forstérite en provenance de Cacova Ierii et Ocna de Fier (Magnet) dont la liste d'équidistances est particulièrement complète. Comme première observation, on doit noter que les paramètres cristallins obtenus par l'affinement par les moindres carrés des données du tableau, présentés au bas de celui-ci et repris dans le tableau 46, sont remarquablement proches de ceux obtenus par Yoder et Sahama (1957) ou par Schwab et Kustner (1977) pour des forstérites synthétiques de composition stoechiométrique:  $a = 5,981 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,195 \text{ \AA}$  et  $c = 4,756 \text{ \AA}$  et  $a = 5,9806(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,1971(8) \text{ \AA}$  et  $c = 4,7540(2) \text{ \AA}$  respectivement (nous avons pris en considération l'orientation des axes corrigée selon celle proposée par la fiche 34-189 de JCPDS, qui implique des valeurs  $b > a > c$ ). La conclusion logique issue de cette constatation est que les forstérites analysées sont proches du pôle  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , alors qu'il existe une augmentation claire des paramètres cristallins dans la séquence forstérite - fayalite (Schwab et Kustner, 1977) ou dans la séquence forstérite - téphroïte (Nishizawa et Matsui, 1972). Compte tenu que les contextes géochimiques des occurrences étudiées excluent l'abondance de manganèse, présent seulement en très faibles quantités, on peut résumer les variations de chimisme des forstérites associées aux dépôts de borates magnésiens à un isomorphisme dans la série forstérite - fayalite.

**Table 46. Forsterite content in olivine associated with magnesian borates, based on the X-ray powder data\***

| Crt. no. | Sample  | X-ray parameter     | Value   | Content of forsterite (mole %) | Mean content based on the cell parameters (mole %) |
|----------|---------|---------------------|---------|--------------------------------|--|
| 1        | 1058 CI | (031) spacing (Å)   | 2.7666  | 98.98 <sup>(1)</sup>           | 97.08  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7666  | 98.06 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.755   | 99.80 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | b (Å)               | 10.205  | 95.41 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.986   | 96.03 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.470 | 96.63 <sup>(3)</sup>           |  |
| 2        | 1430 CI | (031) spacing (Å)   | 2.7683  | 96.43 <sup>(1)</sup>           | 95.58  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7683  | 95.54 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.757   | 96.78 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | b (Å)               | 10.207  | 94.75 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.987   | 95.21 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.697 | 95.44 <sup>(3)</sup>           |  |
| 3        | 1431 CI | (031) spacing (Å)   | 2.7660  | 99.87 <sup>(1)</sup>           | 100.00**   |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7660  | 98.95 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.750   | 100.00** <sup>(3)</sup>        |  |
|          |         | b (Å)               | 10.199  | 97.36 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.985   | 96.84 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 289.945 | 99.40 <sup>(3)</sup>           |  |
| 4        | 1432 CI | (031) spacing (Å)   | 2.7661  | 99.72 <sup>(1)</sup>           | 98.43  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7661  | 98.80 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.755   | 99.80 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | b (Å)               | 10.200  | 97.03 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.983   | 98.47 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.181 | 98.16 <sup>(3)</sup>           |  |
| 5        | 1435 CI | (031) spacing (Å)   | 2.7660  | 99.87 <sup>(1)</sup>           | 98.64  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7660  | 98.96 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.752   | 100.00** <sup>(3)</sup>        |  |
|          |         | b (Å)               | 10.207  | 94.75 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.985   | 96.84 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.294 | 97.56 <sup>(3)</sup>           |  |
| 6        | 1477 CI | (031) spacing (Å)   | 2.7689  | 95.54 <sup>(1)</sup>           | 96.30  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7689  | 94.64 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.756   | 98.29 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | b (Å)               | 10.210  | 93.78 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.985   | 96.84 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.624 | 95.82 <sup>(3)</sup>           |  |
| 7        | 139 P   | (031) spacing (Å)   | 2.7687  | 95.84 <sup>(1)</sup>           | 96.12  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7687  | 94.94 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.757   | 96.78 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | b (Å)               | 10.207  | 94.75 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.985   | 96.84 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.600 | 95.95 <sup>(3)</sup>           |  |

Table 46. (continued)

| Crt. no. | Sample  | X-ray parameter     | Value   | Content of forsterite (mole %) | Mean content based on the cell parameters (mole %) |
|----------|---------|---------------------|---------|--------------------------------|--|
| 8        | 167 P   | (031) spacing (Å)   | 2.7670  | 98.38 <sup>(1)</sup>           | 98.98  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7670  | 97.47 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.755   | 99.80 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | b (Å)               | 10.200  | 97.03 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.981   | 100.00** <sup>(3)</sup>        |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.084 | 98.67 <sup>(3)</sup>           |  |
| 9        | 1687 P  | (031) spacing (Å)   | 2.7680  | 96.88 <sup>(1)</sup>           | 98.07  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7680  | 95.98 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.754   | 100.00** <sup>(3)</sup>        |  |
|          |         | b (Å)               | 10.198  | 97.69 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.987   | 95.21 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.258 | 97.75 <sup>(3)</sup>           |  |
| 10       | 1866 OF | (031) spacing (Å)   | 2.7670  | 98.38 <sup>(1)</sup>           | 98.04  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7670  | 97.47 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.756   | 98.29 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | b (Å)               | 10.199  | 97.36 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.983   | 98.47 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.214 | 97.98 <sup>(3)</sup>           |  |
| 11       | 2218 OF | (031) spacing (Å)   | 2.7636  | 100.00** <sup>(1)</sup>        | 100.00**   |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7636  | 100.00** <sup>(2)</sup>        |  |
|          |         | a (Å)               | 4.751   | 100.00** <sup>(3)</sup>        |  |
|          |         | b (Å)               | 10.194  | 98.99 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.979   | 100.00** <sup>(3)</sup>        |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 289.573 | 100.00** <sup>(3)</sup>        |  |
| 12       | 2219 OF | (031) spacing (Å)   | 2.7665  | 99.13 <sup>(1)</sup>           | 98.40  |
|          |         | (031) spacing (Å)   | 2.7665  | 98.21 <sup>(2)</sup>           |  |
|          |         | a (Å)               | 4.754   | 100.00** <sup>(3)</sup>        |  |
|          |         | b (Å)               | 10.205  | 95.41 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | c (Å)               | 5.983   | 98.47 <sup>(3)</sup>           |  |
|          |         | V (Å <sup>3</sup> ) | 290.263 | 97.73 <sup>(3)</sup>           |  |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Axes position as proposed by Jahanbagloo (1969) accepted for listing cell parameters.

\*\* contents exceeding 100 %.

(1) - calculated by using the regression equation of Yoder and Sahama (1957).

(2) - calculated by using the regression equation of Schwab and Kustner (1977).

(3) - calculated by using the equations of Jahanbagloo (1969).

Cela nous permet une évaluation des teneurs en forstérite des olivines examinées par voie diffractométrique, en partant des courbes et équations de régression proposées par Yoder et Sahama (1957), Jahanbagloo (1969) ou Schwab et Kustner (1977), basées sur la corrélation entre certains paramètres cristallographiques et la position du terme analysé le long du joint forstérite - fayalite. Ainsi que Yoder et Sahama (1957) l'ont montré, il existe une corrélation inverse entre la valeur de la distance interréticulaire  $d(130)$  (retrouvée comme  $d(310)$  dans le tableau 46, suite à l'inversion des axes) et la teneur en forstérite de l'olivine analysée. Cette relation, estimée comme linéaire par Yoder et Sahama (1957), peut être quantifiée par une équation de type:

$$Fo \text{ (moles \%)} = 4233,91 - 1494,59 d(130) \pm (3-4 \%).$$

En fait, des données ultérieures ont prouvé le caractère non-linéaire de cette dépendance et une nouvelle relation a été proposée par Schwab et Kustner (1977):

$$Fo \text{ (moles \%)} = 100 - [7,522 - 14,9071 (3,0199 - d(130))^{1/2}] \cdot 100.$$

En ce qui concerne les paramètres de la maille, leur dépendance de la position du terme analysé dans la série forstérite - fayalite est encore plus évidente, donnant une expression de la différence entre les rayons ioniques de Fe et de Mg hexacoordinés respectivement (0,77 contre 0,72 Å selon Shannon et Prewitt, 1969). Jahanbagloo (1969) a proposé comme base de détermination des teneurs en forstérite dans la solution solide des olivines ferro-magnésiennes une série d'équations qui peuvent s'écrire:

$$Fo \text{ (moles \%)} = 7288,27 - 1511,77 a \pm (5,8 \%);$$

$$Fo \text{ (moles \%)} = 3417,44 - 325,53 b \pm (3,8 \%);$$

$$Fo \text{ (moles \%)} = 4977,01 - 815,40 c \pm (3,7 \%);$$

$$Fo \text{ (moles \%)} = 1625,96 - 5,265 V \pm (3,6 \%).$$

Même s'il semble que seul le paramètre  $b$  suit une loi de variation linéaire avec la teneur de fayalite dans la solution solide,  $a$ ,  $c$  et  $V$  montrant des faibles écarts positifs de la linéarité (Schwab et Kustner, 1977), les équations de Jahanbagloo (1969) donnent une bonne approximation de la position des termes analysées dans la série forstérite - fayalite. Le tableau 46 regroupe les compositions estimées pour plusieurs olivines associées aux borates magnésiens des aires étudiées, sur la base des paramètres de diffraction X et de paramètres cristallographiques mentionnés plus haut. Etant donné les marges d'erreur, on peut seulement affirmer que les teneurs reportées dans le

tableau 46 expriment des valeurs moyennes. Il apparaît cependant nettement que ces olivines sont des forstérites proches du pôle extrême, car les teneurs en composé  $Mg_2SiO_4$  ne descendent jamais au-dessous de 93,78 moles %. Mentionnons en plus que les valeurs estimées dans le tableau 46 sont cohérentes avec celles qui ont été déterminées par analyse chimique, et on a une image de la richesse extrême en magnésium des olivines des skarns à borates.

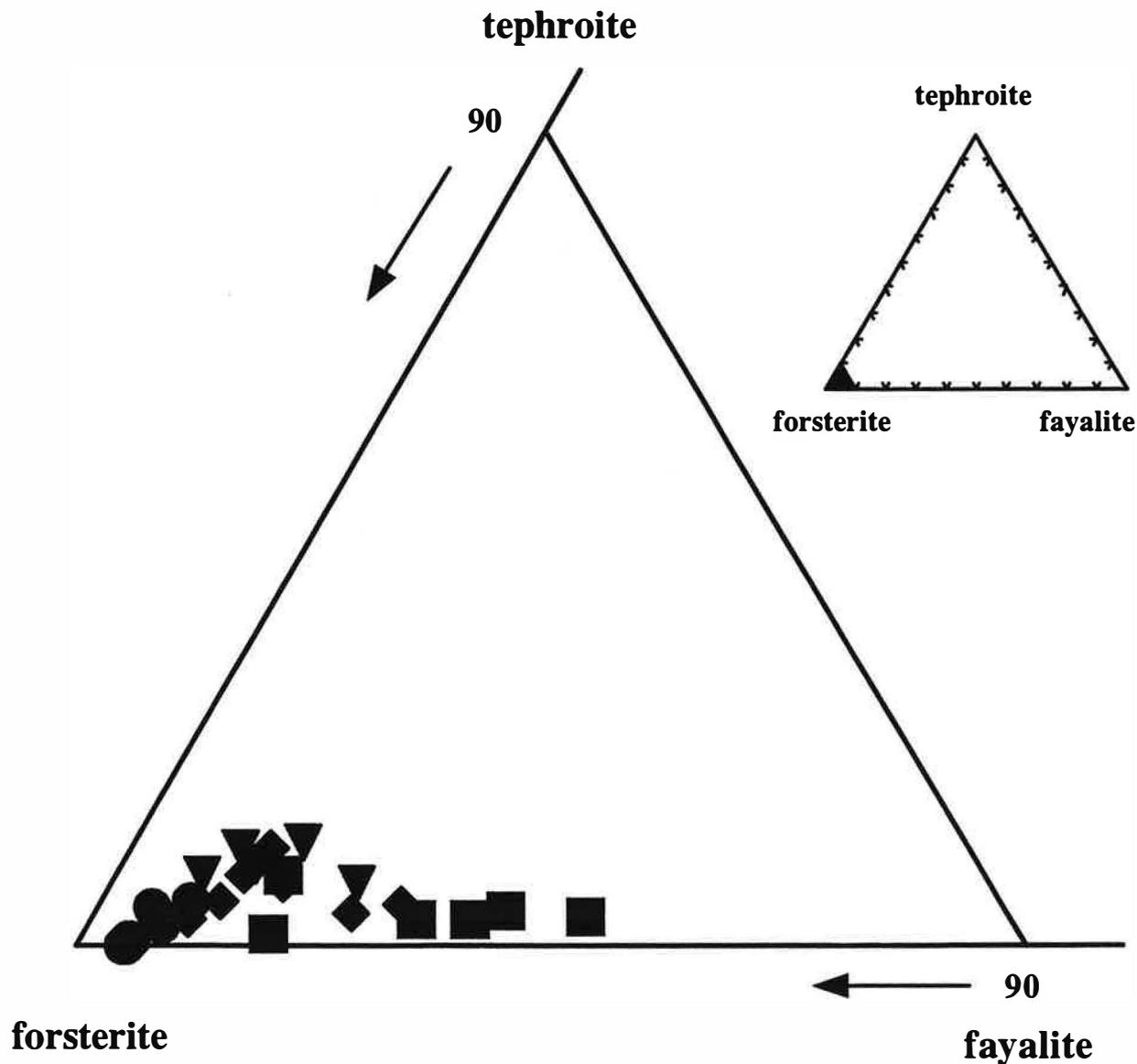


Figure 55. Ternary diagram showing the isomorphism of olivines in Table 47 in the forsterite - fayalite - tephroite series. Samples from Cacova Ierii (squares), Masca-Baisoara (diamonds), Pietroasa (circles) and Ocna de Fier (reversed triangles).

Les analyses à la microsonde électronique de plusieurs échantillons de forstérite associés aux borates prouvent que leur composition est assez constante. Comme prévu après l'étude diffractométrique, les forstérites analysées ont des compositions proches de celle du pôle extrême. Le tableau 47 donne quelques exemples, présentant les analyses chimiques de quelques échantillons représentatifs de Pietroasa (Dealul Gruilui), Ocna de Fier, Cacova Ierii et Masca-Baisoara, tandis que la figure 55 montre la position des olivines analysées dans le diagramme ternaire forstérite - fayalite - téphroïte.

Les observations en lame mince, ainsi que les analyses effectuées, ne montrent ni zonation, ni exsolution; la teneur en moles de fayalite reste constante et non affectée par la rétro-morphose, exclusivement hydratante, qui a conduit à des serpentinisations périphériques. Le calcul des formules chimico-structurales sur la base de 4 atomes d'oxygène (tableau 47) permet la déduction de compositions en termes extrêmes assez homogènes pour chacune des occurrences étudiées. La moyenne du pourcentage molaire de fayalite atteint à peine 0,64 % à Pietroasa, 1,84 % à Masca-Baisoara, 3,47 % à Cacova Ierii et 1,61 % à Ocna de Fier, pour des teneurs normales en téphroïte qui vont de 0,19 moles % à Pietroasa jusqu'à 0,97 moles % à Ocna de Fier. Il résulte que les estimations diffractométriques ont été très proches des compositions obtenues par analyse à la microsonde.

Les autres détails du chimisme issus d'une analyse du tableau 47 ne sont pas surprenants. La quasi-absence de titane dans les forstérites analysées indique des températures assez basses de cristallisation. Ceci est en très bonne concordance avec les très faibles teneurs de calcium, qui expriment le fait qu'aux températures et pressions ordinaires la lacune de miscibilité entre les termes de la série forstérite - fayalite - téphroïte et ceux appartenant à la série monticéllite - kirschsteinite - glaucroïte a l'ampleur maximale. Enfin, s'il y a un remplacement certain du silicium par l'aluminium dans les sites tétracoordonnés, celui-ci a une ampleur très limitée, presque imperceptible, en bon accord avec les données d'analyse présentées par Deer *et al.* (1982).

Table 47. Microprobe analyses of selected forsterite samples found in association with magnesian borates

| Sample                         | 787     | 1027    | 1865    | 2208    | 2209    | 2210    | 2212    | 1487    | 1826    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | P       | P       | P       | P       | P       | P       | P       | MB      | MB      |
| N <sup>(2)</sup>               | 4       | 3       | 5       | 2       | 3       | 2       | 6       | 3       | 5       |
| SiO <sub>2</sub>               | 42.055  | 41.775  | 42.111  | 42.135  | 42.117  | 42.768  | 43.016  | 42.726  | 42.668  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.010   | 0.005   | 0.133   | 0.119   | 0.033   | 0.033   | 0.054   | 0.000   | 0.016   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.000   | 0.000   | 0.069   | 0.024   | 0.000   | 0.009   | 0.000   | 0.000   | 0.000   |
| MgO                            | 57.398  | 56.652  | 57.041  | 56.527  | 56.755  | 56.576  | 56.309  | 55.453  | 55.047  |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 0.503   | 0.977   | 0.570   | 0.817   | 0.614   | 0.555   | 0.559   | 1.281   | 1.375   |
| MnO                            | 0.010   | 0.561   | 0.028   | 0.241   | 0.444   | 0.022   | 0.027   | 0.530   | 0.870   |
| CaO                            | 0.024   | 0.030   | 0.048   | 0.137   | 0.037   | 0.036   | 0.035   | 0.010   | 0.024   |
| Total <sup>(4)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 4 oxygen anions

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si <sup>4+</sup> | 0.989 | 0.987 | 0.990 | 0.993 | 0.992 | 1.004 | 1.009 | 1.007 | 1.008 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg <sup>2+</sup> | 2.011 | 1.995 | 1.999 | 1.985 | 1.992 | 1.978 | 1.967 | 1.950 | 1.939 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.010 | 0.019 | 0.011 | 0.016 | 0.012 | 0.011 | 0.011 | 0.025 | 0.027 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.000 | 0.011 | 0.001 | 0.005 | 0.009 | 0.000 | 0.001 | 0.011 | 0.017 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |

## Composition in end-members (mole %)

|            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| forsterite | 99.51 | 98.52 | 99.40 | 98.95 | 98.96 | 99.45 | 99.39 | 98.19 | 97.78 |
| fayalite   | 0.49  | 0.94  | 0.55  | 0.80  | 0.60  | 0.55  | 0.57  | 1.26  | 1.36  |
| tephroite  | 0.00  | 0.54  | 0.05  | 0.25  | 0.45  | 0.00  | 0.05  | 0.55  | 0.86  |

| Sample                         | 1832    | 1836    | 2203    | 2205    | 2206    | 1300    | 1835    | 1895    | 2140    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | MB      | MB      | MB      | MB      | MB      | CI      | CI      | CI      | CI      |
| N <sup>(2)</sup>               | 5       | 4       | 3       | 5       | 6       | 4       | 5       | 4       | 7       |
| SiO <sub>2</sub>               | 42.530  | 41.871  | 42.355  | 42.45   | 41.653  | 41.087  | 42.881  | 41.540  | 41.691  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.024   | 0.023   | 0.006   | 0.046   | 0.063   | 0.000   | 0.014   | 0.009   | 0.000   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.006   | 0.009   | 0.000   | 0.000   | 0.009   | 0.007   | 0.000   | 0.000   | 0.000   |
| MgO                            | 54.754  | 55.372  | 54.467  | 53.847  | 56.877  | 54.063  | 54.457  | 54.079  | 56.126  |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 1.842   | 1.493   | 2.733   | 3.156   | 1.074   | 4.392   | 1.769   | 4.062   | 2.000   |
| MnO                            | 0.766   | 1.209   | 0.378   | 0.486   | 0.291   | 0.429   | 0.838   | 0.299   | 0.149   |
| CaO                            | 0.078   | 0.023   | 0.061   | 0.015   | 0.033   | 0.022   | 0.041   | 0.011   | 0.034   |
| Total <sup>(4)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 4 oxygen anions

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si <sup>4+</sup> | 1.007 | 0.993 | 1.005 | 1.009 | 0.984 | 0.985 | 1.014 | 0.993 | 0.987 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg <sup>2+</sup> | 1.933 | 1.959 | 1.926 | 1.907 | 2.002 | 1.932 | 1.919 | 1.927 | 1.982 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.036 | 0.030 | 0.054 | 0.063 | 0.021 | 0.088 | 0.035 | 0.081 | 0.040 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.015 | 0.024 | 0.008 | 0.010 | 0.006 | 0.009 | 0.017 | 0.006 | 0.003 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |

## Composition in end-members (mole %)

|            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| forsterite | 97.43 | 97.32 | 96.88 | 96.31 | 98.67 | 95.22 | 97.36 | 95.68 | 97.87 |
| fayalite   | 1.81  | 1.49  | 2.72  | 3.18  | 1.03  | 4.34  | 1.78  | 4.02  | 1.98  |
| tephroite  | 0.76  | 1.19  | 0.40  | 0.51  | 0.30  | 0.44  | 0.86  | 0.30  | 0.15  |

Table 47. (continued)

| Sample                         | 2199    | 2200    | 1168    | 1891    | 1975    | 2073    | 2218    | 2219    |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Location <sup>(1)</sup>        | CI      | CI      | OF      | OF      | OF      | OF      | OF      | OF      |
| N <sup>(2)</sup>               | 3       | 4       | 4       | 3       | 5       | 3       | 5       | 6       |
| SiO <sub>2</sub>               | 42.166  | 41.301  | 42.056  | 42.241  | 41.324  | 43.222  | 42.554  | 42.094  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.000   | 0.066   | 0.000   | 0.001   | 0.016   | 0.083   | 0.040   | 0.014   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.003   | 0.000   | 0.017   | 0.000   | 0.000   | 0.011   | 0.000   | 0.000   |
| MgO                            | 54.099  | 53.059  | 54.539  | 55.298  | 56.022  | 54.931  | 54.400  | 55.449  |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 3.440   | 5.223   | 2.596   | 1.169   | 1.814   | 0.906   | 1.753   | 1.478   |
| MnO                            | 0.292   | 0.334   | 0.767   | 1.190   | 0.801   | 0.833   | 1.233   | 0.929   |
| CaO                            | 0.000   | 0.017   | 0.025   | 0.101   | 0.023   | 0.014   | 0.020   | 0.036   |
| Total <sup>(4)</sup>           | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 |

## Number of ions on the basis of 4 oxygen anions

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si <sup>4+</sup> | 1.003 | 0.992 | 1.000 | 1.000 | 0.982 | 1.018 | 1.008 | 0.997 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg <sup>2+</sup> | 1.919 | 1.901 | 1.932 | 1.950 | 1.983 | 1.927 | 1.921 | 1.957 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.069 | 0.105 | 0.052 | 0.023 | 0.036 | 0.018 | 0.035 | 0.029 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.006 | 0.007 | 0.015 | 0.024 | 0.016 | 0.017 | 0.025 | 0.019 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |

## Composition in end-members (mole %)

|            |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| forsterite | 96.24 | 94.43 | 96.65 | 97.65 | 97.44 | 98.22 | 96.97 | 97.60 |
| fayalite   | 3.46  | 5.22  | 2.60  | 1.15  | 1.77  | 0.92  | 1.77  | 1.45  |
| tephroite  | 0.30  | 0.35  | 0.75  | 1.20  | 0.79  | 0.86  | 1.26  | 0.95  |

(1) - P = Pietroasa; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii; OF = Ocna de Fier.

(2) - number of single spot analyses.

(3) - all Fe was considered in divalent state of oxidation.

(4) - totals recalculated at 100 %.

## 5.3.2. Les humites

La présence des humites dans les aires de skarns à borates semble constituer une caractéristique de ce type de dépôts (Aleksandrov et Pertsev, 1968; Pertsev, 1971; Aleksandrov, 1982).

Le problème d'identification optique des espèces minérales, reste, surtout dans le cas d'humites monocliniques, un problème d'actualité: vues les similitudes d'habitus, de macles, de réfringence et de biréfringence, il n'est guère possible de distinguer ces minéraux par étude en lumière polarisée. Une étude en lumière convergente, en utilisant la platine théodolite de Fédorov, s'est révélée comme seul moyen de distinction sûre entre la clinohumite et la chondrodite, différenciées par leur angle 2 V. Une fois entreprise, cette étude a montré la coexistence de deux humites monocliniques à Pietroasa, Baita Bihor et Cacova Ierii et la présence de seule la

clinohumite à Ocna de Fier et Masca-Baisoara. Une humite orthorhombique a également été identifiée à Baita Bihor.

### 5.3.2.1. La clinohumite

Ainsi qu'on l'a mentionné plus haut, parmi les humites la clinohumite est largement dominante dans les paragenèses à borates. A Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Pietroasa, le minéral est particulièrement abondant et apparaît surtout comme produit de l'altération de la forstérite. Des forstérites en voie de transformation en clinohumite ont été observées dans toutes les occurrences mentionnées. Les deux minéraux montrent des relations épitaxiales remarquables, donnant des intercroissances dans lesquelles la clinohumite croît avec l'axe *c* parallèle à l'axe homonyme de la forstérite, selon des plans (100) (orientation selon Tröger, 1969, ou Deer *et al.*, 1982). On observe donc, sur les sections montrant la bissectrice aigue, des angles d'extinction allant de 9 à 11°. Les valeurs mesurées de  $2V_{\gamma}$ , déterminées seulement dans les situations de figures d'interférence très nettes, valent de 75 à 76° pour la clinohumite de Baita Bihor, de 70 à 75° pour la clinohumite de Pietroasa et de 73 à 72° pour la clinohumite de Cacova Ierii et Masca-Baisoara. Faiblement pléochroïque en lumière "naturelle", elle présente en lumière polarisée les macles polysynthétiques (100) habituelles. En fait, son pléochroïsme très faible corrobore le caractère magnésien prononcé révélé à l'analyse.

Les résultats des analyses à la microsonde des clinohumites en provenance de Pietroasa (Dealul Gruiului), Masca-Baisoara, Cacova Ierii et Ocna de Fier sont contenus dans le tableau 48. Les formules structurales ont été calculées sur la base d'un nombre de 13 cations, puisque le nombre d'atomes d'oxygène non liés à l'hydrogène peut être variable par suite de certaines substitutions. Les teneurs en eau ont été déduites de manière à assurer la neutralité des charges, pour un nombre de 8 atomes d'oxygène dans la formule structurale. L'examen des analyses du tableau 48 montre sans ambiguïté:

(1) - que la composition des échantillons analysés est stoechiométrique, correspondant à un rapport de 3/1 entre le composant olivine et le composant norbergite, qui constituent l'empilement structural selon Thompson (1978). Il apparaît que, quelle que soit l'analyse considérée, les éléments divalents sont à saturation ou presque à saturation, pour des sommes (F + OH) qui se rapprochent de la valeur stoechiométrique de 2 atomes per formule unité. Toutes les formules peuvent donc s'écrire comme:



ou sous une forme presque pareille.

**Table 48. Microprobe analyses of selected clinohumite samples found in association with magnesian borates**

| Sample                          | 181            | 787           | 2210           | 969           | 2142          | 2202           | 2203          | 2199          | 1873          |
|---------------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| Location <sup>(1)</sup>         | P              | P             | P              | MB            | MB            | MB             | MB            | CI            | OF            |
| N <sup>(2)</sup>                | 5              | 6             | 2              | 2             | 5             | 8              | 5             | 5             | 5             |
| SiO <sub>2</sub>                | 37.706         | 35.392        | 37.916         | 36.586        | 37.378        | 37.202         | 37.707        | 37.214        | 37.436        |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.927          | 0.598         | 0.847          | 0.131         | 0.103         | 0.079          | 0.049         | 0.000         | 0.079         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.009          | 0.004         | 0.014          | 0.007         | 0.008         | 0.009          | 0.015         | 0.000         | 0.000         |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.000          | 0.000         | 0.000          | 0.000         | 0.036         | 0.408          | 0.000         | 0.000         | 0.000         |
| MgO                             | 56.616         | 56.116        | 56.747         | 52.504        | 54.875        | 56.159         | 56.270        | 54.864        | 55.579        |
| FeO <sup>(3)</sup>              | 0.500          | 0.443         | 0.367          | 3.267         | 2.782         | 1.186          | 1.288         | 2.227         | 0.586         |
| MnO                             | 0.007          | 0.049         | 0.010          | 0.415         | 0.098         | 0.175          | 0.175         | 0.213         | 0.296         |
| CaO                             | 0.048          | 0.037         | 0.066          | 0.054         | 0.024         | 0.057          | 0.031         | 0.187         | 0.032         |
| F                               | 3.132          | 3.009         | 3.228          | 2.017         | 2.886         | 2.311          | 2.188         | 3.036         | 2.467         |
| H <sub>2</sub> O <sup>(4)</sup> | 1.503          | 1.025         | 1.481          | 1.873         | 1.446         | 2.773          | 1.777         | 1.332         | 1.688         |
| <b>Total</b>                    | <b>100.448</b> | <b>96.673</b> | <b>100.676</b> | <b>96.854</b> | <b>99.636</b> | <b>100.359</b> | <b>99.500</b> | <b>99.073</b> | <b>98.163</b> |

**Number of ions on the basis of 13 cations and 8 oxygen anions**

|                  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si <sup>4+</sup> | 3.976 | 3.836 | 3.989 | 4.027 | 3.990 | 3.935 | 3.988 | 3.991 | 4.017 |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.074 | 0.049 | 0.067 | 0.011 | 0.008 | 0.006 | 0.004 | 0.000 | 0.006 |
| Al <sup>3+</sup> | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | 0.000 |
| B <sup>3+</sup>  | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.007 | 0.074 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg <sup>2+</sup> | 8.899 | 9.066 | 8.902 | 8.615 | 8.734 | 8.857 | 8.872 | 8.769 | 8.893 |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.044 | 0.040 | 0.032 | 0.301 | 0.248 | 0.105 | 0.114 | 0.200 | 0.053 |
| Mn <sup>2+</sup> | 0.001 | 0.004 | 0.001 | 0.039 | 0.009 | 0.016 | 0.016 | 0.019 | 0.027 |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.005 | 0.004 | 0.007 | 0.006 | 0.003 | 0.006 | 0.004 | 0.021 | 0.004 |
| F <sup>-</sup>   | 1.044 | 1.031 | 1.074 | 0.702 | 0.974 | 0.773 | 0.732 | 1.029 | 0.837 |
| OH <sup>-</sup>  | 1.057 | 0.740 | 1.040 | 1.375 | 1.030 | 1.957 | 1.254 | 0.953 | 1.209 |

**Chemical parameters**

|                                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| mg <sup>(5)</sup>              | 99.50 | 99.52 | 99.63 | 96.20 | 97.14 | 98.65 | 98.56 | 97.56 | 99.11 |
| X <sub>Fe</sub> <sup>(6)</sup> | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 0.034 | 0.028 | 0.012 | 0.013 | 0.022 | 0.006 |
| X <sub>F</sub> <sup>(7)</sup>  | 0.497 | 0.582 | 0.508 | 0.338 | 0.486 | 0.283 | 0.369 | 0.519 | 0.409 |

(1) - P = Pietroasa; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii; OF = Ocna de Fier.

(2) - number of point analyses.

(3) - all Fe was considered in divalent state of oxidation.

(4) - as calculated in order to fulfil the charge balance.

(5) - mg = 100 Mg/(Mg+Fe+Mn), as defined by Deer *et al.* (1982).

(6) - X<sub>Fe</sub> = Fe / (Fe + Mg).

(7) - X<sub>F</sub> = F / (F + OH).

(2) - que le fer, supposé à l'état divalent, se substitue au Mg pour, au maximum, 3,4 % des sites octaédriques (voir Robinson *et al.*, 1973, pour des compléments cristallographiques).

Les valeurs de la magnésialité, calculée selon la relation proposée par Deer *et al.* (1982) comme:

$$mg = 100 \cdot \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn}),$$

sont extrêmement élevées et dépassent 99 % à Pietroasa et Ocna de Fier et 96 % à Cacova Ierii et Masca-Baisoara. Le manganèse est également bas, ce qui explique le comportement optique du minéral.

(3) - qu'avec des teneurs atteignant à peine 0,93 % l'incorporation de titane est peu importante et se situe nettement au-dessous de la limite maximale établie par Ribbe (1979) pour l'admission de cet élément dans le réseau du minéral ( $Ti_{\max} = 0,5$  a.p.f.u.). Les plus fortes teneurs en titane ont été enregistrées dans les clinohumites provenant de Pietroasa (Dealul Gruilui), mais elles atteignent à peine 0,074 a.p.f.u..

(4) - que les ratios fluor - oxygène, ainsi que définies par Ribbe (1979) ou Evans et Trommsdorf (1983), soit  $X_F = F/(F+OH)$ , sont toujours inférieures à la valeur  $X_F = 0,63$  mentionnée par Rice (1980) dans la clinohumite naturelle la plus riche en fluor parmi celles observées jusqu'à présent.

(5) - que, dans certains échantillons en provenance de Masca-Baisoara (2142 et 2202) on a dosé des faibles teneurs en bore. Celles-ci ne sont pas imputables à d'éventuelles erreurs de dosage, causées par l'interférence des borates situés à proximité, dans la mesure où les échantillons en cause sont sous-saturés en silice, donc on doit imaginer la présence d'un élément supplémentaire dans les sites de tétracoordination. On doit noter, de plus, que la présence du bore dans le réseau du minéral n'est pas inattendue: Oftedal (1964) a dosé jusqu'à 0,1 % de  $B_2O_3$  dans diverses clinohumites, et Serdyuchenko (1967) a rapporté une teneur encore plus élevée, de 0,81 %, dans une clinohumite de Sibérie Orientale. Considérée dans ce contexte, la présence du bore dans les deux échantillons analysés par nous, où il remplace la silice jusqu'à la concurrence de 1,85 % des sites de tétracoordination, n'est pas inhabituelle.

### 5.3.2.2. La chondrodite

Beaucoup moins répandue que la clinohumite dans les paragenèses contenant des borates (avant cette étude elle a été identifiée seulement à Pietroasa et à Baita Bihor) la chondrodite n'a été analysée chimiquement que dans un marbre à kotoïte en provenance de Baita Bihor (Baia Rosie) et dans un skarn à ludwigite provenant de Cacova Ierii (Puits IV). Son étude repose donc principalement sur l'identification par diffraction des rayons X et par l'examen optique en lames minces.

Les cristaux sont distinctement pléochroïques, spécialement dans les lames épaisses, et la couleur varie du jaune citron (selon  $n_p$ ) à jaune clair (selon  $n_m$ ) et incolore (selon  $n_g$ ). Les valeurs  $2V_\gamma$  vont de 78 à 80° à Pietroasa, de 79 à 82° à Baita Bihor et de 80 à 82° à Cacova Ierii, pour des angles d'extinction  $c:n_p$  allant de 23 à 25°, de 24 à 26° et de 25 à 26° respectivement. Les macles polysynthétiques (100) sont très abondantes.

Un spectre de poudre d'un échantillon de chondrodite de Baita Bihor est donné dans le tableau 49.

**Table 49. X-ray powder diffraction data of a chondrodite sample from Baita Bihor (sample 1340)\***

| Crt. no. | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $d_{\text{calc.}}(\text{Å})$ | $I/I_0$ | (hkl)  | Crt. no. | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $d_{\text{calc.}}(\text{Å})$ | $I/I_0$ | (hkl)  |
|----------|------------------------------|------------------------------|---------|--------|----------|------------------------------|------------------------------|---------|--------|
| 1        | 7.3871                       | 7.4347                       | 28      | (001)  | 15       | 2.6113                       | 2.6162                       | 38      | (112)  |
| 2        | 4.8441                       | 4.8415                       | 60      | (-201) | 16       | 2.5704                       | 2.5717                       | 7       | (-203) |
| 3        | 4.8441                       | 4.8414                       | 60      | (200)  | 17       | 2.5065                       | 2.5074                       | 100     | (-312) |
| 4        | 3.9632                       | 3.9820                       | 18      | (011)  | 18       | 2.4741                       | 2.4783                       | 50      | (003)  |
| 5        | 3.7021                       | 3.7174                       | 37      | (002)  | 19       | 2.3151                       | 2.3175                       | 31      | (311)  |
| 6        | 3.5517                       | 3.5613                       | 28      | (201)  | 20       | 2.2835                       | 2.2862                       | 70      | (-113) |
| 7        | 3.5517                       | 3.5614                       | 28      | (-202) | 21       | 2.2352                       | 2.2383                       | 70      | (-121) |
| 8        | 3.4688                       | 3.4757                       | 23      | (111)  | 22       | 2.1404                       | 2.1432                       | 18      | (121)  |
| 9        | 3.3763                       | 3.3780                       | 19      | (-211) | 23       | 1.8150                       | 1.8115                       | 5       | (213)  |
| 10       | 3.0211                       | 3.0163                       | 80      | (-112) | 24       | 1.8013                       | 1.7992                       | 7       | (-114) |
| 11       | 2.8435                       | 2.8419                       | 17      | (-212) | 25       | 1.7373                       | 1.7379                       | 100     | (-223) |
| 12       | 2.8435                       | 2.8418                       | 17      | (211)  | 26       | 1.6901                       | 1.6890                       | 18      | (-422) |
| 13       | 2.7550                       | 2.7533                       | 72      | (-311) | 27       | 1.6754                       | 1.6730                       | 5       | (-323) |
| 14       | 2.6634                       | 2.6634                       | 55      | (-310) | 28       | 1.6132                       | 1.6138                       | 30      | (600)  |

\* Ni-filtered Cu K $_{\alpha}$  radiation,  $\lambda = 1.54056 \text{ Å}$ . 4 refining cycles. Indexed for a monoclinic ( $P2_1/a$ ) cell with  $a = 10.241(9) \text{ Å}$ ,  $b = 4.715(5) \text{ Å}$ ,  $c = 7.863(6) \text{ Å}$  and  $\beta = 109.00(4)^\circ$ .

Les paramètres de maille de cette chondrodite, déterminés à l'aide d'un ajustement par moindres carrés, sont:  $a = 10,241(9) \text{ Å}$ ,  $b = 4,715(5) \text{ Å}$ ,  $c = 7,863(6) \text{ Å}$  et  $\beta = 109.00(4)^\circ$ . Ils permettent le calcul d'un volume de la maille unité  $V = 358,99 \text{ Å}^3$ . Le volume normalisé de cette maille unité, calculé selon la relation de Ribbe *et al.* (1968) par  $V' = V/q$ , où  $q = 5$ , est  $V' = 71,798 \text{ Å}^3$ . Cette valeur est remarquablement proche de celle obtenue par Jones *et al.* (1969) pour une chondrodite presque stoechiométrique, ayant un rapport  $F/(F+OH) = 0,633$ :  $V' = 71,859 \text{ Å}^3$ . Mais, ainsi que Ribbe *et al.* (1968), Jones *et al.* (1969) ou Ribbe (1979) l'ont prouvé, le volume de la maille unité de la chondrodite, et par conséquent son volume normalisé, représentent des indicateurs

synthétiques de leurs fluoricités. On peut en conclure que, de manière générale, on est en présence d'une fluor-chondrodite. En ce qui concerne notre échantillon, une projection dans le diagramme de Ribbe (1979) de son volume normalisé permet l'estimation d'une valeur  $X_F = (F+O_{Ti})/(F+OH+O_{Ti})$  d'environ 0,78 (figure 56).

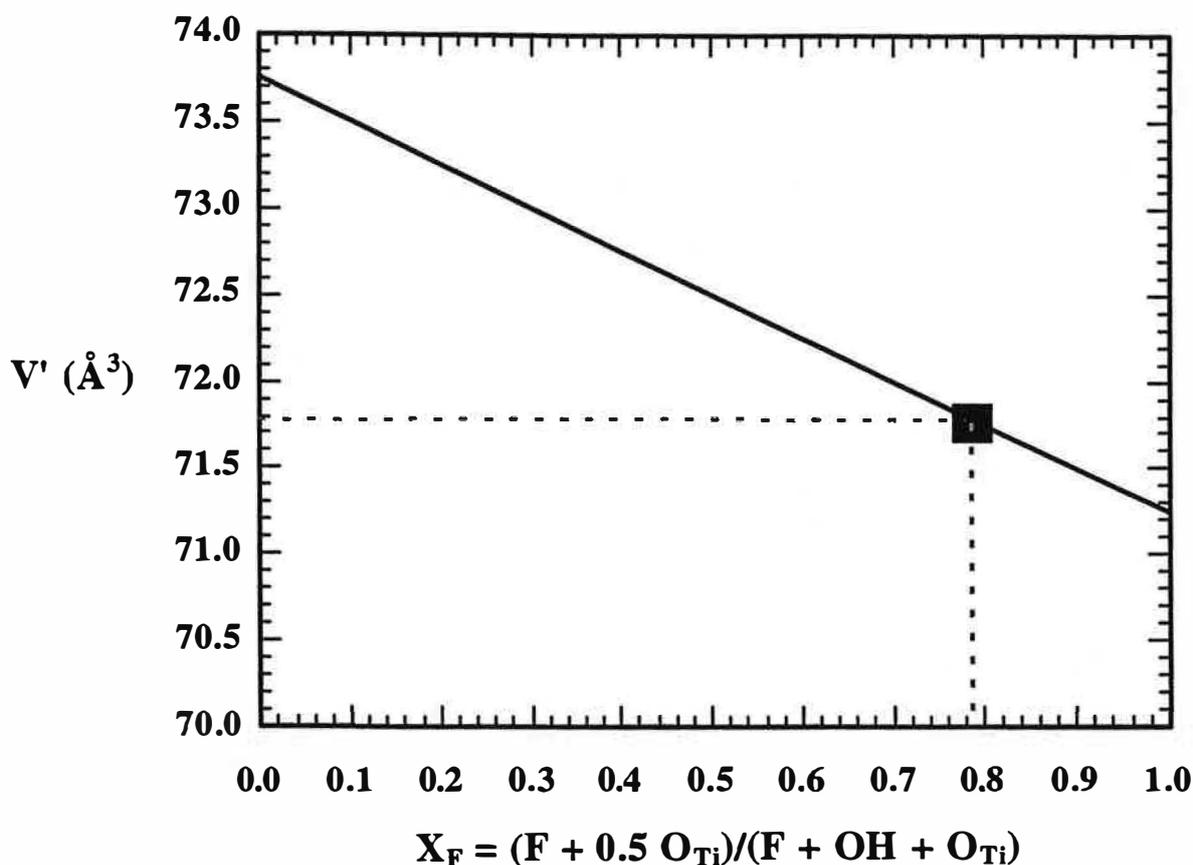
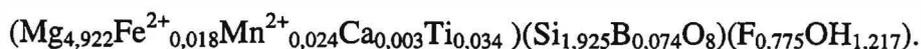


Figure 56. Correlation between the normalized cell volume ( $V' = abc \sin\alpha/q$ ) and the fluoricity of chondrodite, as given by Ribbe (1979). Dotted line marks the projection into diagram of the sample 1340.

Compte tenu du déficit général de titane dans les skarns de Baita Bihor on peut estimer que la valeur  $O_{Ti}$ , représentant le nombre d'atomes d'oxygène nécessaire pour compenser les charges introduites par la présence de Ti dans les positions octaédriques, est nulle ou presque nulle. On peut en déduire que la valeur  $X_F = 0,78$  obtenue exprime en réalité le rapport  $F/(F+OH)$ . Cette valeur élevée de  $X_F$  diffère de celle calculée sur la base de la formule chimico-structurale pour un échantillon provenant de la même occurrence ( $X_F = 0,389$  : *vide infra*).

Ainsi qu'on l'a mentionné plus haut, nous disposons d'une microanalyse chimique de chondrodite effectuée sur un échantillon en provenance de Baita Bihor (échantillon 1397). La

composition de celui-ci, considérée comme représentative et calculée comme moyenne de quatre analyses ponctuelles, est:  $\text{SiO}_2 = 32,982 \%$ ;  $\text{TiO}_2 = 0,783 \%$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 = 0,732 \%$ ;  $\text{MgO} = 56,561 \%$ ;  $\text{FeO} = 0,377 \%$ ;  $\text{MnO} = 0,478 \%$ ;  $\text{CaO} = 0,049 \%$ ;  $\text{F} = 4,199 \%$  et  $\text{H}_2\text{O} = 3,125 \%$  (où l'eau a été calculée pour assurer la neutralité des charges). Le calcul du nombre des ions rapportés à une base cationique idéale (7 cations par formule unité) mène à la formule chimico-structurale suivante:



Il ressort que le contenu élevé en fluor de la chondrodite analysée est confirmé, ainsi que son caractère très magnésien, le rapprochant du pôle extrême. Par rapport aux clinohumites analysées antérieurement, cette chondrodite est plus riche en manganèse, sans que la teneur observée n'atteigne la teneur moyenne observée par Dubru (1986) à Costabonne (0,618 % en poids d'oxyde). Quant à la teneur insignifiante en titane dans la chondrodite analysée, elle est classique si on se réfère à la compilation de Jones *et al.* (1969), qui révèle un fractionnement important de Ti au profit de la clinohumite dans les situations de coexistence des deux humites monocliniques. Les faibles teneurs en CaO, comparables à celles de la littérature, pourraient être interprétées avec l'absence de Ti, comme l'indice de températures de formation assez basses. Enfin, la présence du bore dans la chondrodite analysée n'est pas inattendue si l'on tient compte du fait que le minéral a poussé dans un milieu sursaturé en cet élément, en syncristallisant avec des borates. De plus, Hinthorne et Ribbe (1974) ont dosé dans des chondrodites déficientes en silice des teneurs en bore atteignant 0,71 %, soit 1,20 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ce qui correspond à un remplacement d'environ 5 % du site tétraédrique par cet élément, qui se substitue au silicium. La substitution de Si par B, qui atteint seulement 3,70 % des atomes tétracoordonnés, s'inscrit dans les limites habituelles.

On retrouve des caractères chimiques semblables à la chondrodite de Cacova Ierii. Une analyse quantitative réalisée à la microsonde électronique sur plusieurs cristaux de l'échantillon 2198 a donné, comme moyenne sur cinq analyses, les valeurs suivantes:  $\text{SiO}_2 = 31,448 \%$ ;  $\text{TiO}_2 = 0,117 \%$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 = 2,600 \%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,006 \%$ ;  $\text{MgO} = 58,291 \%$ ;  $\text{FeO} = 0,604 \%$ ;  $\text{MnO} = 0,198 \%$ ;  $\text{CaO} = 0,007 \%$ ;  $\text{F} = 0,038 \%$  et  $\text{H}_2\text{O} = 4,816 \%$  (calculée pour assurer la compensation des charges). Elle conduit à la formule:



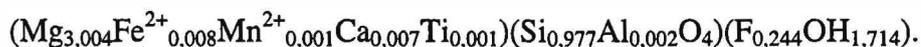
On note, par rapport à la formule structurale de la chondrodite de Baita Bihor, une teneur presque insignifiante en fluor ( $X_{\text{F}} = 0,004$ ), en très bon accord avec le contexte géochimique général de Cacova Ierii, où la chondrodite est associée à la ludwigite. Classiquement, on considère que dans

les minéraux où Mg est substitué par Fe et OH par F, il existe une corrélation négative entre  $X_{Fe}$  et  $X_F$ . Cette corrélation peut être retrouvée statistiquement comme différence entre les minéraux des paragenèses ferrifères (ayant des  $X_F$  petits) et les minéraux des paragenèses magnésiennes (ayant des  $X_F$  élevés) et explique la particularité de composition de la chondrodite de Cacova Ierii. Celle-ci est, au contraire, beaucoup plus riche en bore que la chondrodite de Baita Bihor. Le taux de substitution de Si par B dans les sites de tétracoordination est extrêmement élevé: 12,48 % de ces sites sont occupés par des atomes de bore, ce qui correspond, selon nos informations, à la plus grande teneur en bore signalé jusqu'à présent dans une chondrodite.

### 5.3.2.3. La norbergite

L'existence d'une orthohumite à Baita Bihor a été signalée par Gherasi (1969) qui a identifié l'espèce en cause comme humite. L'impossibilité d'opérer la distinction humite - norbergite par voie optique, ainsi que l'absence d'analyses chimiques ou diffractométriques, pose le problème de la validité de cette identification. Les microanalyses effectuées sur le seul échantillon contenant une orthohumite dont on dispose a mené à l'identification de la norbergite, jamais signalée jusqu'à présent en Roumanie. Celle-ci apparaît dans une association extrêmement fluorée (elle s'associe à la fluorine), comme enclave dans la zone de marbre à kotoïte de Baia Rosie. Les cristaux, très allongés, sont faiblement pléochroïques, même dans des lames épaisses, et la couleur varie du jaune citron (selon  $n_p$ ) à jaune très clair ou incolore (selon  $n_m$  et  $n_g$ ). L'extinction c:  $n_p$  est droite. Le minéral est biaxe positif, avec des angles  $2V_\gamma$  allant de 69 à 73°.

Les résultats des analyses à la microsonde électronique de plusieurs cristaux isolés sont très homogènes et conduisent, pour l'échantillon 2139, à la composition suivante:  $SiO_2 = 29,964 \%$ ;  $TiO_2 = 0,022 \%$ ;  $Al_2O_3 = 0,049 \%$ ;  $MgO = 61,811 \%$ ;  $FeO = 0,278 \%$ ;  $MnO = 0,040 \%$ ;  $CaO = 0,191 \%$ ;  $F = 2,368 \%$  (moyenne de 6 analyses). La teneur théorique en eau de cette analyse, calculée pour assurer la neutralité des charges, est de 7,879 %. La formule chimico-structurale qu'on peut déduire sur la base de cette composition est:



Lors du calcul, on a préféré se rapporter à une somme de 4 cations plutôt que d'égaliser la somme des anions à 5, selon les recommandations de Deer *et al.* (1982). La composition moléculaire a été calculée en admettant que tout le fer est à l'état divalent, ce qui est approximativement correct pour le groupe des humites (*cf.* Deer *et al.*, 1982). Un regard sur la formule obtenue montre un déficit de 0,04 du groupe anionique par rapport à la stoechiométrie,

explicable si l'on tient compte que les sites tétracoordonnés ne sont pas occupés intégralement. Des dosages parallèles de bore ont pourtant prouvé que cet élément est absent, donc il ne se substitue pas à Si dans ces sites. Les teneurs réduites en fer, titane et manganèse expliquent le faible pléochroïsme. Enfin, il convient de souligner que la formule calculée montre un isomorphisme limité dans la série norbergite -  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SiO}_4)(\text{OH},\text{F})_2$ . Même s'il est extrêmement restreint (le pourcentage molaire du composé calcique dans la solution solide atteint à peine 0,35 %) cet isomorphisme s'accorde bien avec la synthèse expérimentale d'un isotype calcique de la norbergite, réalisée par Christie (1965).

### 5.3.3. Les serpentines

Les serpentines occupent une place particulière dans les paragenèses à borates. Généralement elles se forment aux dépens des néosilicates préexistants comme la forstérite et les humites, d'où des textures de pseudomorphose spécifiques. Ce type de textures a été analysé par Wicks et Whittaker (1977) et par Wicks *et al.* (1977), et nos références vont se rapporter aux descriptions de ces auteurs. Notons que la forstérite et les humites apparaissent sous la forme de coeurs résiduels plus ou moins abondants, le plus souvent couronnés de serpentine, dans la plupart des échantillons analysés. Ainsi que Dubru (1986) l'a observé, les remplacements pseudomorphiques des néosilicates par les serpentines ne semblent pas impliquer d'augmentations de volume, mais semble-t-il des échanges de matières. L'altération de la forstérite en serpentine, la plus courante de ces transformations, consomme 32 H et fournit 12 Mg et 2 Si sur une base de 72 O. La réaction assez répandue forstérite = serpentine + brucite consomme 42 H pour produire 6 Si et 9 Mg.

Les textures de pseudomorphose les plus courantes, telles qu'on les observe en lames minces, sont des textures réticulées de type *mesh texture*, qui gardent au centre des reliques de forstérite ou de clinohumite ou, plus souvent, ont des coeurs "serphophitiques" (de serpentine "isotrope"). Les textures en sablier sont plus rares et conservent généralement les contours des grains de forstérite pseudomorphosés.

L'identification des différents polymorphes (lizardite, chrysotile ou antigorite) a été réalisée à l'aide de la diffraction des rayons X en poudres et repose sur l'ouvrage de Whittaker et Zussman (1956). On note que la distinction entre les différentes espèces de serpentine est difficile à effectuer en utilisant uniquement cette méthode d'analyse, remplacée dans les études modernes (Wicks et Zussman, 1975; Wicks et Whittaker, 1977; Wicks *et al.*, 1977) par la diffraction des rayons X sur des monocristaux. Le degré d'incertitude issu de l'emploi de la diffractométrie de poudres impose

des précautions dans l'évaluation des résultats. Il est bien possible que les serpentines reconnues comme des lizardites ou des chrysotiles soient en réalité des mélanges des deux polymorphes, avec la dominance de l'un ou de l'autre. Pratiquement, l'identification repose sur deux méthodes différentes:

- (1) - l'étude comparative des trois secteurs d'angles  $2\theta$  (à savoir  $18-22^\circ$ ,  $34-38^\circ$  et  $58-62^\circ$ ) sur des diffractogrammes standard (voir chapitre 3.2), selon les recommandations de Whittaker et Zussman (1956). Cette méthode a été employée par Dubru (1986) avec des bons résultats.
- (2) - le calcul des paramètres de la maille unitaire et des distances réticulaires selon différentes hypothèses d'indexation, suivi par le choix de la variante pour laquelle les différences ( $d_{\text{mesuré}} - d_{\text{calculé}}$ ) sont minimales. Le tableau 50 rassemble brièvement les paramètres cristallographiques des différentes serpentines trouvées en association avec les borates magnésiens.

**Table 50. Crystallographic parameters of serpentines associated with magnesian borates**

| Sample  | Location     | Mineral species | Cell parameters |          |           |                      | System     | Space group |
|---------|--------------|-----------------|-----------------|----------|-----------|----------------------|------------|-------------|
|         |              |                 | a (Å)           | b (Å)    | c (Å)     | $\beta$ ( $^\circ$ ) |            |             |
| 1415 OF | Magnet       | chrysotile      | 5.337(9)        | 9.213(9) | 14.327(9) | 96.79(7)             | monoclinic | C2/c        |
| 1418 OF | Magnet       | chrysotile      | 5.341(4)        | 9.228(7) | 14.371(9) | 96.81(6)             | monoclinic | C2/c        |
| 1872 OF | Arhangheli   | lizardite       | 5.318(5)        | -        | 7.277(2)  | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 2218 OF | Magnet       | lizardite       | 5.337(3)        | -        | 7.198(14) | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 1826 MB | Well II      | lizardite       | 5.320(2)        | -        | 7.311(4)  | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 1832 MB | Well II      | chrysotile      | 5.338(5)        | 9.200(9) | 14.333(9) | 96.96(5)             | monoclinic | C2/c        |
| 1836 MB | Well II      | lizardite       | 5.321(2)        | -        | 7.322(4)  | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 1898 MB | Well II      | chrysotile      | 5.345(5)        | 9.243(9) | 14.182(2) | 96.86(8)             | monoclinic | C2/c        |
| 2202 MB | Well II      | lizardite       | 5.328(4)        | -        | 7.248(7)  | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 2202 MB | Well II      | antigorite      | 43.225(5)       | 9.142(1) | 7.287(1)  | 90.78(1)             | monoclinic | P           |
| 2203 MB | Well II      | lizardite       | 5.315(3)        | -        | 7.264(5)  | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 2203 MB | Well II      | antigorite      | 43.531(6)       | 9.264(9) | 7.271(6)  | 91.56(7)             | monoclinic | P           |
| 2204 MB | Well III     | lizardite       | 5.299(5)        | -        | 7.308(9)  | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 1431 CI | Well IV      | lizardite       | 5.324(6)        | -        | 7.298(11) | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 1797 BB | Baia Rosie   | chrysotile      | 5.335(6)        | 9.210(9) | 14.371(9) | 97.02(6)             | monoclinic | C2/c        |
| 1886 BB | Antoniou     | chrysotile      | 5.342(5)        | 9.283(9) | 14.350(9) | 96.94(8)             | monoclinic | C2/c        |
| 1877 P  | Gruicului H. | chrysotile      | 5.338(4)        | 9.216(9) | 14.408(9) | 97.14(6)             | monoclinic | C2/c        |
| 2149 P  | Sebisel V.   | lizardite       | 5.315(4)        | -        | 7.321(6)  | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 2210 P  | Gruicului H. | antigorite      | 43.680(3)       | 9.137(9) | 7.267(4)  | 91.45(5)             | monoclinic | P           |
| 2210 P  | Gruicului H. | lizardite       | 5.323(2)        | -        | 7.266(4)  | -                    | hexagonal  | P31m        |
| 2210 P  | Gruicului H. | chrysotile      | 5.326(4)        | 9.216(9) | 14.329(9) | 97.27(8)             | monoclinic | C2/c        |

Les résultats obtenus montrent que la plupart des échantillons analysés sont composés de chrysotile  $\pm$  lizardite  $\pm$  brucite, ou moins fréquemment de chrysotile toute seule. L'antigorite,

remarquée par Marincea et Cristea (1995) à Cacova Ierii et considérée phase dominante, constitue néanmoins un minéral rare dans les paragenèses à borates.

Du point de vue optique, les caractères des serpentines associées aux borates sont classiques et indiquent des très faibles substitutions de Mg par Fe ou Mn. La biréfringence est toujours faible et le pléochroïsme nul.

Quelques détails sur chacune des trois espèces de serpentines trouvées dans les associations contenant des borates seront présentés plus loin. L'identification et la définition de chaque minéral repose sur une étude préliminaire par diffraction des rayons X.

#### 5.3.3.1. La chrysotile

Ainsi qu'on l'a signalé dans un chapitre antérieur (4.5.4), la chrysotile se rencontre en association homoaxe fréquente avec la szaïbelyite, surtout dans les associations de Pietroasa (Dealul Gruilui). Dans toutes les occurrences étudiées, cette espèce est de loin la plus répandue des serpentines associées aux borates. Du point de vue optique, les chrysotiles identifiées ont généralement le comportement d'une  $\gamma$ -serpentine *sensu* Wicks et Zussman (1975), aux propriétés classiques déjà mentionnées (biréfringence faible et pléochroïsme nul) s'ajoutant le caractère biaxe négatif et l'allongement positif. Du point de vue textural, on peut rencontrer le minéral dans des textures maillées représentant des pseudomorphoses incomplètes sur la forstérite ou les humites. Celles-ci ont les caractères de ce que Wicks et Whittaker (1977) ont décrit comme "la serpentinitisation rétrograde du cinquième type" des néosilicates. Ce processus peut être suivi en détail. On peut souvent observer de minces fuseaux de chrysotile  $\pm$  brucite qui écartent les fissures des cristaux de forstérite ou clinohumite, pour parvenir ailleurs au remplacement global du silicate anhydre. Les études diffractométriques approfondies prouvent que l'avancée du processus de serpentinitisation coïncide avec l'apparition en association de la lizardite, qui devient majoritaire dans les pseudomorphoses complètes, aux centres "serpophitiques". Les veines tardives de chrysotile fibreuse (que Wicks et Whittaker, 1977, identifiaient comme produit d'un processus de serpentinitisation rétrograde du sixième type) ont une occurrence extrêmement limitée. La chrysotile composante a toujours les caractères optiques d'une  $\gamma$ -serpentine.

Une étude diffractométrique se révèle toujours très précieuse pour une caractérisation complète du minéral. Les tableaux A.31 et A.32 de l'annexe 1 rassemblent les dépouillements des diffractogrammes obtenus pour quelques échantillons de chrysotile en provenance de Baita Bihor, Pietroasa, Ocna de Fier et Masca-Baisoara. Les spectres de poudre de ces tableaux sont présentés avec les indices (hkl) du réseau monoclinique, tels qu'ils sont indiqués par la fiche JCPDS 22-1163.

Dans le tableau 50 sont comparés les paramètres de maille obtenus par affinement par moindres carrés de plusieurs échantillons identifiés comme chrysotile. L'examen des valeurs obtenues suggère que la variabilité de chimisme se traduit, pour les échantillons analysés, par des variations plus ou moins poussées des dimensions de la maille. La plus grande sensibilité aux différentes substitutions supposées se manifeste selon la direction de *c*; elle est due, selon Chernosky (1975) aux taux différents d'admission de l'aluminium dans le réseau du minéral. Si on tient compte que les valeurs de tous les paramètres augmentent en principe avec le rayon ionique des éléments hexacoordonnés, on a l'image d'une variabilité chimique remarquable des échantillons analysés.

L'analyse à la microsonde électronique ne fait que confirmer cette supposition. Le tableau 51 rassemble un assez grand nombre d'analyses des échantillons de chrysotile provenant de Pietroasa, Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier. Elles ont été recalculées sur une base de 14 atomes d'oxygène dans la partie anhydre, selon une méthode considérée par Whittaker et Wicks (1970) comme la plus appropriée pour l'obtention d'une formule structurale significative. Cette méthode de calcul, largement utilisée par les auteurs qui ont discuté les analyses à la microsonde (Wicks et Plant, 1979; Dungan, 1979; Cogulu et Laurent, 1984; Albino, 1995, *etc.*) permet aussi une comparaison de nos résultats avec les données antérieures. L'étude des données du tableau 51 permet de formuler les conclusions suivantes:

- (1) - Les chrysotiles analysées sont généralement moins alumineuses que les minéraux correspondants des roches basiques et ultrabasiques dont les analyses ont été rapportées dans la littérature (Cogulu et Laurent, 1984; Albino, 1995). Les taux de substitution de Si par Al dans les sites de tétracoordination ne dépassent jamais 3,5 % et la teneur en Al hexacoordonné est nulle dans la plupart des situations. Les chrysotiles les plus alumineuses ont été rencontrées à Pietroasa et Masca-Baisoara.
- (2) - Le principal élément se substituant au magnésium dans les sites d'hexacoordination est le fer. Sa présence, même en assez faibles teneurs par rapport aux analyses publiées par Albino (1995), suppose probablement des substitutions couplées de type  $2 \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \square + \text{VIAl}^{3+}$  (où  $\square$  représente une vacance structurale) et  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{IVAl}^{3+}$ , ainsi qu'Albino (1995) l'a imaginé.
- (3) - Certains échantillons dont les analyses sont présentées dans le tableau 51 se singularisent par des teneurs assez élevées en bore: de 0,18 à 1,36 %. Malgré le fait que la plupart des auteurs qui ont étudié les serpentines ont ignoré la présence du bore dans les réseaux de ce type de minéraux, on doit noter que cet élément n'est pas inattendu dans des associations boratés, et surtout dans les situations où les serpentines altèrent des humites.

**Table 51. Representative microprobe analyses of chrysotile found in association with magnesian borates**

| Sample                         | 134 P  | 1027 P | 1865 P | 2207 P | 2210 P | 2211 P | 2212 P |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N <sup>(1)</sup>               | 3      | 3      | 4      | 4      | 3      | 4      | 2      |
| SiO <sub>2</sub>               | 41.270 | 39.610 | 39.578 | 43.164 | 40.722 | 40.675 | 40.470 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.085  | 0.741  | 1.200  | 0.171  | 0.591  | 0.624  | 0.159  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.184  | 0.000  |
| FeO <sup>(2)</sup>             | 0.700  | 2.680  | 2.561  | 2.350  | 1.697  | 1.916  | 0.926  |
| MgO                            | 42.701 | 41.910 | 40.427 | 40.504 | 40.978 | 38.522 | 41.017 |
| MnO                            | 0.050  | 0.059  | 0.004  | 0.063  | 0.037  | 0.106  | 0.034  |
| CaO                            | 0.140  | 0.041  | 0.125  | 0.173  | 0.126  | 0.090  | 0.062  |
| Total                          | 84.946 | 85.041 | 83.895 | 86.425 | 84.151 | 82.117 | 82.668 |

**Cations on the basis of 14 oxygen atoms**

|                                |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si <sup>4+</sup>               | 3.927 | 3.815 | 3.853 | 4.050 | 3.927 | 4.006 | 3.956 |
| <sup>IV</sup> Al <sup>3+</sup> | 0.010 | 0.084 | 0.138 | 0.000 | 0.067 | 0.000 | 0.018 |
| B <sup>3+</sup>                | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.031 | 0.000 |
| T sites                        | 3.937 | 3.899 | 3.991 | 4.050 | 3.994 | 4.037 | 3.974 |
| <sup>VI</sup> Al <sup>3+</sup> | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.019 | 0.000 | 0.072 | 0.000 |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0.056 | 0.216 | 0.208 | 0.184 | 0.137 | 0.158 | 0.076 |
| Mg <sup>2+</sup>               | 6.057 | 6.018 | 5.867 | 5.665 | 5.891 | 5.656 | 5.977 |
| Mn <sup>2+</sup>               | 0.004 | 0.005 | 0.000 | 0.005 | 0.003 | 0.009 | 0.003 |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0.014 | 0.004 | 0.013 | 0.017 | 0.013 | 0.009 | 0.006 |
| O sites                        | 6.131 | 6.243 | 6.088 | 5.890 | 6.038 | 5.904 | 6.062 |

| Sample                         | 1487MB | 1826MB | 2203MB | 2205MB | 2206MB | 1300 CI | 1821 CI |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| N <sup>(1)</sup>               | 2      | 5      | 3      | 6      | 4      | 4       | 3       |
| SiO <sub>2</sub>               | 41.045 | 38.354 | 39.678 | 40.543 | 41.015 | 40.182  | 40.772  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.085  | 1.032  | 0.028  | 0.181  | 0.038  | 0.046   | 0.029   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.000  | 0.821  | 0.551  | 0.000  | 0.000  | 0.057   | 0.000   |
| FeO <sup>(2)</sup>             | 1.905  | 1.616  | 0.875  | 2.150  | 2.451  | 3.741   | 3.127   |
| MgO                            | 42.581 | 41.671 | 41.309 | 40.669 | 40.565 | 40.732  | 41.937  |
| MnO                            | 0.165  | 0.019  | 0.043  | 0.099  | 0.068  | 0.061   | 0.008   |
| CaO                            | 0.025  | 0.027  | 0.056  | 0.027  | 0.081  | 0.034   | 0.050   |
| Total                          | 85.806 | 83.540 | 82.540 | 83.669 | 84.218 | 84.853  | 85.923  |

**Cations on the basis of 14 oxygen atoms**

|                                |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si <sup>4+</sup>               | 3.896 | 3.724 | 3.878 | 3.943 | 3.967 | 3.892 | 3.889 |
| <sup>IV</sup> Al <sup>3+</sup> | 0.010 | 0.118 | 0.003 | 0.021 | 0.004 | 0.005 | 0.003 |
| B <sup>3+</sup>                | 0.000 | 0.138 | 0.093 | 0.000 | 0.000 | 0.010 | 0.000 |
| T sites                        | 3.996 | 3.980 | 3.974 | 3.964 | 3.971 | 3.907 | 3.892 |
| <sup>VI</sup> Al <sup>3+</sup> | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0.151 | 0.131 | 0.072 | 0.175 | 0.198 | 0.303 | 0.249 |
| Mg <sup>2+</sup>               | 6.026 | 6.032 | 6.019 | 5.897 | 5.848 | 5.882 | 5.963 |
| Mn <sup>2+</sup>               | 0.013 | 0.002 | 0.004 | 0.008 | 0.006 | 0.005 | 0.001 |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0.003 | 0.003 | 0.006 | 0.003 | 0.008 | 0.004 | 0.005 |
| O sites                        | 6.193 | 6.168 | 6.101 | 6.083 | 6.060 | 6.194 | 6.218 |

En effet, Barsukov et Kurilchikova (1957b) ont rapporté des teneurs en  $B_2O_3$  atteignant 0,75 % dans des serpentinites massives à apparence monominérale et, plus proche de nous, Stoici (1974) a déterminé jusqu'à 1070 ppm de B, soit 0,344 %  $B_2O_3$ , dans les serpentines de Baita Bihor. Quant à la position structurale de cet élément, il ne peut occuper que les sites tétraédriques, en substitution du silicium, ainsi que Barsukov et Kurilchikova (1957 b) l'ont supposé. Notons que ces mêmes auteurs ont établi qu'une bonne partie du bore analysé peut être simplement adsorbé à la surface des fibres de chrysotile et fixé en réalité par des complexes ioniques de type  $(H_2BO_3)^-$ , toujours imaginables dans nos associations. En revenant aux analyses du tableau 51, on doit mentionner que la substitution de Si par B est assez limitée, le bore n'occupant, dans les échantillons qu'on a analysés, qu'au maximum 5,90 % des sites de tétracoordination.

(4) - La plupart des compositions révélées par le tableau 51 s'accordent bien avec les caractères chimiques généraux établis par Whittaker et Wicks (1970) pour la chrysotile, et cela en dépit des dosages supplémentaires de Ca et de B de nos analyses. La somme des cations "tétraédriques" va de 3,89 à 4,05 % (contre 3,98 à 4,09 %) et la somme des cations octaédriques de 5,89 à 6,25 % (contre 5,96 à 6,07 %). Notons que les analyses du tableau 51 sont généralement déficitaires dans les sites de tétracoordination et excédentaires dans les sites d'hexacoordination, pour des sommes cationiques qui dépassent toujours 10 a.p.f.u., ce qui suggère qu'au moins une partie du fer est à l'état trivalent d'oxydation. Notons également que les charges excédentaires qu'on peut en déduire en recalculant les formules sur une somme cationique (10 cations dans la maille) supposent, pour leur compensation, des charges négatives supplémentaires qui correspondent à un excès d'eau par rapport à la stoechiométrie, ce qui est en très bon accord avec les observations de Whittaker et Wicks (1970) concernant le chimisme de la chrysotile.

### 5.3.3.2. La lizardite

Parmi les minéraux serpentinitiques, la lizardite est la deuxième en ordre d'abondance. Pour ce qui nous concerne, on peut dire que dans les skarns à borates, la lizardite se rencontre dans la plupart des textures pseudomorphiques sur la forstérite ou la clinohumite. Généralement, ce type de textures est le résultat de ce que Wicks et Whittaker (1977) ont décrit comme "serpentinisation rétrograde du troisième type" des néosilicates. L'identification optique du minéral est facilitée par les études de microdiffraction effectuées par Wicks et Zussman (1975), qui ont établi sans ambiguïté la nature lizarditique (polytype 1T) de ce qu'on décrit généralement comme "serpophite" (serpentine isotrope). Compte tenu que les  $\alpha$ -serpentines (ainsi définies sur la base de leurs allongements négatifs) sont généralement des lizardites (Wicks et Zussman, 1975; Wicks et

Whittaker, 1977; Cressey, 1979), il en résulte que dans la plupart des cas les textures de pseudomorphose complète sur la forstérite (textures maillées ayant des centres "serpophitiques" et des bordures de serpentine  $\alpha$ , ou, plus rarement, des textures en sablier de serpentine  $\alpha$ ) sont en réalité composées de lizardite. Cette conclusion est étayée par les résultats des études diffractométriques de plusieurs échantillons. Les diffractogrammes obtenus ont les mêmes caractéristiques que celles reportées par Whittaker et Zussman (1956) pour la lizardite: une raie d'assez forte intensité centrée entre 2,493 et 2,505 Å, l'absence de la réflexion "antigoritique" d'environ 1,563 Å et la présence d'un doublet des lignes de diffraction à 1,501 - 1,503 Å et 1,532 - 1,537 Å. Trois diffractogrammes représentatifs sont présentés dans le tableau A.33 de l'annexe 1.

Les paramètres de maille obtenus par affinement par moindres carrés des données diffractométriques de plusieurs échantillons sont rassemblés dans le tableau 50. Les valeurs du paramètre  $a$  sont légèrement inférieures à celles d'une lizardite alumineuse de composition intermédiaire (fiche JCPDS 11-386), tandis que les valeurs du paramètre  $c$  sont généralement bien supérieures:  $a = 5,299 - 5,337$  Å (pour 5,336 Å) et  $c = 7,198 - 7,321$  Å (pour 7,239 Å). Une explication de ce comportement, qui implique des distances d'interstratification généralement supérieures pour nos échantillons, a été donnée par Chernosky (1975) et acceptée par Mellini et Zanazzi (1987), et suppose des teneurs moins élevées en aluminium pour la plupart de nos échantillons. On peut en conclure que les lizardites analysées sont loin d'être alumineuses.

L'analyse à la microsonde électronique de plusieurs échantillons de "serpophite" a pleinement confirmé cette hypothèse. Dans le tableau 52 sont reportés les résultats analytiques concernant des termes identifiés comme lizardites en provenance des cinq occurrences étudiées. Le rapport  $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  du minéral explique son faible pléochroïsme. En fait, l'origine pseudomorphique de la lizardite à partir de forstérite ou de clinohumite peut expliquer sa pauvreté en fer. Au contraire, les lizardites analysées sont, par rapport aux silicates pseudomorphosés, significativement enrichies en aluminium. Il en résulte que le processus de remplacement suppose, à côté de l'apport d'OH, un notable apport d'Al: cet élément a dû être apporté par le fluide et pourrait provenir de la transformation du spinelle contemporain de l'olivine. Sa disponibilité en fin de cristallisation est d'ailleurs attestée par la chloritisation du spinelle, observée à Pietroasa. Le fait que la lizardite est typiquement la plus riche en alumine des serpentines analysées (une teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3,195 % a été observée dans un échantillon d'Ocna de Fier) ne fait que confirmer la conclusion de Whittaker et Wicks (1970) selon lesquels cette espèce représente le terme le plus alumineux de la famille des serpentines. Remarquons que la plupart des échantillons analysés sont pauvres en Al par rapport aux données de la littérature (Wicks et Plant, 1979; Albino, 1995), mais toujours plus riches

que les chrysotiles ou les antigorites qui les accompagnent. En ce qui concerne les teneurs en bore de certains échantillons, celles-ci sont généralement plus élevées que celles enregistrées dans les chrysotiles associées (tableau 51). Ceci peut facilement s'expliquer par structure particulière des agrégats "serpophitiques", dont les surfaces spécifiques sont nettement supérieures à celles des fibres de chrysotile, donc plus adsorbantes.

**Table 52. Microprobe analyses of selected samples of antigorite and lizardite found in association with magnesian borates**

| Sample                         | 2191      | 2208      | 1836      | 1895      | 2199      | 1866      | 2218      | 1873   | 1975   |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|
| Mineral                        | lizardite | antig. | antig. |
| Location <sup>(1)</sup>        | BB        | P         | MB        | CI        | CI        | OF        | OF        | OF     | OF     |
| N <sup>(2)</sup>               | 3         | 3         | 7         | 3         | 2         | 3         | 5         | 4      | 2      |
| SiO <sub>2</sub>               | 39.219    | 40.797    | 40.925    | 39.257    | 39.854    | 38.401    | 38.335    | 40.673 | 41.291 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.216     | 0.850     | 0.304     | 0.087     | 0.072     | 3.195     | 1.644     | 0.164  | 1.534  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.047     | 0.000     | 0.000     | 1.465     | 0.728     | 0.000     | 1.253     | 0.000  | 0.000  |
| FeO <sup>(3)</sup>             | 4.389     | 2.735     | 1.905     | 2.368     | 2.805     | 2.895     | 2.637     | 3.401  | 3.205  |
| MgO                            | 39.112    | 40.238    | 40.076    | 39.29     | 39.58     | 38.517    | 39.304    | 37.558 | 37.704 |
| MnO                            | 0.096     | 0.025     | 0.057     | 0.000     | 0.044     | 0.093     | 0.090     | 0.300  | 0.061  |
| CaO                            | 0.461     | 0.097     | 0.059     | 0.055     | 0.073     | 0.015     | 0.022     | 0.048  | 0.193  |
| Total                          | 84.540    | 84.742    | 82.696    | 82.522    | 83.156    | 83.116    | 83.285    | 82.144 | 83.988 |

**Cations on the basis of 14 oxygen atoms**

|                                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si <sup>4+</sup>               | 3.811 | 3.926 | 3.974 | 3.841 | 3.897 | 3.776 | 3.734 | 4.045 | 4.002 |
| <sup>IV</sup> Al <sup>3+</sup> | 0.013 | 0.074 | 0.026 | 0.000 | 0.000 | 0.224 | 0.055 | 0.000 | 0.000 |
| B <sup>3+</sup>                | 0.176 | 0.000 | 0.000 | 0.247 | 0.123 | 0.000 | 0.211 | 0.000 | 0.000 |
| T sites                        | 4.000 | 4.000 | 4.000 | 4.088 | 4.020 | 4.000 | 4.000 | 4.045 | 4.002 |
| <sup>VI</sup> Al <sup>3+</sup> | 0.012 | 0.023 | 0.009 | 0.010 | 0.008 | 0.146 | 0.134 | 0.019 | 0.175 |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0.357 | 0.220 | 0.157 | 0.194 | 0.229 | 0.238 | 0.215 | 0.283 | 0.260 |
| Mg <sup>2+</sup>               | 5.666 | 5.772 | 5.892 | 5.732 | 5.769 | 5.646 | 5.708 | 5.568 | 5.448 |
| Mn <sup>2+</sup>               | 0.008 | 0.002 | 0.005 | 0.000 | 0.004 | 0.008 | 0.007 | 0.025 | 0.005 |
| Ca <sup>2+</sup>               | 0.048 | 0.010 | 0.006 | 0.006 | 0.008 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.020 |
| O sites                        | 6.091 | 6.027 | 6.069 | 5.942 | 6.018 | 6.040 | 6.066 | 5.900 | 5.908 |

(1) - BB = Baita Bihor; P = Pietroasa; MB = Masca-Baisoara; CI = Cacova Ierii; OF = Ocna de Fier.

(2) - number of point analyses.

(3) - all Fe was considered as in divalent state of oxidation.

En fait, même si on considère la présence de bore dans le réseau du minéral, tous les caractères chimiques observés par Whittaker et Wicks (1970) pour la lizardite peuvent être reconnus. Les échantillons dont les analyses sont présentées dans le tableau 52 se distinguent par quelques caractères communs:

- (1) - la somme des cations hexacoordonnés, comprise entre 5,94 et 6,10 a.p.f.u., est toujours proche de 6 (contre 5,91 - 6,04 a.p.f.u. trouvés par Whittaker et Wicks, 1970);
- (2) - la somme des cations tétracoordonnés est égale à 4 a.p.f.u. (à l'exception des termes extrêmement riches en bore, dont au moins une partie est adsorbée);
- (3) - les rapports entre la magnésie et la silice sont toujours assez voisins de ceux enregistrés pour la serpentine stoechiométrique (43,63 / 43,37);
- (4) - le pourcentage d'aluminium tétracoordonné est substantiel par rapport aux autres espèces.

Enfin, dernier et important caractère, un éventuel calcul des formules sur une somme cationique (10 cations par maille) révèle un excès de charges positives qui suppose de l'eau en excès par rapport à la stoechiométrie, ce qui rejoint la constatation de Whittaker et Wicks (1970) selon qui la lizardite contient toujours plus d'eau que la serpentine idéale.

Les courbes d'analyse thermique différentielle des mélanges de lizardite et de chrysotile subordonnée (moins de 5 % de chrysotile, c'est-à-dire sous la limite de détection de la diffractométrie des rayons X) montrent généralement qu'on est en présence d' $\alpha$ -serpentes *sensu* Caillère (1936). Ainsi que Caillère (1936) l'a montré en première, la destruction des minéraux serpentiniteux (identifiées soit comme antigorites soit comme chrysotiles) provoque un pic endothermique à 620-660°C, suivi, dans le cas des  $\alpha$ -serpentes, d'un pic exothermique enregistré vers 820°C, résultant de la recristallisation de silicates de haute température en olivine. Ce comportement peut être retrouvé sur les courbes thermiques représentées sur la figure 57, enregistrées pour des échantillons prélevés de Pietroasa et identifiés par voie diffractométrique comme lizardites. Les courbes en cause sont très voisines: elles se caractérisent par un pic endothermique centré entre 665 et 705°C, suivi par un accident exothermique relativement faible enregistré à 815-830°C. La perte de poids par chauffage dans l'air se fait de la même manière pour les trois échantillons: les courbes thermopondérales montrent, à la stabilisation du palier, des pertes en poids allant de 13,82 à 15,29 %, confirmant une fois de plus la présence d'eau en excès par rapport à la stoechiométrie. Les faibles effets endothermiques enregistrés sur certaines courbes DTG aux alentours de 110°C et 820°C sont probablement dues à l'élimination de l'eau adsorbée et à la décarbonatation des faibles traces de calcite qui se trouvent en mélange mécanique respectivement.

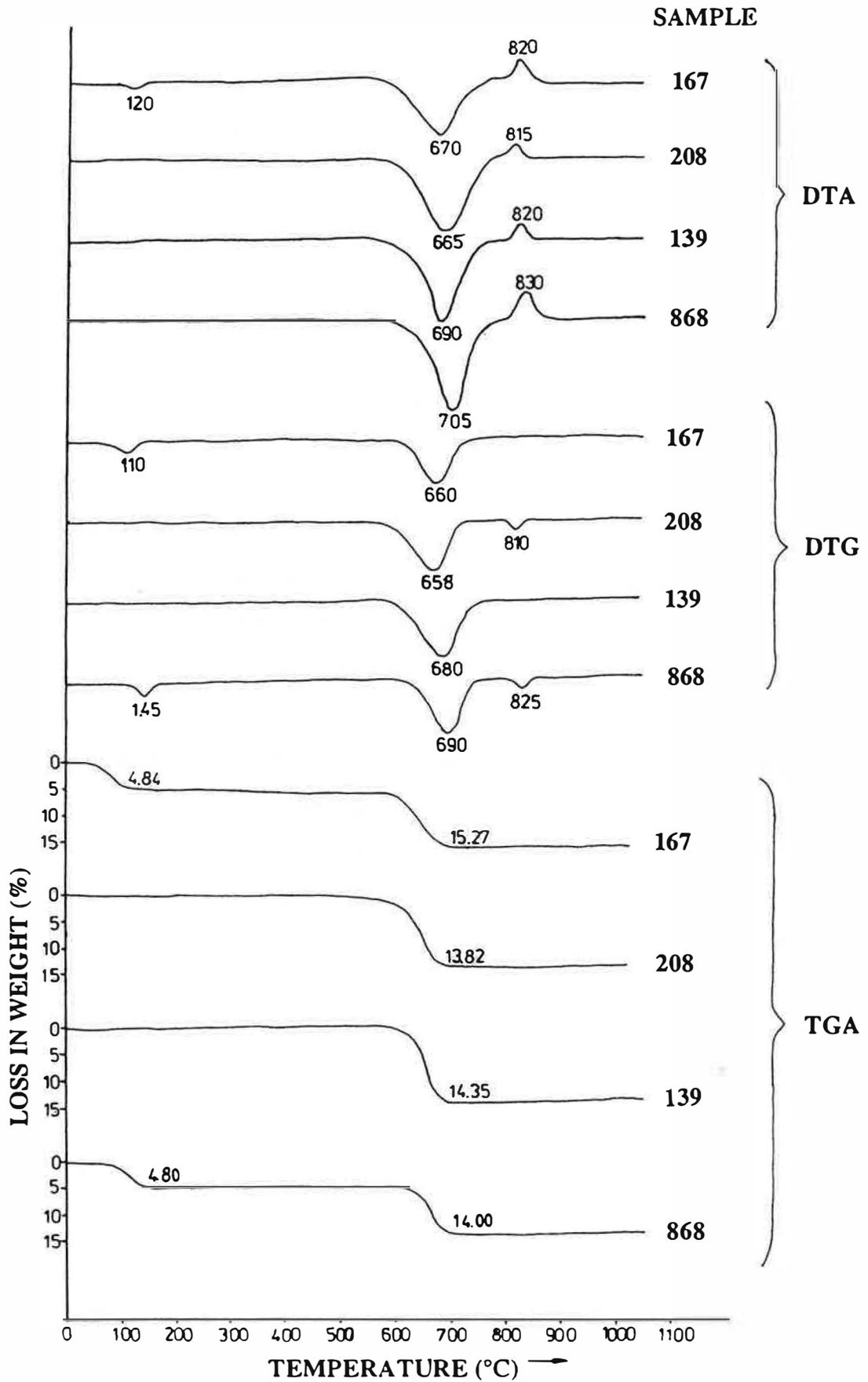


Figure 57. Thermal curves recorded for selected samples of serpentine from Pietroasa: differential thermal analysis (top), differential thermogravimetric (middle) and thermogravimetric (bottom).

### 5.3.3.3. L'antigorite

L'antigorite est la moins répandue des espèces de serpentine associées aux borates. D'une façon générale, elle a été rencontrée surtout dans des textures non-pseudomorphes, d'interpénétration ou d'enchevêtrement, similaires à celles décrites par Wicks et Whittaker (1977). Celles-ci peuvent être reconnues dans des veines allant jusqu'à 1 cm d'épaisseur dans la serpentine maillée. Du point de vue optique, l'antigorite de ces veines a les caractères d'une  $\gamma$ -serpentine (allongement positif) mais diffère de la chrysotile par des aspects texturaux caractéristiques, marqués par la disposition "en flamme" des fibres constituantes. Il apparaît nettement que ce type de veines, caractérisées par l'association antigorite + brucite, se sont développées à partir d'une paragenèse préexistante, dans des textures superposées aux textures pseudomorphes. Les textures primaires similaires à ce que Wicks et Whittaker (1977) ont décrit comme "serpentinisation rétrograde du septième type" (des textures maillées  $\gamma$ -serpentiniques dont la  $\gamma$ -serpentine est une antigorite) ont été rencontrées plus rarement et exclusivement à Ocna de Fier.

L'étude diffractométrique des échantillons où la serpentine a été identifiée comme antigorite a mis en évidence la plupart des caractères établis pour ce minéral par Whittaker et Zussman (1956). Les diffractogrammes obtenus montrent la présence d'une ligne "antigoritique" assez nette vers 1,565 Å, une raie de forte intensité vers 2,52 - 2,53 Å et une réflexion basale de premier ordre reconnue comme la plus intense. Les teneurs basses en Al des échantillons analysés sont probablement responsables des valeurs assez élevées de la raie (001) du minéral ( $d_{001} = 7,24 - 7,28$  Å contre 7,29-7,30 Å dans les fiches JCPDS 21-963 et 44-1447 ou 7,28-7,32 Å dans les diffractogrammes présentés par Whittaker et Zussman, 1956). Le tableau A.34 de l'annexe 1 donne à titre d'exemple les dépouillements des trois diagrammes de poudre, présentés en indexation monoclinique, établie par la méthode du "fitting". Les données cristallographiques obtenues pour plusieurs échantillons sont rassemblées dans le tableau 50. En ce qui concerne les paramètres de maille  $a$  et  $b$ , obtenus par affinement par moindres carrés des données diffractométriques, ceux-ci sont généralement plus courts que ceux donnés précédemment par les fiches JCPDS 21-963 ( $a = 43,530$  Å et  $b = 9,259$  Å) et 44-1447 ( $a = 43,522$  Å et  $b = 9,253$  Å). Cette légère "contraction" selon le plan basal est probablement à mettre en relation avec les teneurs plus élevées en éléments se substituant au magnésium dans nos échantillons.

Compte tenu de la rareté du minéral dans les paragenèses à borates, on dispose de seulement deux déterminations de chimisme, effectuées sur des antigorites provenant d'Ocna de Fier. Les résultats analytiques, consignés dans le tableau 52, ont été recalculés sur une base de 14 oxygènes dans la partie anhydre. Il convient de souligner que, quelle que soit l'analyse considérée, elle

correspond à une serpentinite moins alumineuse que les analyses des serpentinites identifiées comme lizardites et provenant de la même occurrence (tableau 52). Notons également que les deux antigorites analysées sont légèrement excédentaires en silice, comportement tout à fait normal pour ce polymorphe de la serpentinite (Whittaker et Wicks, 1970; Dungan, 1979). L'excès en Si dans la formule structurale (4,002 - 4,045 a.p.f.u.) s'accorde bien avec les données de Whittaker et Wicks (1970) qui ont trouvé dans les antigorites analysées des sommes de cations tétracoordonnés allant de 4,00 à 4,09 a.p.f.u. et mène, normalement, à une sous-compensation dans les positions d'hexacoordination (5,900 - 5,908 a.p.f.u. contre 5,80-5,94 a.p.f.u. trouvés par Whittaker et Wicks, 1970). Ce deux caractères chimiques, remarqués également par Whittaker et Wicks (1970) ou Dungan (1979) exercent une influence directe sur la teneur en eau correspondant aux hydroxydes nécessaires pour assurer la compensation des charges. On peut donc prédire que nos échantillons sont sous-compensés en eau par rapport à la serpentinite stoechiométrique, ce qui a été remarqué par Whittaker et Wicks (1970) et Dungan (1979) comme particularisant l'antigorite par rapport aux autres serpentinites. Enfin, dernier et important caractère, aucune des antigorites analysées ne contient du bore, ce qui est en bon accord avec la constatation que, dans les paragenèses étudiées, ce minéral n'altère pas des humites.

#### 5.3.4. Les chlorites

La chlorite des paragenèses à borates est généralement invisible à l'oeil nu. Dans la plupart des situations, son identification s'est faite sur la base de l'analyse par diffraction des rayons X des fractions insolubles dans HCl issues de l'attaque des skarns à borates. Celle-ci a mis en évidence la présence assez fréquente des "interstratifications à 7 Å", définies sur la base d'équidistances entre les maxima d'intensité des réflexions (00 $l$ ), correspondant en principe à des distances entre feuillets. On est donc en présence des chlorites ou de la kaolinite. L'indétermination sur la présence de l'une ou l'autre espèce a été levée par des tests diffractométriques effectués après saturation à l'hydrazine (H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>), selon la méthode recommandée par Wada et Yamada (1968). Comme on constate que l'intercalation d'hydrazine ne provoque pas un dédoublement de la raie (001) des minéraux analysés, comme dans la kaolinite, il résulte qu'on est en présence d'une chlorite. Ce résultat, conforme à ce qu'on peut attendre du contexte géochimique (excès de magnésium), ne donne aucune indication sur l'espèce de chlorite analysée. De plus, un examen de la littérature concernant le problème des chlorites associées aux borates magnésiens montre une grande variabilité de chimisme, traduite par la rencontre dans ces associations de plusieurs espèces: la shéridanite (Leonard *et al.*, 1962) et le clinochlore (Dubru, 1986) ont été décrites dans ce contexte.

Un regard sur les diffractogrammes montre qu'on est en présence d'une chlorite trioctaédrique, caractérisée par une assez forte réflexion enregistrée à 1,52 - 1,56 Å, donc à une valeur supérieure à celle remarquée sur les diffractogrammes des chlorites di-trioctaédriques ou di-dioctaédriques (Bailey et Lister, 1989) et également par une réflexion (003) à environ 4,7 Å moins intense que les réflexions basales d'ordre pair (002) ou (004). Le tableau A.35 de l'annexe 1 donne comme exemple le dépouillement des diagrammes de poudre obtenus pour trois échantillons de chlorite provenant de Pietroasa, Ocna de Fier et Baita Bihor. Les diagrammes ont été indicés en utilisant comme repère les fiches JCPDS 12-242 et 29-701, enregistrées pour des clinochlores 1MIIb. Le bas du tableau permet également de comparer les données cristallographiques affinées par moindres carrés pour les chlorites analysées.

En effet, la nature exacte des chlorites peut être plus ou moins précisée à l'aide des rayons X. L'orientation préférentielle des cristaux de chlorites, influencée par leur forme lamellaire selon (001), entraîne des fortes intensités pour les raies (00 $\ell$ ). On observe toutefois qu'en diffractométrie de rayons X les échantillons étudiés montrent tous de plus fortes intensités pour les raies (00 $\ell$ ) d'ordre pair, ce qui nous fait penser à leur appartenance au groupe des chlorites trioctaédriques (Weiss, 1991). Dans le tableau 53 on a consigné les caractères des cinq premiers ordres de la réflexion basale, ainsi qu'ils ont été observés sur plusieurs diffractogrammes appartenant aux chlorites des cinq occurrences analysées. Les intensités des réflexions sont données en valeur absolue, selon les recommandations de Weiss (1991). Observons les intensités moyennes et élevées de ces cinq premiers ordres de la réflexion basale, ce qui signifie, selon Brindley (1961) que les chlorites analysées ont moins de 30 % des positions octaédriques occupées par du fer. En appliquant l'équation de Brindley (1961) pour le calcul du paramètre "x", correspondant aux teneurs en Al tetracoordonné dans la formule structurale calculée sur une base de 18 (O,OH), soit:

$$d(001) = 14,55 - 0,29 x,$$

on obtient des valeurs de x allant de 0,7 à 1,92 a.p.f.u. Al<sup>IV</sup> par maille (tableau 53). Ceci signifie que les chlorites analysées sont des pénnine - corundophilites selon la classification de Hey (1954), ce qui donne une image trop vague de leur nature exacte. Une estimation des teneurs en fer des mêmes échantillons, en utilisant la méthode graphique de Weiss (1991), qui a établi l'existence d'une corrélation positive entre le rapport des intensités (002) et (004) et le nombre d'atomes de fer en coordinence octaédrique, conduit à des valeurs comprises entre 0 et 1,35 a.p.f.u. (tableau 53). Ceci ne fait que confirmer le caractère magnésien des chlorites analysées.

**Table 53. X-ray spacings and absolute intensities (in counts per second) for the basal reflections of some chlorites found in association with magnesian borates\***

| Crt. no.                       | Sample 134 P                 |                      | Sample 179 P                 |                      | Sample 181 P                 |                      | Sample 2209 P                |                      | (hkl) |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|-------|
|                                | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ |       |
| 1                              | 14.1137                      | 5.98                 | 14.2133                      | 7.15                 | 14.3523                      | 6.94                 | 14.0002                      | 5.83                 | (001) |
| 2                              | 7.0285                       | 14.66                | 7.0572                       | 19.76                | 7.1400                       | 22.26                | 7.0240                       | 14.86                | (002) |
| 3                              | 4.7015                       | 11.02                | 4.7323                       | 8.75                 | 4.7616                       | 10.44                | 4.7109                       | 7.86                 | (003) |
| 4                              | 3.5428                       | 9.50                 | 3.5503                       | 16.90                | 3.5717                       | 22.74                | 3.5481                       | 15.21                | (004) |
| 5                              | 2.8451                       | 6.54                 | 2.8497                       | 7.48                 | 2.8610                       | 7.21                 | 2.8514                       | 4.08                 | (005) |
| $x^{(2)}$                      | 1.504                        |                      | 1.161                        |                      | 0.682                        |                      | 1.896                        |                      |       |
| $I_{(002)}/I_{(004)}$          | 1.54                         |                      | 1.17                         |                      | 0.98                         |                      | 0.98                         |                      |       |
| $(\text{Fe}^{2+})^{\text{VI}}$ | 1.35                         |                      | 0.24                         |                      | 0.00                         |                      | 0.00                         |                      |       |
| $I_{(003)}/I_{(005)}$          | 1.69                         |                      | 1.17                         |                      | 1.45                         |                      | 1.93                         |                      |       |
| $\Sigma I_{\text{odd}}/$       | 2.19                         |                      | 4.19                         |                      | 4.31                         |                      | 3.83                         |                      |       |

| Crt. no.                           | Sample 2210 P                |                      | Sample 1797 BB               |                      | Sample 1415 OF               |                      | Sample 1866 OF               |                      | (hkl) |
|------------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|-------|
|                                    | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ |       |
| 1                                  | 14.0113                      | 4.51                 | 14.3445                      | 7.85                 | 14.0084                      | 9.22                 | 14.0091                      | 5.42                 | (001) |
| 2                                  | 7.0429                       | 9.98                 | 7.1497                       | 11.96                | 7.0976                       | 30.61                | 7.0752                       | 17.98                | (002) |
| 3                                  | 4.7149                       | 7.56                 | 4.7549                       | 14.49                | 4.7441                       | 17.58                | 4.7244                       | 14.09                | (003) |
| 4                                  | 3.5469                       | 8.69                 | 3.5609                       | 14.65                | 3.5645                       | 28.01                | 3.5574                       | 24.82                | (004) |
| 5                                  | 2.8946                       | 3.07                 | 2.8483                       | 8.46                 | 2.8471                       | 5.65                 | 2.8459                       | 5.39                 | (005) |
| $x^{(2)}$                          | 1.858                        |                      | 0.709                        |                      | 1.868                        |                      | 1.865                        |                      |       |
| $I_{(002)}/I_{(004)}$              | 1.15                         |                      | 0.82                         |                      | 1.09                         |                      | 0.72                         |                      |       |
| $(\text{Fe}^{2+})^{\text{VI} (3)}$ | 0.20                         |                      | 0.00                         |                      | 0.00                         |                      | 0.00                         |                      |       |
| $I_{(003)}/I_{(005)}$              | 2.46                         |                      | 1.71                         |                      | 3.11                         |                      | 2.61                         |                      |       |
| $\Sigma I_{\text{odd}}/ I_{(003)}$ | 2.47                         |                      | 1.84                         |                      | 3.33                         |                      | 3.04                         |                      |       |

| Crt. no.                           | Sample 1872 OF               |                      | Sample 1481 CI               |                      | Sample 1452                  |                      | Sample 1562 MB               |                      | (hkl) |
|------------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|-------|
|                                    | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ | $d_{\text{meas.}}(\text{Å})$ | $I_{(00\ell)}^{(1)}$ |       |
| 1                                  | 13.9938                      | 6.81                 | 14.1114                      | 13.22                | 13.9981                      | 25.39                | 14.0928                      | 18.20                | (001) |
| 2                                  | 7.0822                       | 18.95                | 7.0833                       | 36.76                | 7.0477                       | 57.62                | 7.0828                       | 41.90                | (002) |
| 3                                  | 4.7343                       | 11.57                | 4.7413                       | 24.71                | 4.7165                       | 51.87                | 4.7310                       | 49.18                | (003) |
| 4                                  | 3.5667                       | 14.18                | 3.5613                       | 29.33                | 3.5454                       | 57.38                | 3.5560                       | 58.91                | (004) |
| 5                                  | 2.8467                       | 6.70                 | 2.8422                       | 14.17                | 2.8415                       | 15.91                | 2.8483                       | 17.29                | (005) |
| $x^{(2)}$                          | 1.918                        |                      | 1.512                        |                      | 1.903                        |                      | 1.577                        |                      |       |
| $I_{(002)}/I_{(004)}$              | 1.34                         |                      | 1.25                         |                      | 1.00                         |                      | 0.71                         |                      |       |
| $(\text{Fe}^{2+})^{\text{VI} (3)}$ | 0.65                         |                      | 0.50                         |                      | 0.00                         |                      | 0.00                         |                      |       |
| $I_{(003)}/I_{(005)}$              | 1.73                         |                      | 1.74                         |                      | 3.26                         |                      | 2.84                         |                      |       |
| $\Sigma I_{\text{odd}}/ I_{(003)}$ | 2.86                         |                      | 2.67                         |                      | 2.22                         |                      | 2.05                         |                      |       |

\* Monochromatized Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54056 \text{ Å}$ .

(1) - intensity of basal reflection in counts per second.

(2) - calculated using the relation given by Brindley (1961):  $d(001) = 14.55 - 0.29 x$ .

(3) - as estimated by using the graph given by Weiss (1991).

En utilisant les indices de Petruck (1964) l'estimation du chimisme est encore plus complète. Selon cet auteur, le rapport des intensités de raies (003)/(005) mesure le degré d'asymétrie des deux couches octaédriques de la structure, c'est à dire la différence entre le nombre de cations lourds (Fe, Mn, Cr) de la couche octaédrique du feuillet mica et celui des cations lourds de la couche brucitique. Les données du tableau 53 montrent sans équivoque que, pour des rapports  $I_{(003)}/I_{(005)}$  compris entre 1,17 et 3,26, le nombre d'atomes de fer et manganèse des feuillets mica est toujours supérieur à celui des atomes Fe et Mn des couches brucitiques. Quant au nombre total des cations lourds, celui-ci est donné en utilisant le rapport  $(I_{002} + I_{004})/I_{003}$ , les deux valeurs enregistrant une corrélation positive, déterminée graphiquement par Petruck (1964). Les valeurs des sommes Fe + Mn déterminées sur base diffractométrique, en utilisant les diagrammes de Petruck (1964), vont, pour des valeurs  $(I_{002} + I_{004})/I_{003}$  comprises entre 1,84 et 4,31, de 0 à environ 2 a.p.f.u., en bon accord avec les estimations antérieures. On est donc en présence de chlorites assez pauvres en fer et manganèse, appartenant, selon les estimations préliminaires, à la série des chlorites non-oxydées.

L'étude microscopique montre que toutes les chlorites de nos échantillons sont tardives et proviennent de l'altération des associations primaires (spinelle - clinohumite). En roche, elles se présentent en petites plages xénomorphes et englobent parfois des grains arrondis de spinelle (à Pietroasa et Baita Bihor), aux dépens desquels elle semble se former. Le minéral est généralement peu pléochroïque, de vert pâle (selon  $n_p$ ) à vert jaunâtre (selon  $n_m$  et  $n_g$ ). Les teintes de polarisation, basses, sont parfois anormales et le signe optique est habituellement positif, ce qui indique la présence dominante des chlorites de type clinochlore. L'apparition à certains endroits de cristaux à pléochroïsme plus accentué et dont le signe optique est négatif indique la présence concomitante des chlorites oxydées de type chamosite.

On a reporté dans le tableau 54 l'ensemble des données de microanalyse chimique obtenues sur des chlorites associées aux borates de Pietroasa, Baita Bihor, Masca-Baisoara et Ocna de Fier. Notons que les quantités d'eau indiquées dans le tableau ont été calculées de telle manière qu'on satisfasse la stoechiométrie après compensation des charges par répartition du fer dans les sites di- et trivalents. Les formules chimico-structurales des échantillons ont été calculées sur une base de 20 cations et 36 (O,OH,F) par maille, selon les recommandations de Bailey (1988). La comparaison avec les exemples retenus par Foster (1962) met en évidence, à cause de l'assez large variabilité de chimisme, la présence de plusieurs espèces minérales telles qu'elles ont été définies par Hey (1954).

**Table 54. Microprobe analyses of selected chlorite samples found in association with magnesian borates**

|  | 787    | 2207   | 2209   | 2210   | 1795   | 1832   | 2218   |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Location<sup>(1)</sup></b>                    | P      | P      | P      | P      | BB     | MB     | OF     |
| <b>N<sup>(2)</sup></b>                           | 4      | 5      | 3      | 4      | 3      | 3      | 4      |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>                           | 33.699 | 35.466 | 29.205 | 31.809 | 28.91  | 31.541 | 34.651 |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>                           | 0.025  | 0.042  | 0.016  | 0.104  | 0.028  | 0.045  | 0.042  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>               | 11.872 | 13.022 | 15.684 | 13.588 | 22.711 | 15.163 | 13.022 |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(3)</sup></b> | 1.105  | 0.000  | 4.527  | 0.000  | 0.000  | 4.643  | 0.000  |
| <b>FeO<sup>(3)</sup></b>                         | 0.203  | 2.835  | 0.017  | 1.683  | 0.159  | 1.191  | 2.835  |
| <b>MnO</b>                                       | 0.015  | 0.046  | 0.119  | 0.017  | 0.000  | 0.043  | 0.046  |
| <b>MgO</b>                                       | 36.248 | 34.736 | 32.942 | 33.171 | 32.373 | 34.619 | 34.736 |
| <b>CaO</b>                                       | 0.059  | 0.008  | 0.070  | 0.102  | 0.095  | 0.058  | 0.008  |
| <b>H<sub>2</sub>O<sup>(4)</sup></b>              | 12.849 | 12.738 | 12.727 | 12.753 | 12.623 | 12.669 | 12.757 |
| <b>F</b>   | 0.100  | 0.036  | 0.000  | 0.155  | 0.520  | 0.009  | 0.036  |
| <b>O = F</b>                                     | -0.042 | -0.015 | 0.000  | -0.065 | -0.219 | -0.004 | -0.015 |
| <b>Total</b>                                     | 96.133 | 98.914 | 95.307 | 93.317 | 97.200 | 99.977 | 98.118 |

**Number of ions on the basis of 20 cations and 36 (O,OH,F)**

|                                     |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Si<sup>4+</sup></b>              | 6.555  | 6.752  | 5.817  | 6.434  | 5.549  | 5.971  | 6.649  |
| <b><sup>IV</sup>Al<sup>3+</sup></b> | 1.445  | 1.248  | 2.183  | 1.566  | 2.451  | 2.029  | 1.351  |
| <b>T site</b>                       | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      | 8      |
| <b><sup>VI</sup>Al<sup>3+</sup></b> | 1.276  | 1.674  | 1.499  | 1.673  | 2.687  | 1.354  | 1.594  |
| <b>Ti<sup>4+</sup></b>              | 0.004  | 0.006  | 0.002  | 0.016  | 0.004  | 0.007  | 0.006  |
| <b>Fe<sup>3+</sup></b>              | 0.161  | 0.000  | 0.680  | 0.000  | 0.000  | 0.661  | 0.000  |
| <b>Fe<sup>2+</sup></b>              | 0.034  | 0.451  | 0.002  | 0.285  | 0.026  | 0.189  | 0.455  |
| <b>Mn<sup>2+</sup></b>              | 0.002  | 0.007  | 0.020  | 0.003  | 0.000  | 0.007  | 0.007  |
| <b>Mg<sup>2+</sup></b>              | 10.511 | 9.860  | 9.782  | 10.001 | 9.263  | 9.770  | 9.936  |
| <b>Ca<sup>2+</sup></b>              | 0.012  | 0.002  | 0.015  | 0.022  | 0.020  | 0.012  | 0.002  |
| <b>O site</b>                       | 12     | 12     | 12     | 12     | 12     | 12     | 12     |
| <b>OH</b>                           | 15.938 | 15.978 | 16.000 | 15.901 | 15.684 | 15.995 | 15.978 |
| <b>F</b>                            | 0.062  | 0.022  | 0.000  | 0.099  | 0.316  | 0.005  | 0.022  |
| <b>O</b>                            | 20.000 | 20.219 | 20.000 | 20.070 | 20.122 | 20.000 | 20.128 |

**Chemical parameters for 18 (O,OH,F)**

|                                       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Si</b>                             | 3.277 | 3.376 | 2.909 | 3.217 | 2.775 | 2.986 | 3.325 |
| <b>x<sup>(5)</sup></b>                | 0.39  | 0.90  | 1.36  | 0.57  | 0.05  | 1.70  | 0.91  |
| <b>R<sup>(6)</sup></b>                | 0.018 | 0.044 | 0.065 | 0.028 | 0.003 | 0.087 | 0.044 |
| <b>Al<sup>IV</sup></b>                | 0.723 | 0.624 | 1.091 | 0.783 | 1.225 | 1.014 | 0.675 |
| <b>Σ <sup>VI</sup>Me<sup>2+</sup></b> | 5.280 | 5.160 | 4.910 | 5.156 | 4.655 | 4.989 | 5.200 |

(1) - P = Pietroasa; BB = Baita Bihor; MB = Masca-Baisoara; OF = Ocna de Fier.

(2) - number of point analyses.

(3) - as deduced from FeO<sub>T</sub>, after the adjustment of the ferric/ferrous ratios in order to fulfil the charge balance.

(4) - as calculated for stoichiometry.

(5) -  $x = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ .

Le calcul des paramètres  $x = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  (a.p.f.u.) et  $R = (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg})$  permet d'établir que les chlorites analysées peuvent être encadrées, pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0,05 et 0,91 et des valeurs de  $R$  toujours inférieures à 0,2, dans les champs de la talc-chlorite (1795 Baita Bihor), de la pennine (787, 2207 et 2210 Pietroasa) et du clinochlore (2218 Ocna de Fier) dans le diagramme de Hey (1954). Notons également que les échantillons 2209 de Pietroasa et 1832 de Masca-Baisoara, dont les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dépassent 4%, sont, selon la même classification, des chlorites oxydées, localisées dans le champ de la chamosite. Compte tenu de l'équivalence pennine - clinochlore décrétée par les classifications plus récentes et de la disparition de la talc-chlorite de la nomenclature minéralogique (Bayliss, 1975; Weiss, 1991; Fleischer et Mandarino, 1995), on peut dire que les chlorites qui accompagnent les borates des occurrences analysées sont des clinochlores plus ou moins oxydés. En utilisant une classification plus récente, à savoir celle de Weiss (1991) on peut constater que, quoi qu'il en soit, le calcul du nombre d'atomes sur la base de 18 (O,OH,F) dans la maille conduit à des résultats compris dans l'intervalle des valeurs connues pour le clinochlore. En effet, selon cette classification toutes les chlorites dont les analyses sont données dans le tableau 54 font partie du groupe des chlorites avec des cations  $\text{R}^{2+}$  dominants, appartiennent à la série clinochlore-chamosite et peuvent être définies comme des clinochlores *sensu stricto*. La conclusion qu'on peut tirer de tout cela est que les chlorites des skarns à borates de Roumanie, en dépit de la variabilité des teneurs et de l'état d'oxydation du fer, gardent un caractère assez magnésien et non oxydé pour être uniformément traitées comme des clinochlores.

#### 5.4. Les sulfures

Peu importante par le nombre des minéraux (à peine une dizaine), la paragenèse sulfurée des aires minéralisées à bore l'est quelquefois (et surtout dans certaines aires du dépôt de Cacova Ierii) par son volume. Dans l'ordre probable de leur cristallisation, les espèces suivantes ont été déterminées: mispickel, pyrrhotite, blende, chalcopyrite, pyrite, marcassite, galène, covelline. Cette succession n'est pas absolue, car on est en présence de gisements "télescopés", où des espèces précipitées à des températures très différentes peuvent se superposer. Compte tenu de l'évidence des relations de superposition existants entre les paragenèses à borates et celles à sulfures et du fait que les sulfures rencontrés sont des espèces communes, on insistera, dans les paragraphes qui suivent, sur une description purement chalcographique de ce groupe de minéraux.

#### 5.4.1. Le mispickel

Dans le cortège de sulfures qui accompagnent les dépôts de ludwigite, le mispickel est incontestablement le premier minéral déposé. Plus ou moins abondant, il est parfois maclé et présente souvent les formes losangiques qui lui sont propres; ainsi le rencontre-t-on, en tant que résidu de remplacement, en petites inclusions arrondies dans la pyrite et la chalcopryrite. A Ocna de Fier, Cacova Ierii et Masca-Baisoara on l'observe rarement sous forme d'amas cristallins millimétriques, dispersés, avec la pyrite, dans la ludwigite. Les cristaux, rarement automorphes, sont très fracturés et corrodés par la pyrrhotite.

#### 5.4.2. La pyrrhotite

La pyrrhotite, particulièrement abondante à Cacova Ierii, est associée habituellement à de la pyrite et parfois à de la chalcopryrite. En règle générale, la pyrrhotite associée à de la pyrite présente des signes de cataclase et se développe en larges plages jouxtant les cristaux de magnétite ou de ludwigite ou en fines mosaïques associées à des petits cristaux de pyrite ou de mispickel. Rarement, elle apparaît en inclusions dans la sphalérite ou la magnétite. Des échantillons provenant de Cacova Ierii montrent le passage indéniable de pyrrhotite à des plages de pyrite, conservant le fantôme de la pyrrhotite remplacée. La marcassite peut aussi se présenter en fines lamelles dans la pyrrhotite. Quant à l'association avec la chalcopryrite, les affinités des deux sulfures sont souvent étroites: à Cacova Ierii et Baita Bihor on a rencontré des inclusions de pyrrhotite dans des plages de chalcopryrite. Notons enfin que, dans des échantillons provenant d'Ocna de Fier, la pyrrhotite est souvent remplacée par un mélange de marcassite, de pyrite et de magnétite. La transformation de la pyrrhotite en ces produits de décomposition a dû se produire sous l'influence de solutions de basse température, les mêmes qui auraient altéré la ludwigite en szaïbelyite + magnétite.

#### 5.4.3. La pyrite

La pyrite, rencontrée dans toutes les occurrences analysées, est le sulfure le plus abondant. Presque toujours très automorphe, elle a certainement cristallisé à différents moments.

La pyrite I, très précoce, constitue la première et principale manifestation sulfurée que l'on retrouve dans les zones à ludwigite de Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier. Elle se présente en petites veinules ou amas dans les masses de ludwigite, dont elle est postérieure, car elle la corrode. Observée au microscope, la pyrite I, particulièrement abondante à Cacova Ierii, apparaît en plages allant jusqu'à 1 cm<sup>2</sup> d'extension, souvent automorphes. Une matrice intergranulaire de marcassite est quelquefois remarquable. Cette génération de pyrite renferme quelquefois d'autres

sulfures en inclusions: marcassite, mispickel et surtout pyrrhotite. Les plages à extension plus large sont presque toujours craquelées et fracturées, et, comme la magnétite, font quelquefois l'objet d'un remplacement évident par la pyrrhotite. Parfois, et surtout à Cacova Ierii, la pyrite I se présente sous forme de cristaux de taille moyenne, insérés entre les cristaux de magnétite ou de ludwigite, en petits filonnets constituant de fines mosaïques de pyrrhotite - pyrite ou en inclusions dans la magnétite. Une analyse à la microsonde électronique d'un cristal de pyrite I provenant de cette dernière occurrence (moyenne de trois déterminations ponctuelles) donne, comme poids élémentaires: Fe = 46,331 %; Mn = 0,024 %; Mg = 0,077 % et S = 53,568 %. Elle mène à une formule chimico-structurale très proche de la formule idéale, à savoir  $\text{Fe}_{0,993}\text{Mn}_{0,001}\text{Mg}_{0,004}\text{S}_2$ . A Baita Bihor, elle est associée aux autres sulfures: chalcopyrite, galène, blende, qui forment des veines tardives recoupant quelquefois les skarns à borates.

Une deuxième génération est tardive, plus abondante et plus dispersée que la pyrite I. On l'observe sous forme de petits cubes millimétriques ou inframillimétriques, rarement groupés en amas et plus généralement dispersés dans la masse boro-carbonatique. Cette même génération est tardive par rapport à la pyrrhotite. Elle peut aussi être bréchifiée en petits fragments, plus ou moins associés à la marcassite.

#### 5.4.4. La blende

Assez rare dans les associations à borates, la blende se rencontre surtout en amas de cristaux millimétriques présentant de nombreuses inclusions de chalcopyrite et quelquefois de pyrrhotite, comme reliques probables d'un remplacement extensif ou comme témoin de syncrystallisation (à Ocna de Fier, Baita Bihor et de façon rare à Cacova Ierii). On peut exceptionnellement la trouver isolée, en masses polycristallines xénomorphes. Elle est presque toujours associée à la chalcopyrite. Les deux minéraux sont à peu près contemporains: la blende, même rare dans l'ensemble, se présente tantôt en veinules de remplacement de la chalcopyrite, tantôt en inclusions d'exsolution dans celle-ci.

#### 5.4.5. La chalcopyrite

Assez répandue dans les skarns à borates des cinq occurrences étudiées, la chalcopyrite se rencontre soit en plages xénomorphes inframillimétriques, soit en inclusions d'une dizaine de microns dans la blende. Dans sa forme massive, rencontrée surtout à Baita Bihor et Ocna de Fier, elle est localement altérée en covelline. Bien que fréquente dans certains endroits de l'association à

borates de Pietroasa (Dealul Gruiului) la chalcopryrite y est réduite à des petits grains quelquefois accolés à des cristaux de pyrite. Elle peut être également exprimée en association avec la blende.

#### 5.4.6. La marcassite

La marcassite est particulièrement abondante dans les échantillons riches en pyrite et pyrrhotite provenant de Cacova Ierii et Ocna de Fier. Comme dernière phase de dépôt parmi les sulfures de fer, elle se caractérise par une tendance très nette à l'automorphisme, si on peut considérer comme automorphes les lamelles visibles dans la pyrrhotite ou enrobant la pyrite. Ainsi qu'on l'a déjà mentionné, la pyrrhotite de Cacova Ierii est souvent associée à une marcassite de transformation, en fins et nombreux granules répartis selon des alignements parallèles qui soulignent sans aucun doute les clivages du monosulfure.

#### 5.4.7. La galène

La galène est, tout comme la blende et la chalcopryrite, assez rare dans les zones à borates. Mis à part quelques échantillons provenant d'Ocna de Fier, ce sulfure n'est représenté qu'avec parcimonie dans des associations "téléscopées" dans les zones à borates, à côté de blende, pyrite et chalcopryrite. Elle succède très régulièrement aux espèces décrites précédemment. Généralement, la galène apparaît en plages au sein des masses des autres sulfures. Elle peut être ainsi rencontrée dans certaines zones des marbres à kotoïte de Baita Bihor, où elle s'associe à la chalcopryrite et à la blende.

#### 5.4.8. La covelline

La covelline est secondaire et traduit un début de désagrégation (oxydation) de la chalcopryrite. Extrêmement rare dans les associations à borates, elle a été rencontrée à Baita Bihor, où ce minéral forme parfois un fin liséré en bordure des plages de chalcopryrite, dans les minéralisations de sulfures superposées aux corps de skarn magnésien de Baia Rosie et Antoniu.

### 5.5. Les halogénures

#### 5.5.1. La fluorine

Identifiée depuis longtemps dans les skarns magnésiens de Baita Bihor (Cioflica *et al.*, 1974), la fluorine montre une présence constante dans les échantillons contenant de la fluoborite ou de la norbergite. Le minéral, facile à distinguer en lames minces, où il s'individualise par son relief négatif sur un fond isotrope, peut être facilement identifié macroscopiquement à cause de sa

fluorescence puissante en ultraviolet. Les teintes de fluorescence, visibles tant en ondes courtes ( $\lambda = 256 \text{ nm}$ ) qu'en ondes longues ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) sont bleues - violacées.

L'analyse à la microsonde électronique de deux échantillons provenant du corps Baia Rosie (2139 et 2226) a donné, comme moyenne de 5 et 4 analyses ponctuelles respectivement, les compositions suivantes: Ca = 51,205 %; Fe<sup>2+</sup> = 0,061%; Mn = 0,065 %; Mg = 0,002 % et F = 48,667 % et Ca = 50,931 %; Fe<sup>2+</sup> = 0,317 %; F = 48,752 %. Les formules chimico-structurales qu'on peut déduire en rapportant le nombre des ions sur une base de 2 atomes de fluor sont:

Ca<sub>0,997</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0,001</sub>Mn<sub>0,001</sub>F<sub>2</sub> et Ca<sub>0,991</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0,004</sub>F<sub>2</sub> respectivement. L'analyse chimique met donc en évidence un léger déficit cationique par rapport à la stoechiométrie, qui suppose des rapports Me<sup>2+</sup>/F de 1:2. Ce déficit peut s'expliquer, au moins en partie, par l'absence dans nos analyses des déterminations de Y<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup>, éléments répandus dans les fluorines naturelles. En effet, la plupart des fluorines analysées par Palache *et al.* (1951) renferment des terres rares: jusqu'à 17,39 % de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 16,45 % de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été rapportés par ces auteurs. Les fluorines analysées par nous renferment sans doute une certaine quantité de terres rares, dans la mesure où ces dernières fonctionnent comme principal activateur de la fluorescence (Huber-Schausberger et Schroll, 1967). La nature exacte de ces substituants de Ca est difficile à préciser; selon Huber-Schausberger et Schroll (1967) les teintes violettes de fluorescence indiquent que les terres rares cériques (en principe Ce<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup>) dominant par rapport aux terres yttriques (Y<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>). Par ailleurs, une étude qualitative à la microsonde électronique avec système en dispersion d'énergie montre qu'il y a vraisemblablement une substitution cationique de Ca par Ce. Notons que, même si elle est légèrement déficiente en Ca<sup>2+</sup>, la composition de la fluorine de Baita Bihor n'en est pas moins voisine de la composition stoechiométrique (51,33 % Ca pour 48,67 % F selon Palache *et al.*, 1951). En ce qui concerne les autres cations, on note que les deux analyses indiquent un pourcentage assez élevé en Fe, le plus représenté des cations "lourds".

## CHAPITRE 6. ÉVOLUTION DES PARAGENESES MINERALES

*La nature aime se cacher tandis que la raison humaine aime la découvrir.*

Héraclite d'Ephèse.

L'examen des associations et des relations entre les espèces minérales, du chimisme des diverses phases et des aspects liés à la structure et à la texture des skarns à borates montre qu'il existe dans les occurrences étudiées une succession de paragenèses qui se superposent et se complètent, en donnant l'aspect actuel des roches étudiées. On peut donc avancer des interprétations concernant la succession de cristallisation, qui est vraisemblablement la même dans toutes les occurrences de ce type.

Suivant la position dans les différents gisements, cinq types d'associations, correspondant à des paragenèses bien différentes, peuvent être distinguées.

### 6.1. Paragenèses thermométamorphiques

Elles constituent l'essentiel de l'association minérale de Pietroasa (Dealul Gruiului) et sont assez bien représentées dans les autres occurrences étudiées. Ce sont des paragenèses qui se superposent directement sur les associations à dominance carbonatique qui ont constitué le protolithe. On doit considérer qu'une bonne partie des carbonates des associations à borates représentent en fait des produits des réactions thermométamorphiques. On a parlé plus haut (chapitre 5) de la dédolomitisation thermique des dolomies initiales et du rééquilibrage calcite - dolomite ou dolomite - magnésite qui accompagnent ce processus. Pour les systèmes exempts d'impuretés et qui sont soumis à des températures inférieures à celles qui gouvernent la décomposition thermique de la dolomite, avec la formation de brucite ou de périclase, des paragenèses calcite - dolomite ± magnésite doivent être considérées comme issues de ce stade d'évolution.

La présence du périclase est aussi attribuable à cette phase d'évolution. Dans les zones "chaudes" des auréoles de contact de Pietroasa et Baita Bihor, ce minéral, maintenant complètement remplacé par des agrégats de brucite de type "onion skin", a constitué, selon toutes les apparences, le produit d'une dédolomitisation thermique en conditions anhydres, selon la réaction:



Cette réaction, étudiée expérimentalement par un assez grand nombre d'auteurs, se produit à des températures comprises entre 610 et 640°C pour des pressions allant de 1 à 2 kilobars (Harker et Tuttle, 1955; Metz, 1968).

Notons qu'en présence d'eau, la décomposition thermique de la dolomite peut mener, selon Turner (1965) ou Kerrick (1970) à la formation directe de brucite. Celle-ci sera liée au fonctionnement de la réaction:



Cette réaction explique la présence de la brucite I dans les paragenèses purement thermométamorphiques qu'on a identifiées.

La présence d'impuretés et en particulier de la silice dans le système initial change les données du problème. Marincea (1993) mentionnait qu'à Pietroasa la présence dans les dolomies anisiennes d'aloclastes d'illite, chlorite, séricite, hydrobiotite, microcline, plagioclase, quartz, mène à la formation de minéraux comme la forstérite, le spinelle, la phlogopite, comme produits du thermométamorphisme isochimique. Une paragenèse de haute température dans un système carbonaté contenant des impuretés doit être imaginée dans les cinq occurrences analysées. Un des points fondamentaux qui ressort de l'examen de ce type de paragenèse est l'omniprésence de l'association forstérite + spinelle. Le spinelle est soit un spinelle *sensu stricto* dans les skarns à déficit ferreux, soit de la magnétite I dans les skarns ferrifères. Cette association, révélatrice de hautes températures, semble généralement héritée d'une phase qui précède la métasomatose du bore et est, selon toutes les apparences, une association de type thermométamorphe, au moins à Pietroasa (Dealul Gruifului) et à Baita Bihor. Il faut mentionner que, dans les autres occurrences étudiées, la nature exacte de cette association (thermométamorphe ou métasomatique) est difficile à reconnaître dans le cas où la roche porte les traces d'une métasomatose de haute température.

## 6.2. Paragenèses d'origine métasomatique

Ce type de paragenèses se développe partout comme suite normale des associations décrites précédemment. Il se développe durant une phase qui est avant tout caractérisée par une introduction massive de fer puis de bore et subordonné de silicium dans le système. L'influence hydrothermale est assez faible et, de ce fait, les concentrations d'oxydes de fer (magnétite) et de borates anhydres (surtout de ludwigite) gardent un caractère local. On a parlé plus haut (chapitre 5.2.1) de la cristallisation de la magnétite I. Toutefois les relations entre la ludwigite et la magnétite sont complexes et, dans bien des cas, ces minéraux syncristallisent en partie. L'association caractéristique

dans les skarns à borates normalement saturés en fer est donc ludwigite + magnétite II. De même, une association minérale courante dans les zones où la métasomatose du bore a été active comporte suanite ± kotoïte, correspondant à des paragenèses à déficit ferreux. La néoformation de minéraux magnésiens (borates, silicates) aux dépens de la dolomite mène à la cristallisation synchrone de la calcite (II), qui renferme l'excès de calcium. Les paragenèses à borates anhydres sont généralement associées à des humites, ce qui pose le problème d'une métasomatose couplée du fluor et du bore.

Ce type de métasomatose est souvent unique et le front est net (cas des zones externes des colonnes métasomatiques à Baita Bihor, des veines à clinohumite de Pietroasa, Masca-Baisoara et Cacova Ierii ou des veines ou des lentilles à ludwigite des toutes les occurrences étudiées). Dubru (1986), en analysant la situation de Costabonne, appelait ce type de métasomatose "altération des zones primaires" en remarquant que ces minéraux précipitent soit en veines, soit le long de la séparation marbre dolomitique - associations métasomatiques. En fait, comme le remarquait également Dubru (1986) les minéralisations en bore ont, en cela, un comportement semblable à celui des minéralisations hydrothermales (oxydes et sulfures) classiquement décrites dans la littérature le long de la "marbre line" (Burt, 1972). Elles constituent le résultat de l'action d'un fluide riche en minéralisateurs (B, F) qui réagit avec le marbre dolomitique, les cornéennes magnésiennes, mais également avec les skarns préexistants.

Les paragenèses à borates sont généralement superposées aux autres types de paragenèses (thermométamorphiques ou métasomatiques de haute température). Elles contiennent essentiellement des borates anhydres (ludwigite, kotoïte, suanite) et localement (à Baita Bihor) de la fluoborite. On peut établir la séquence de formation des différents borates, car ils ne sont pas tous contemporains. Certains résultent du remaniement des paragenèses primaires en réponse au changement des conditions physico-chimiques. Ainsi, on observe des textures qui suggèrent que la suanite remplace la ludwigite (à Cacova Ierii) ou se forme directement à partir de la dolomite (à Baita Bihor et Pietroasa). Ainsi que Pertsev (1971) ou Aleksandrov (1982) l'ont observé, les humites accompagnent toujours les borates de ce type, fixant, selon toutes les apparences, l'excès du fluor du système. Elles sont souvent en pseudomorphose sur la forstérite. De plus, d'après les textures observées, la formation de la forstérite est toujours antérieure à la cristallisation des humites. La succession inverse, remarquée par exemple par Trommsdorff et Connolly (1996) dans l'aire de thermométamorphisme de Bregaglia (Suisse) n'a jamais été observée. Les différentes étapes sont donc, à l'échelle des échantillons contenant des humites: une association spinelle - calcite - forstérite, puis la transformation massive de la forstérite en clinohumite ou chondrodite. La position

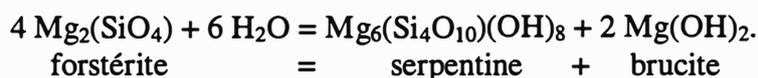
en succession de la norbergite, qui semble également être postérieure à la forstérite, n'est pas étayée par des relations réciproques.

Durant tous ces processus le rôle des volatiles en général et de l'eau et du fluor en particulier est singulièrement important. En même temps que certains minéraux primaires, comme la forstérite, subissent un début d'hydrolyse, le fluor est fixé localement dans le réseau de la fluoborite et remplace une partie des ions OH dans les humites.

Vers la fin de cette phase d'évolution, la fugacité d'oxygène augmente significativement. Pour les milieux plus oxydés, la maghémite ou l'hématite remplacent la magnétite I ou II. On a signalé dans le chapitre 5 l'existence de la magnétite bordée ou en inclusions dans la maghémite ou même dans l'hématite. Ce type d'assemblage est plutôt rare, prouvant la persistance des conditions d'Eh assez réductrices.

### 6.3. Paragenèses hydrothermales de stade alcalin

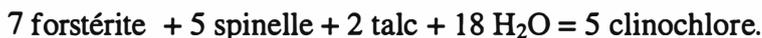
Assez fréquentes, elles se développent partout aux dépens des précédentes. Les assemblages primaires à forstérite, spinelle, humites et borates anhydres sont déstabilisés, lors de ce premier stade d'évolution rétromorphique, à la faveur des phases hydroxylées. Rapportées à l'échelle des skarns à borates, ce type de paragenèses se manifeste comme résultats de deux principaux processus: la saïbelytisation et la serpentinitisation. En fait, toute l'association primaire silicatée de haute température, et notamment la forstérite, est altérée par le fonctionnement dans le sens rétrograde de la réaction:



Notons que, généralement, les minéraux serpentineux soulignent de façon régulière les limites de grains d'olivine ou humite; ils sont souvent accompagnés de cristaux de brucite (quelquefois lessivée ultérieurement) ou de magnétite.

La formation abondante de brucite (la brucite III décrite dans le chapitre 5.2.5) constitue donc une caractéristique supplémentaire de ce stade évolutif. De même que la brucite II, en pseudomorphose sur le périclase, la brucite III est un produit d'hydratation *in situ*. Leur apparition dans les zones minéralisées en bore est évidemment contemporaine des associations à brucite II et III observées dans l'encaissant du marbre à brucite.

La formation de chlorite aux dépens des associations spinelle - humites ou spinelle - forstérite est beaucoup plus rare et est restreinte aux zones à excédent alumineux (Pietroasa). La réaction correspondante peut se symboliser, selon Segnit (1963), par l'équation:



La métastabilité de l'association talc + spinelle aux pressions élevées de vapeurs d'eau (Fawcett et Yoder, 1966) augmente la vitesse de déroulement de cette réaction. Notons pourtant que la chloritisation n'est développée que de manière très irrégulière dans la masse des skarns.

Ainsi qu'on l'a déjà dit, ce même stade de rétro-morphose est caractérisé par l'instabilité des associations de borates anhydres en présence des fluides, qui favorise l'apparition massive de la szaïbelyite. La szaïbelyitisation, à caractère extensif, affecte la totalité des borates cristallisés pendant les stades précédents. On a décrit antérieurement (4.1.5, 4.2.5, 4.3.6, 4.4.5) les diverses réactions observées en lame mince ou en microscopie électronique. La plus fréquente, la réaction de szaïbelyitisation de la ludwigite, peut être observée dans la presque totalité des échantillons contenant le premier minéral. Plus nette, l'hydratation de la suanite est quasiment installée sur les échantillons qui contiennent ce pyroborate. Au contraire, la kotoïte est assez rarement pseudomorphosée par la szaïbelyite. Enfin, l'étude au microscope électronique à balayage prouve qu'au cours de ce même stade de la szaïbelyite néoformée croît sur d'anciens cristaux de fluoborite.

Durant l'altération des minéraux antérieurs, comme la fluoborite et les humites, une certaine quantité de fluor est introduite dans le système. Celui-ci remplace une partie des ions hydroxyle dans la szaïbelyite, les serpentines ou la brucite. Le fluor ne dispose plus alors, en dehors du refuge somme toute assez limité de ces minéraux, que de fluorures. En s'associant aux fluides hautement carbonatées, le fluor résiduel mène à une acidification très accusée, qui prépare déjà le stade suivant.

#### 6.4. Paragenèses hydrothermales de stade acide

A la différence des paragenèses précédentes, qui ne sont généralement accompagnées par aucune venue sulfurée, celles-ci se remarquent par le caractère extensif du dépôt de sulfures. La phase de dépôt qui contrôle leur mise en place est donc caractérisée par une forte activité en soufre, qui peut expliquer, par exemple, l'abondance particulière de la pyrite et de la pyrrhotite à Cacova Ierii. Au cours de cette phase, les oxydes de fer cèdent la place à une gamme de sulfures comprenant, par ordre de succession: mispickel, pyrrhotite, pyrite, marcassite. L'intercalation dans cette séquence de la blende et chalcopyrite, cristallisées après la pyrrhotite, puis de la galène et de la covelline vers la fin des manifestations sulfurées est fonction de la présence dans le système de Zn,

Cu ou Pb. Les zones les moins altérées révèlent de petits amas de cristaux de pyrrhotite associée à de très fins cristaux de pyrite. A un degré supérieur de transformation, ce développement simultané de pyrrhotite (et chalcopyrite subordonnée) et de pyrite semble favorisé par une nucléation de cristaux de magnétite tardive; le début de ce phénomène se produit essentiellement aux dépens des hématites ou maghémites (dont la transformation est complète) ou éventuellement des ludwigites. Lorsque le développement de sulfures devient prépondérant, il n'est plus possible de distinguer entre les zones qui sont minéralisées ou non en bore.

Pendant cet épisode particulièrement important, caractérisé par la forte activité du soufre, d'autres phases non oxydées se forment aux dépens des paragenèses précédentes ou tendent à les rééquilibrer. Les autres minéraux de ce stade reflètent la même acidité prononcée et forment "la gangue" des venues sulfurées. Après la fixation d'une partie de cet élément dans le réseau des minéraux hydroxylés, le fluor excédentaire s'associe localement aux quantités de calcium, toujours à saturation, pour former de la fluorine.

Les venues sulfurées sont associées également à des carbonates "hydrothermaux" ce qui est visible au moins dans le cas des agrégats pyrite - calcite ou pyrite - magnésite, dans lesquels les carbonates ont un caractère nettement filonien. Enfin, le développement de sidérite ou d'ankérite filoniennes, difficile à situer dans le temps d'après les relations texturales, semble s'effectuer tardivement, de même que la cristallisation des sulfures. Des dépôts de calcite III ou de dolomite hydrothermale sont attribuables à cette même phase d'évolution.

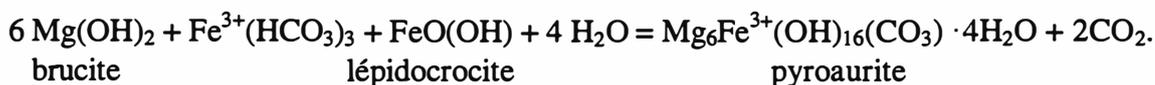
### 6.5. Paragenèses supergènes

Ces paragenèses sont surtout caractérisées par l'abondance de nouvelles phases hydroxylées, parfois hydratées, et extrêmement oxydées, produites par une altération météorique plus ou moins poussée.

Tous les borates sont déstabilisés durant cette phase d'altération météorique: en faisant référence seulement à la kotoïte, on peut dire que la corrosion de ses bordures et l'omniprésence de couronnes réactionnelles de brucite montrent qu'elle est instable dans les derniers fluides. Ce stade d'évolution se manifeste également par l'apparition de sassolite aux dépens des assemblages boratés précédents, selon les réactions observées par l'étude au microscope électronique à balayage. Autour des grains de kotoïte, ce phénomène est contemporain du développement d'écorces de brucite, ainsi qu'on l'a indiqué dans le chapitre 4.1.5. Ce stade évolutif coïncide donc avec la formation de la brucite IV. La formation de brucite V aux dépens de la szaïbelyite (*vide supra*, 5.2.5) représente le stade ultime de la déstabilisation des paragenèses à borates.

On doit donc imaginer que, durant cette phase où tant la kotoïte que la szaïbelyite sont progressivement remplacées par la brucite, l'excédent de bore se fixe dans la sassolite, extrêmement instable; celle-ci n'est pas retrouvée dans les couronnes réactionnelles formées autour des cristaux de borates, ce qui prouve sa dissolution, qui normalement modifie le pH des solutions, qui deviennent plus agressives. Les skarns extrêmement riches en szaïbelyite de Pietroasa ont donc des zones qui, texturalement, se caractérisent par une porosité secondaire nette. Ainsi, localement, les phases borées précoces sont intégralement transformées, ou ne restent qu'à l'état de reliques dans une roche poreuse à cause des lessivages de la brucite et de la sassolite.

A son tour, la brucite est fréquemment déstabilisée, surtout au contact de la ludwigite, au profit de la pyroaurite, selon la réaction:



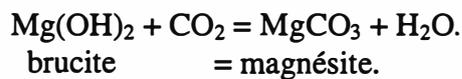
Cette réaction peut avoir joué même lorsque la ludwigite, comme fournisseur des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , n'était pas directement en contact avec la brucite, du fait d'une fugacité élevée de  $\text{CO}_2$ , couplée avec l'excédent en fer du système. En fait, la transition brucite - pyroaurite n'est pas inattendue: Gusev *et al.* (1987) ont envisagé que des actions mécaniques, dues par exemple à des contraintes d'expansion volumique peuvent favoriser l'apparition de pyroaurite au détriment de cristaux de brucite. Les relations observées en lame mince et à la microsonde électronique prouvent clairement que ce processus a été actif dans le cas d'une bonne partie des brucites analysées.

Notons également que la transition szaïbelyite + brucite + goethite = pyroaurite + sassolite dans le sens prévu par Marincea et Cristea (1995) et décrit dans le chapitre 4.5.5, ne semble pas être directe dans la mesure où elle opère en principe à des températures assez élevées, nécessaires pour "dissoudre" la szaïbelyite. Ainsi qu'on l'a dit plus haut (5.2.7) la modification structurale de haute température de  $\text{Mg}_6\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  est la sjögrenite, donc la transition doit être au moins *pro parte* imaginée dans la séquence brucite - sjögrenite - pyroaurite. Ce même stade évolutif doit donc mener à des dépôts locaux de sjögrenite, qui n'est pas présente systématiquement dans les associations étudiées. Les relations observées en lames minces et à la microsonde électronique prouvent pleinement que ce processus a été actif dans le cas d'une bonne partie des brucites analysées.

A son tour la ludwigite, qui est plus ou moins szaïbelyitisée durant le stade hydrothermal, peut être souvent observée comme auréolée d'une frange plus ou moins large de goethite + lépidocrocite; la seule explication de cette situation est que le fer issu de sa déstabilisation initiale

est bloqué d'abord sous forme de magnétite, puis remobilisé et regroupé sous forme d'oxyhydroxydes.

Peut-être faut-il rattacher à ce type de transformations la mobilité secondaire du dioxyde de carbone, menant à des carbonatations secondaires. La présence de la magnésite tardive, clairement associée à la brucite dans les produits de déstabilisation de certains borates et silicates magnésiens, permet d'envisager le jeu effectif de la réaction:



Celle-ci est évidemment favorisée par l'excédent local de dioxyde de carbone issu des réactions comme la transformation brucite - pyroaurite. La carbonatation correspond donc à un fort apport en CO<sub>2</sub>, au cours duquel la brucite, y compris celle des franges d'altération des borates, est progressivement transformée en magnésite ou en hydroxy-carbonates de magnésium et de fer.

Les paragenèses distinctes dans le temps se différencient nettement l'une de l'autre par leurs caractères minéralogiques, chimiques, texturaux et les contextes géochimiques qu'elles suggèrent. La figure 58 récapitule l'étude paragenétique, en tentant d'établir la succession chronologique de la formation des minéraux, déterminée par leur relations mutuelles.

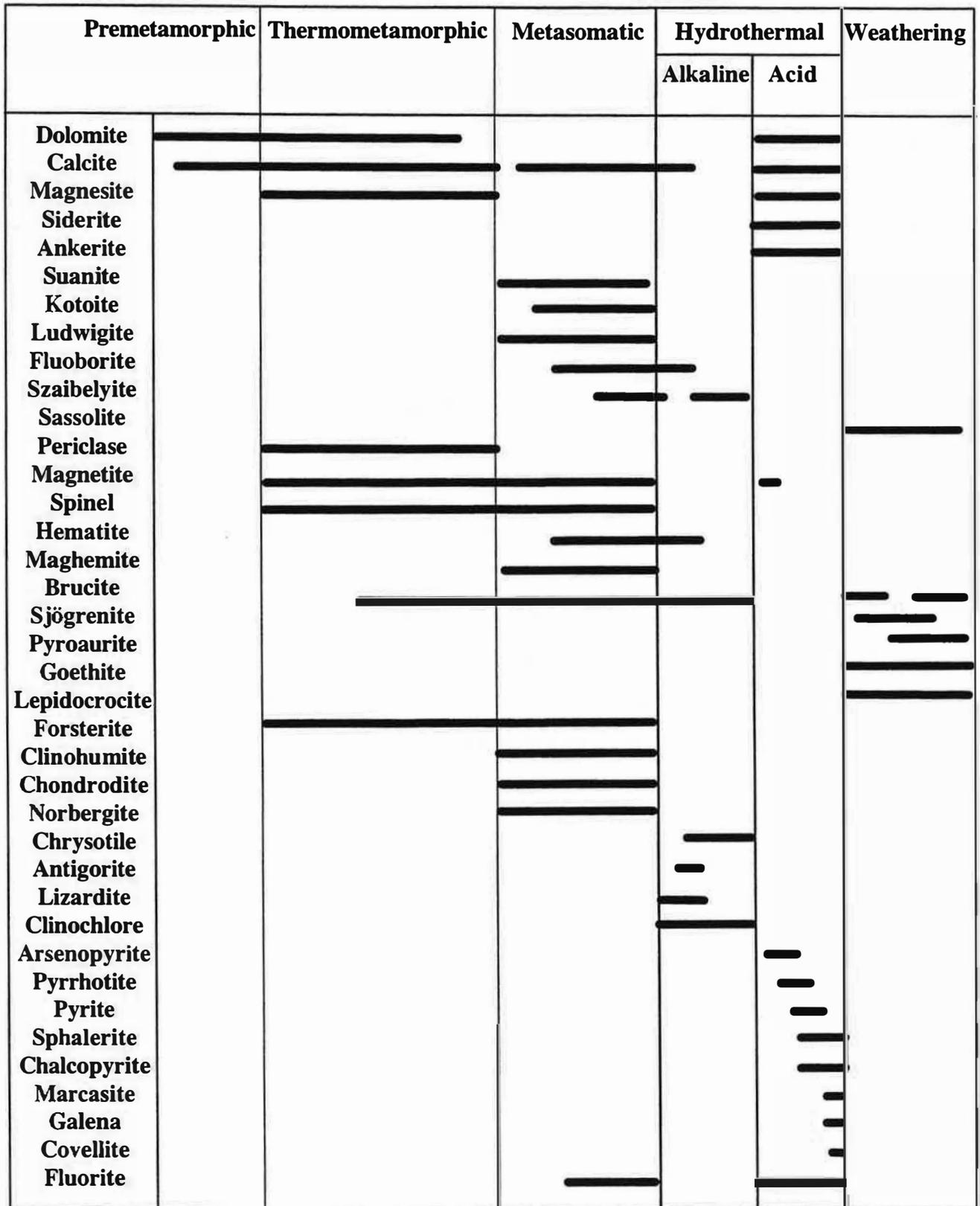


Figure 58. Schematic diagram showing the succession of crystallization of the main mineral phases in the borate-bearing skarn deposits in Romania.

## CHAPITRE 7. ESTIMATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES QUI ONT PRESIDE A LA CRISTALLISATION DES BORATES

*Si on calcule au lieu de parler, pas mal de disputes finiront plus vite.*

Gottfried Wilhelm Leibniz.

### 7.1. Les conditions physiques

#### 7.1.1. La température

Une première estimation de la température de cristallisation des borates anhydres de magnésium se révèle assez facile. On a montré dans les chapitres précédents que les borates anhydres, comme produits des réactions qui ont consommé le magnésium de la dolomite, sont toujours entourés par une couronne de calcite, qui fixe l'excès de calcium issu de la réaction. Ce qui est vraiment curieux pour ce type de calcite (désigné comme calcite II dans le chapitre 5.1.2) c'est que, dans la plupart des situations, ce minéral a la même composition chimique que la calcite I, qui la précède et est issue des réactions de dédolomitisation primaire des dolomies initiales. Une explication cohérente de ce comportement peut être tentée si on considère que, au moins à Pietroasa et Baita Bihor, où cela est évident, l'introduction dans le système des fluides contenant du bore a été synchronisée du thermométamorphisme initial. Il en résulte qu'en tentant un parallélisme entre les températures de cristallisation de la kotoïte, de la suanite et de la ludwigite d'un côté et de la calcite I et II de l'autre on reste dans une marge d'erreur honorable.

Le problème se résume ainsi à estimer les températures de cristallisation de la calcite I, en équilibre évident avec la dolomite. Cela n'est pas difficile: ainsi que l'ont montré de nombreux auteurs (Goldsmith et Newton, 1969; Hutcheon et Moore, 1973; Rice, 1977; Essene, 1983 *etc.*), il est généralement possible d'estimer la température de cristallisation de la calcite en équilibre avec la dolomite au moyen des teneurs en magnésite dans la solution solide du premier carbonate. Sur ce point, nombre d'auteurs (par exemple Essene, 1983; Dubru, 1986) ont suggéré que les analyses à la microsonde électronique peuvent être soumises à des erreurs dues aux ségrégations sub-microniques de dolomite dans les calcites examinées ou aux conditions inadéquates d'analyse. Notons que ces erreurs, si elles existent, doivent être mineures dans les cas comme le nôtre, où on observe une concordance parfaite entre les teneurs en magnésite déterminées par voie chimique et celles obtenues par voie diffractométrique.

Rice (1977) a donné une expression analytique de la température de cristallisation d'une calcite en équilibre avec la dolomite, en fonction de la teneur en  $\text{MgCO}_3$  trouvée dans la solution solide. Celle-ci peut s'exprimer comme:

$$\log X_{\text{MgCO}_3} = -1690/T \text{ (K)} + 0,795,$$

d'où on tire:

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 1690/(0,795 - \log X_{\text{MgCO}_3}) - 273.$$

Pour des teneurs en moles de magnésite allant de 0,80 à 6,30 % (tableau 40) on peut déduire des températures de cristallisation allant de 311 à 574°C, en bon accord avec les températures acceptées généralement comme caractéristiques de la cristallisation des borates anhydres (*vide infra*).

En considérant une expression analytique plus simple, proposée par Sheppard et Schwarcz (1970) comme valable dans l'intervalle de température compris entre 400 et 1075°C, soit:

$$\log X_{\text{MgCO}_3} \text{ (moles \%)} = 1,727 \cdot 10^{-3} T \text{ (}^\circ\text{C)} - 0,223,$$

on obtient la relation:

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = (0,223 + \log X_{\text{MgCO}_3}) / 1,727 \cdot 10^{-3},$$

qui permet le calcul d'une température maximale de cristallisation de 592°C. Celle-ci est en accord avec la valeur maximale rapportée ci-dessus, ce qui nous encourage à penser que la température maximum de rééquilibrage des carbonates est proche de 600°C. Notons de plus que les températures calculées en utilisant les deux méthodes doivent être considérées comme des valeurs minimales, dans la mesure où les méthodes de calcul employées ignorent les éventuelles teneurs en Fe et Mn des solutions solides. Mais, ainsi que Bickle et Powell (1977) l'ont montré, l'influence du constituant  $\text{FeCO}_3$  va dans le sens d'une augmentation de la température de 20°C pour 0,5 moles % de sidérite. Bien que plus difficile à quantifier, il semble que la présence dans la solution solide de la rhodochrosite exerce une influence dans le même sens. Compte tenu des faibles teneurs en rhodochrosite et sidérite dans les solutions solides révélées par le tableau 40, l'écart par rapport aux températures réelles doit être modique et atteindre à peine la vingtaine de degrés.

On peut donc supposer que la formation des borates anhydres est quasi-contemporaine du rééquilibrage des carbonates. En analysant la ludwigite, dont la prépondérance dans la plupart des

paragenèses boratées est évidente, on constate des différences de chimisme plus ou moins évidentes d'un échantillon à l'autre, qui s'accordent généralement avec les différences de chimisme constatées pour les carbonates. Si l'on accepte que les différences de chimisme parmi ces derniers soient dues principalement aux variations de température entre les diverses zones de l'auréole de contact, on doit faire le même raisonnement pour la ludwigite. En fait, les synthèses expérimentales ont montré la corrélation chimisme - température pour les termes de la solution solide ludwigite - vonsénite obtenus dans des conditions de saturation en magnésium. D'une importance tout particulière de ce point de vue sont les travaux de Kravchuk *et al.* (1966). En résumé, et si l'on ne tient pas compte des variations des paramètres chimiques du milieu de synthèse, ces auteurs montrent que des températures élevées favorisent les solutions solides riches en magnésium, tandis que les basses températures permettent la cristallisation de solutions solides proches du pôle vonsénite. Plus précisément, la ludwigite pure n'a été synthétisée que dans une solution faiblement alcaline dopée au borax (pH = 7 - 7,5) à 700°C, tandis que les ludwigites avec  $f = 25 \%$  et  $f = 50 \%$  ont été cristallisées à 500 et 400°C respectivement. Ces dernières valeurs de température sont concordantes avec la température estimée par Grigoriev et Nekrasov (1963) comme limite inférieure de cristallisation de la ludwigite dans les systèmes naturels: 450°C. Notons que les températures de synthèse des termes à  $f = 25 \%$  et  $f = 50 \%$  augmentent jusqu'à 650°C et 450°C respectivement dans un milieu acide (acide borique). Comme les ludwigites naturelles sont notablement plus complexes que les molécules étudiées par Kravchuk *et al.* (1966) les résultats expérimentaux doivent être utilisés avec précaution. Notons que les températures de la synthèse des termes de ferruginité équivalente à ceux rencontrés dans les occurrences roumaines vont de 500°C à 700°C, en bon accord avec les températures estimées en appliquant le géothermomètre calcite - magnésite.

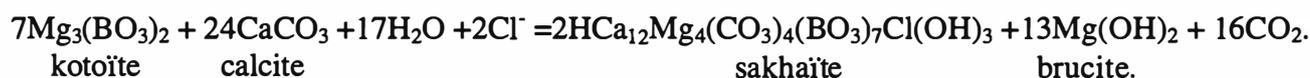
En ce qui concerne la kotoïte et la suanite, leurs températures de cristallisation sont en principe du même ordre de grandeur. Au cours des synthèses à sec, effectuées dans le système MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Toropov et Konovalov (1940), Davis et Knight (1945), Kuzel (1964) et Mutluer et Timucin (1975) ont réussi la formation d'un pyroborate de type suanite ou "magnioborite" *sensu* Nefedov (1961) à des températures élevées, dépassant 800°C. Ces auteurs ont trouvé que le composé synthétique correspondant à la suanite, dont la symétrie n'a pas été précisée, était stable à des concentrations élevées de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comprises entre 35 et 78 moles %. Notons qu'à des concentrations de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprises entre 35 et 45 moles % la suanite peut coexister avec la kotoïte, tandis qu'à des concentrations plus faibles, la kotoïte s'impose comme la seule phase stable (Mutluer et Timucin, 1975). En ce qui concerne la suanite, l'addition dans le système des composés "inertes",

tels que  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ne change pas les données du problème (Kuzel, 1963; Werding *et al.*, 1981).

La synthèse hydrothermale du pyroborate de magnésium, réussie par Berdesinski (1955) a prouvé qu'il ne faut pas considérer ce composé comme une phase de haute température. Cet auteur a obtenu le produit synthétique équivalent de la suanite à  $350^\circ\text{C}$  -  $850^\circ\text{C}$ , à des pressions faibles, correspondant seulement à la pression de vapeur d'eau. Ses expériences permettent de montrer le rôle de catalyseur des alcalis, dont la présence dans le système abaisse la température de cristallisation. Vues les expériences de Berdesinski (1955), il semble normal de penser que dans des systèmes exempts ou presque de Na et K, tels ceux correspondant aux skarns à borates de Roumanie, les températures minimales d'apparition de la suanite augmentent jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ . Notons enfin que les synthèses effectuées en présence de calcium (Nikolaichuk *et al.*, 1970) ont mené à la formation de la suanite comme phase stable entre  $540^\circ\text{C}$  et  $690^\circ\text{C}$ , à des valeurs de pH comprises entre 5,75 et 8,70. L'addition de  $\text{CO}_2$  dans le système maintien inchangée la gamme des températures de synthèse, pour des valeurs de pH comprises entre 5,85 et 6,75 (Nekrasov et Malinko, 1973). Il en résulte que les estimations d'Aleksandrov (1982) selon lesquelles la limite inférieure de stabilité de la suanite doit être située, dans les systèmes naturels, aux alentours de  $450$ - $500^\circ\text{C}$ , sont pleinement confirmées par les données de synthèse.

Dans les synthèses à sec, à partir de mélanges d'oxydes purs, la kotoïte a été obtenue dans les mêmes conditions que la suanite, mais à des concentrations inférieures de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Toropov et Konovalov, 1940; Davis et Knight, 1945; Mutluer et Timucin, 1975). Ses relations avec la suanite sont définies par une réaction de type péritectique. La fusion, congruente, a été enregistrée par Mutluer et Timucin (1975) vers  $1410^\circ\text{C}$ . Les sections binaires correspondantes des systèmes  $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Werding *et al.*, 1981) ou  $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (Kuzel, 1963) prouvent que l'addition de phases non-volatiles ne modifie pas le champ de stabilité de la kotoïte. Les températures utilisées pour toutes ces synthèses dépassent  $700^\circ\text{C}$ , mais elles ne sont pas à rechercher dans les systèmes naturels, dans la mesure où l'absence des phases fluides parmi les produits de départ réduit le rôle de la pression. Plus proches de la réalité, les synthèses hydrothermales entreprises par Barsukov et Deryugina (1960) ou Grigoriev et Nekrasov (1963; 1966), ont permis d'obtenir de la kotoïte à des températures beaucoup moins élevées, c'est-à-dire à partir de  $300^\circ\text{C}$ . Barsukov et Deryugina (1960) ont synthétisé la kotoïte en mettant en autoclave, à des températures de  $390$  -  $400^\circ\text{C}$  et des pressions de 300-400 atmosphères, des fragments de dolomite immergés dans des solutions de borax maintenues à des pH faiblement basiques (8,8 - 10,1). Plus tard, Grigoriev et Nekrasov (1963; 1966) ou Aleksandrov (1974) ont réussi la synthèse de kotoïte à des températures de  $300$  -  $500^\circ\text{C}$ , avec des

valeurs basiques de pH (9 - 9,45). Le maintien de valeurs faiblement basiques de pH conduit à la cristallisation de la kotoïte à des températures encore inférieures, à savoir 200 - 250°C (Nekrasov et Malinko, 1973). L'augmentation de la pression de la phase fluide, représentée soit par l'eau (Grigoriev et Nekrasov, 1966; Nikolaikhuk *et al.*, 1970) soit par un mélange d'eau et CO<sub>2</sub> (Aleksandrov, 1974) provoque une tendance normale à la polymérisation des groupes orthoborate et à la cristallisation de suanite, ou, dans des conditions d'excédent de l'eau, de szaïbelyite. Il en résulte que dans les systèmes naturels on peut imaginer une transformation kotoïte - suanite à des températures qui dépassent 500°C, capables d'augmenter la pression de CO<sub>2</sub> ou des autres phases fluides (Pertsev, 1971; Aleksandrov, 1974). Ceci est en excellent accord avec ce qu'on connaît de la polymérisation "thermique" des groupes orthoborate (Nikolaev, 1947). La présence du chlore dans le système provoque, à des températures dépassant 250°C, qui correspondent en principe au domaine de stabilité thermique de la kotoïte (Nekrasov et Malinko, 1973; Aleksandrov, 1974), la transformation de la kotoïte en sakhaïte, selon une réaction de type:

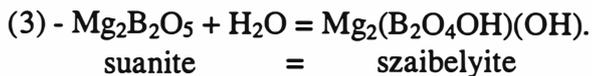


L'absence constante de la sakhaïte dans les paragenèses étudiées par nous n'est pas donc un problème lié à la température, mais au chimisme du système. Notons également que la kotoïte est une phase remarquablement facile à obtenir à des températures moyennes (350 - 400°C) par synthèse dans un système chimiquement approprié, dans la mesure où Karyakin et Tsinkina (1965) l'ont remarquée comme artefact dans les briques réfractaires utilisées dans un four pour la cuisson des verres.

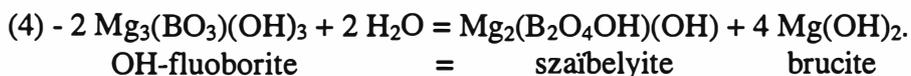
On connaît assez peu les conditions de stabilité thermique de la fluoborite. D'après les données de synthèse, ce minéral a presque le même champ de stabilité thermique que la kotoïte. Les synthèses anhydres tentées par Okazaki *et al.* (1965) puis par Flamini *et al.* (1979) en partant des composés tels que l'orthoborate et le fluorure de magnésium ont permis l'obtention de la fluoborite ("la phase  $\gamma$ " d'Okazaki *et al.*, 1965) dans des conditions de température élevée, mais toujours inférieure à 750°C, température limite pour la stabilité du minéral (Flamini *et al.*, 1979). En maintenant le même système de départ, Grigoriev et Brovkin (1969) ont réussi la synthèse de deux polytypes orthorhombiques de la fluoborite, à savoir Pmnb et Pnam, qui sont stables à de hautes températures. L'augmentation de la pression provoque une baisse significative de la température de cristallisation du minéral, située aux alentours de 300°C pour des pressions comprises entre 250 et 1500 atmosphères (Flamini *et al.*, 1979). Les synthèses hydrothermales entreprises par Tell (1972)



séquence dolomite - kotoïte - szaïbelyite, à des températures situées entre 390 et 400°C et à des valeurs de pH faiblement basiques (8,8 - 8,9).



Cette réaction, extrêmement répandue (voir paragraphe 4.3.6), donne la limite maximale de stabilité thermique de la szaïbelyite, la transformation s'opérant, sous une assez forte pression (500 atmosphères), entre 450 et 500°C (Grigoriev et Nekrasov, 1966). Les expériences de Grigoriev et Nekrasov (1960) permettent de montrer l'influence de la concentration en  $\text{H}_3\text{BO}_3$  dans les fluides sur la température d'apparition de la szaïbelyite aux dépens de la suanite. Cette limite peut ainsi descendre de 480°C à 450°C si la teneur de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en solution croît. En fait, l'acide orthoborique possède une forte solubilité dans les fluides supercritiques, et sa concentration dans une solution aqueuse de volume donné imprime la variation du potentiel en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . La limite inférieure de synthèse de la szaïbelyite obtenue par Grigoriev et Nekrasov (1966) est d'environ 250°C. Toutefois, les expériences de ces auteurs se sont déroulées en l'absence de  $\text{CO}_2$ . On peut imaginer que la présence dans le système de ce composé réduit la température de cristallisation de la szaïbelyite aux environs 300°C, en accord avec Aleksandrov (1974).

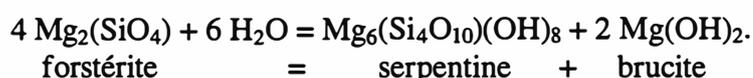


Les études expérimentales dans le système  $\text{CaO-MgO-CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  (Tell, 1972) n'ont pas permis d'évaluer, à cause des pressions élevées utilisées (2 kilobars comme pression de la phase fluide), les paramètres physiques de la transformation fluoborite - szaïbelyite. Elles ont cependant démontré l'impossibilité de former la szaïbelyite aux dépens de la fluoborite à des températures comprises entre 395 et 600°C, intervalle où la fluoborite est la seule phase boratée obtenue.

Compte tenu des conditions imposées par le déroulement normal des réactions (1) - (4), il résulte que, selon les données des expériences de laboratoire, la cristallisation de la szaïbelyite pure nécessite des températures comprises entre 160 et 500°C. Notons que les szaïbelyites dont les analyses chimiques sont présentées dans les tableaux 26 et 27 sont plus ou moins éloignées du pôle pur, surtout à cause des teneurs parfois significatives en fer. En fait, l'intervalle de stabilité thermique des szaïbelyites "ferreuses" ne diffère pas de l'intervalle évalué pour le pôle pur. On note encore que Diman et Nekrasov (1969) sont arrivés à synthétiser l'homologue ferreux de la szaïbelyite en travaillant dans le système  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . La limite supérieure de

stabilité de ce composé est de 400°C pour des valeurs de pH faiblement acides, tandis que la limite inférieure est en dessous de 300°C. En supposant qu'il y a un isomorphisme Mg - Fe<sup>2+</sup> dans le réseau de type szaïbelyite, on peut étendre leurs résultats aux szaïbelyites ferreuses. Les deux valeurs de la température s'inscrivant dans l'intervalle déjà estimé pour la cristallisation de la szaïbelyite, il résulte que l'addition de fer ne change pas les limites de stabilité thermique. Notons enfin que la topologie des équilibres dans le système CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, étudiée par Nikolaichuk *et al.* (1970) puis, en présence de CO<sub>2</sub>, par Nekrasov et Malinko (1973), prouve que la présence du calcium ne modifie pas les limites de stabilité thermique de la szaïbelyite, cristallisée entre 200 et 400°C, à des valeurs de pH comprises entre 5,6 et 9,4 et entre 6,53 et 7,82 respectivement.

On dispose également d'un autre moyen d'apprécier les températures de cristallisation de la szaïbelyite. On a parlé plus haut (4.5.4) des intercroissances épitaxiales szaïbelyite - serpentine. Ainsi que l'expérience l'a prouvé, ce type de relation texturale suppose une cristallisation simultanée des deux phases minérales. Nous préférons en conséquence penser que la szaïbelyitisation est synchrone de la serpentinisation. Cette hypothèse, qui tient compte de l'association paragenétique fréquente de deux minéraux, pourrait permettre d'apprécier par parallélisme les températures de cristallisation de l'hydroxypyroborate. En fait, la coexistence de szaïbelyite et serpentine permet sans doute la meilleure estimation des conditions de cristallisation de la szaïbelyite. Compte tenu des paragenèses primaires, on peut estimer que la plupart des serpentines qui coexistent avec la szaïbelyite représentent les produits d'une réaction de type:



Etudiée par Johannes (1968), Hemley *et al.* (1977) ou Ueno *et al.* (1991), cette réaction devrait constituer un excellent géothermomètre. La limite supérieure de cet équilibre univariant, calculée à l'aide des données thermodynamiques du pôle magnésien ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{totale}}$ ) se situerait aux alentours de 350°C (Hemley *et al.*, 1977). En fait, la déstabilisation de la forstérite dans un système naturel se produit sur un plus large intervalle de températures, dépendant des teneurs en Al et des rapports Mg/Fe dans la forstérite et les serpentines, ainsi que des valeurs de fugacité de l'oxygène et de la fraction molaire de l'eau. On peut estimer que la gamme de température estimée par Johannes (1968) ou Ueno *et al.* (1991) comme limite inférieure de la stabilité de la forstérite en fonction de la pression de vapeur d'eau (300-350°C) donne une approximation satisfaisante pour la température maximale de cristallisation de la serpentine associée à la szaïbelyite. Notons également en ce qui concerne cette température qu'elle doit se situer au-dessous de la limite inférieure de stabilité du

talc, jamais rencontré dans les paragenèses à szaïbelyite, donc à moins de 310°C si on considère des fractions molaires limitées de CO<sub>2</sub> (Johannes, 1968). Compte tenu du déficit général en silice dans les systèmes borés, la réaction serpentine + 2 quartz = talc définie par Johannes (1968) peut être bloquée, donc l'estimation ci-dessus est assez hasardeuse.

En ce qui concerne les polymorphes de serpentine syncristallisés avec de la szaïbelyite, on doit noter que les associations habituelles sont szaïbelyite - chrysotile, ou, plus rarement, szaïbelyite - lizardite (alumineuse). Elles donnent déjà une idée de la gamme de températures qui a présidée à la cristallisation de l'hydroxypyroborate. Dans le premier cas, la szaïbelyite secondaire, issue de la déstabilisation des borates anhydres préexistants, s'associe à de la chrysotile, dans des agrégats toujours caractérisés par l'absence de l'antigorite, le polymorphe de haute température du groupe des serpentines (Frost, 1975; Evans, 1977; Wicks et Whittaker, 1977). Quant à la deuxième paragenèse (szaïbelyite - lizardite), rencontrée surtout à Pietroasa (Dealul Gruiului) la situation est différente, dans la mesure où les données expérimentales (Chernosky, 1971; Caruso et Chernosky, 1979) indiquent que la lizardite, surtout celle riche en Al, est stable à des températures parfois plus élevées que l'antigorite. Ce deuxième type d'association implique la szaïbelyite "primaire", sans relations apparentes avec les autres borates, en donnant une estimation d'un maximum de température de cristallisation d'environ 400°C, coïncidant avec celui estimé pour la cristallisation directe du minéral à partir de la dolomite (*vide supra*).

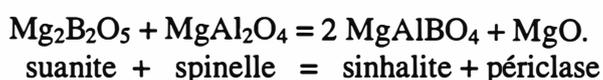
En résumé, on peut conclure que la température nécessaire à la formation de l'assemblage szaïbelyite - serpentine est d'environ 300°C - 400°C pour une pression limitée de CO<sub>2</sub>.

### 7.1.2. La pression

Il semble raisonnable de considérer que dans les zones de contact analysées, le déroulement des réactions de thermométamorphisme prograde peut maintenir la pression des fluides à un niveau sensiblement égal à la pression lithostatique, compte tenu que ce type de réactions produit en majorité des recristallisations rapides, couplées avec des dévolatilisations importantes. Dans ce contexte, la pression totale se rapproche bien de la pression des phases fluides, qui est à son tour, pour ne pas entraîner un état supercritique et des manifestations explosives, extrêmement proche de la pression lithostatique. Evidemment, les pressions lithostatiques qu'on peut calculer en se basant sur les épaisseurs actuelles des dépôts anté-paléocènes des aires étudiées sont des pressions minimales, compte tenu de l'érosion intervenue entre temps. Ces valeurs sont d'environ 1 kb pour les occurrences des Monts Gilau et inférieures pour les autres occurrences (0,5 kb à Baita Bihor et 200-350 bars à Pietroasa et Ocna de Fier). Evidemment, les incertitudes en ce qui concerne la

tectonique locale au moment de l'intrusion des corps banatitiques rendent incertaines ces estimations. De toute façon, la valeur maximale de la pression ne peut pas dépasser de beaucoup la valeur estimée pour le niveau hypoabyssal moyen des intrusions. Ainsi, compte tenu des estimations de Turner et Verhoogen (1960), il semble cohérent de limiter la pression maximale à des valeurs assez faibles, de l'ordre de 3 kilobars.

Des indices confirmant une pression dont la limite supérieure ne dépasse pas 3 kilobars peuvent être retrouvés au niveau même des associations à borates. Partout dans la zone de thermométamorphisme de Pietroasa, l'association spinelle + suanite reste stable. En fait, une telle association doit, aux pressions élevées de la phase fluide, amorcer une réaction de type:



Cette réaction, prévue par Pertsev (1977) et observée sur des échantillons en provenance du massif de l'Aldan (Pertsev, 1977; Dubru, 1986), suppose soit des pressions extrêmement élevées (3-6 kilobars), ce qui est le cas des pressions utilisées par Werding *et al.* (1981) pour la synthèse hydrothermale de la sinhalite, soit des activités exceptionnellement fortes de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Pertsev, 1977), difficiles à rencontrer dans un système où les silicates restent stables.

En ce qui concerne la limite inférieure de la pression, celle-ci peut être appréciée de la même manière. Ce qu'on observe tout de suite dans les occurrences étudiées, c'est qu'en dépit de l'abondance de calcium dans le système et de la présence de séquences de carbonates entièrement calciques, les borates de calcium n'ont jamais été rencontrés. Mais, ainsi que Pertsev (1977) l'a montré, leur présence, prédite par Stoici (1974) à Baita Bihor, est principalement fonction de la pression. En effet, Pertsev (1977), en étudiant la stabilité de ce groupe de borates en fonction de la température et de la pression, a conclu que leur domaine de stabilité en pression ne dépasse jamais 0,6 kb. Notons que les synthèses hydrothermales effectuées par exemple par Nikolaichuk *et al.* (1970) ou Nekrasov et Malinko (1973), dans le système  $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}\pm\text{CO}_2$  ont prouvé que la gamme de températures gouvernant la stabilité de la calciborite est presque la même que celle qui assure la stabilité de la szaïbelyite pour les mêmes valeurs de pH. Le contrôle de la cristallisation de l'une ou de l'autre des phases est exercé en principe par la pression des phases fluides. Une explication chimique et structurale de ce phénomène est facile à trouver: les espèces de borates calciques qu'on connaît sont des métaborates, plus stables à des pressions ordinaires, et dans leur plus grande majorité, ils sont également hydratés ou au moins hydroxylés (par exemple la korzhinskite, la frolovite, la nifontovite, la pentahydroborite, l'ouralborite, la vimsite,

l'olshanskyite). Compte tenu que l'augmentation de la pression provoque une tendance normale à acquérir des structures plus compactes, de type orthoborate, et d'éliminer les groupes hydroxyle appartenant aux tétraèdres  $B(O,OH)_4$  identifiés dans les structures de ce type de minéraux (Povarennykh, 1972), la cristallisation de cette gamme de borates aux faibles pressions semble normale. En guise de conclusion on peut donc estimer que les borates calciques sont absents des occurrences étudiées, non pas parce que les facteurs de composition ne permettent pas leur formation, mais parce que la pression a toujours été trop élevée pour permettre leur cristallisation. L'affirmation de Stoici (1974) selon lequel "les borates calciques doivent être retrouvés dans les zones plus profondes du gisement" (donc à des pressions supérieures) doit être regardée avec réserve.

Une confirmation des limites de pression déjà établies, est donné par la présence de la kotoïte dans une bonne partie des paragenèses à borates étudiées. En suivant la logique de Pertsev (1977), qui considère que l'apparition de ce minéral dans les paragenèses borées suppose des pressions d'environ 1 kb, on peut conclure que, au moins à Baita Bihor, Pietroasa et Cacova Ierii, où ce minéral est présent, les valeurs de pression se sont situées aux alentours de cette valeur, donc entre 0,6 kb et 3 kb.

Notons finalement que la pression se révèle être un facteur de premier rang en ce qui concerne la localisation des différents borates dans la colonne métasomatique. On a parlé plus haut (section 4.3.3) de la disposition générale des zones à suanite de Baita Bihor à l'extérieur des colonnes métasomatiques. Ce phénomène, qui sera analysé en détail plus loin (vide infra, section 7.2.1) est essentiellement dû à l'augmentation périphérique de la pression de  $CO_2$ , qui favorise la cristallisation de la suanite par rapport à la kotoïte. Cette dépendance, analysée de façon semiquantitative par Aleksandrov (1974), doit jouer un rôle essentiel dans la distribution des borates à l'intérieur d'une colonne métasomatique, mais également dans la cristallisation de l'une ou de l'autre des phases. En se focalisant sur les occurrences roumaines, les positions relatives des domaines de stabilité des diverses phases du système  $MgO-B_2O_3-H_2O-CO_2$  dans un bloc-diagramme  $pH-T-P_{CO_2}$ , (Aleksandrov, 1974) permettent d'estimer l'évolution des skarns à borates localisés dans ces coordonnées chimiques comme montrant essentiellement une baisse de température dans le champ de stabilité des borates et à des faibles pressions de  $CO_2$ : figure 59.

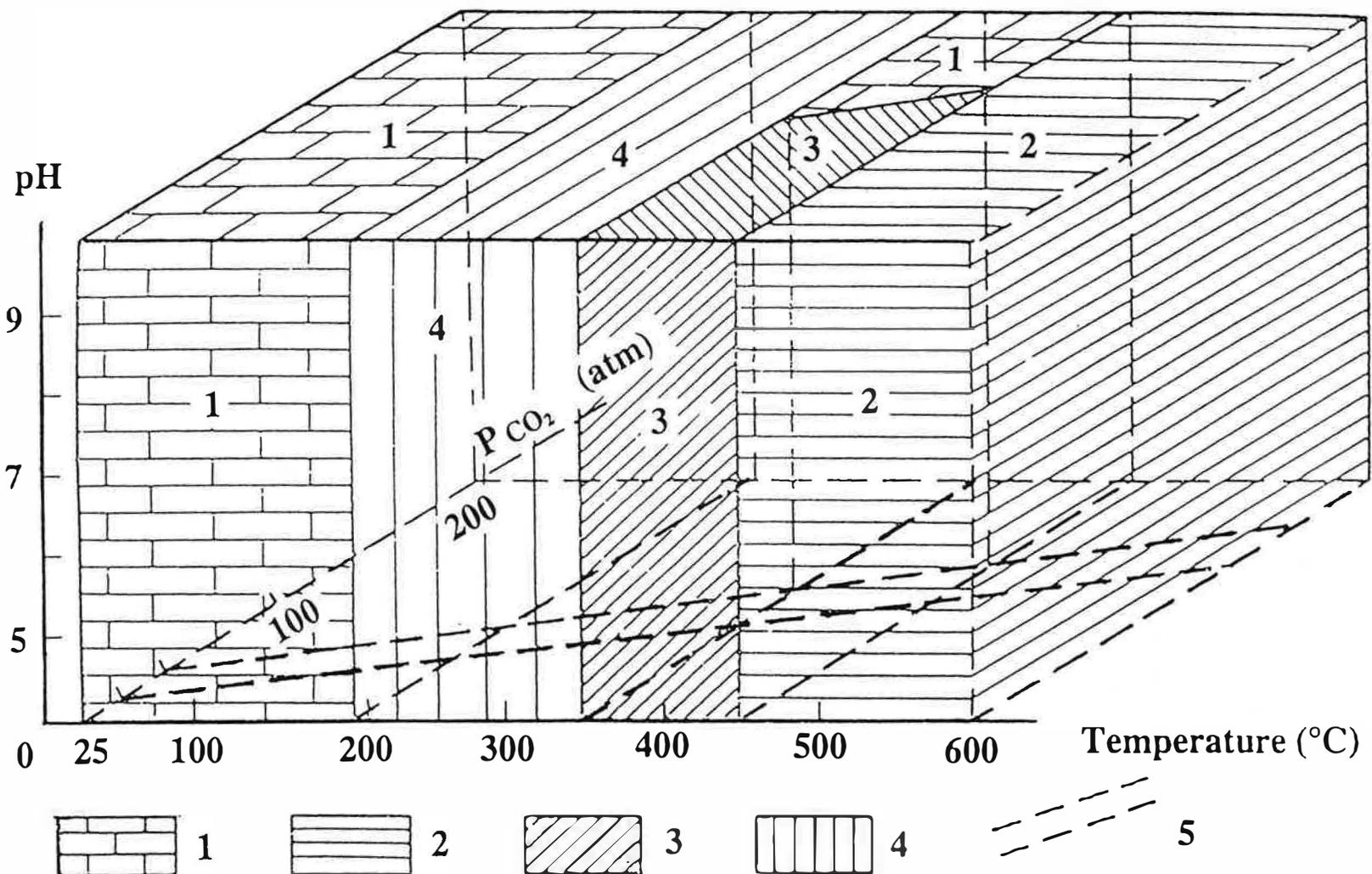


Figure 59. Block-diagram showing the stability of the phases in the system MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> as a function of temperature, pH of solutions and CO<sub>2</sub> pressure. Redrawn from Aleksandrov (1974).

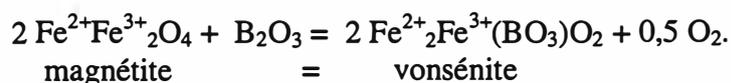
Symbols represent: 1 - magnesite; 2 - suanite; 3 - kotoite; 4 - szaibelyite; 5 - curve of variation of the CO<sub>2</sub> pressure as a function of temperature.

## 7.2. Les conditions chimiques

### 7.2.1. Potentiels et activités des constituants complètement mobiles

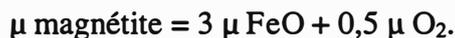
En parlant des constituants mobiles d'un système de type skarn, on doit premièrement prendre en considération les phases considérées par Turner et Verhoogen (1960) comme "complètement mobiles", à savoir les phases fluides. Celles-ci peuvent être facilement assimilées aux constituants "parfaitement mobiles" de Korzhinskii (1965) dans la mesure où leurs potentiels chimiques sont déterminés de l'extérieur du système.

Présent dans le système initial, l'oxygène joue un rôle essentiel dans l'établissement des équilibres de réaction. A cause de sa teneur en fer la ludwigite se montre, normalement, comme la phase la plus sensible aux variations du potentiel d'oxygène. On notera que les travaux de Pertsev (1971) et Aleksandrov (1982) ont mis en évidence que la teneur en vonsénite des oxyorthoborates de la série ludwigite - vonsénite croît, dans les systèmes expérimentaux, avec la pression partielle d'oxygène. Cette dépendance est le résultat direct du déroulement d'une réaction de type:



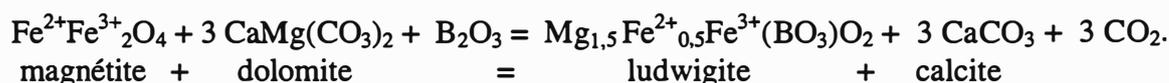
Elle résume la plupart des expériences de synthèse anhydre de la vonsénite (Andrieux et Weiss, 1944; Chevalier *et al.*, 1948; Bertaut *et al.*, 1950; Swinnea et Steinfink, 1983; Barrese *et al.*, 1983) qui ont utilisé des procédés voisines, impliquant par exemple la réduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans un milieu boré. Notons que, en dépit des remarques de Pertsev (1971) cités par Dubru (1986), selon lesquelles cette réaction peut s'appliquer aux termes riches en magnésium de la série, l'équilibre change pour les ludwigites *sensu stricto*. Logiquement, dans les termes contenant 0 - 25 moles % vonsénite dans la solution solide le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est équivalent ou supérieur à celui de la magnétite, ce qui nécessite l'écriture d'un oxygène supplémentaire dans le premier membre de l'équation. Ceci témoignerait, même si l'on admet l'hypothèse de la stoechiométrie de la magnétite dans la réaction, qu'une activité d'oxygène plus élevée dans le système mène à la cristallisation de termes proches du pôle ludwigite de la série. Même en envisageant la présence de la magnésioferrite dans la solution solide des magnétites naturelles, on peut toujours estimer, de même que Marakushev et Lagovskaya (1965) ou Pertsev (1971), que les ludwigites pauvres en  $\text{Fe}^{2+}$  se forment à plus haut potentiel en oxygène que les ludwigites qui ont des teneurs plus élevées de vonsénite dans la solution solide. La base théorique de cette affirmation réside dans l'équation exprimant le

rapport entre les potentiels chimiques des composés théoriques de la magnétite. Cette réaction peut s'écrire (Dubru, 1986):



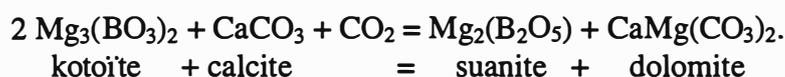
Comme la constante d'équilibre de la réaction est fonction du produit des activités, il résulte que l'augmentation de  $\mu \text{ FeO}$  à l'équilibre avec la magnétite correspond, dans ces conditions, à une décroissance de  $\mu \text{ O}_2$ .

En termes de potentiel du dioxyde de carbone, la cristallisation de la ludwigite peut être discutée selon un schéma similaire. L'étude pétrographique ne nous a en effet révélé aucun signe des réactions ludwigite - périclase ou ludwigite - forstérite, discutées par Pertsev (1971) ou Aleksandrov (1982), mais, au contraire, nous a montré la formation de ludwigite avec des liens étroits avec la dolomite. Le type de réaction qu'on peut retenir est ainsi:



Une réaction de ce type a été utilisée par Grigoriev et Nekrasov (1963) pour des synthèses expérimentales de la ludwigite. Elle est fortement dépendante du potentiel du dioxyde de carbone. En effet, un fort potentiel de  $\text{CO}_2$  peut bloquer la formation de la ludwigite, conduisant à des paragenèses de type suanite + magnétite avant de gêner complètement la cristallisation de borates. Dans les limites normales d'activité de  $\text{CO}_2$  et en présence de solutions borées, lorsque la fugacité en  $\text{CO}_2$  augmente, la ludwigite magnésienne devient instable et donne une ludwigite plus riche en fer (Pertsev, 1977; Dubru, 1986).

Notons donc que la formation et la composition des minéralisations en borates anhydres de magnésium dépend non seulement de  $\mu \text{ B}_2\text{O}_3$ , mais aussi de  $\mu \text{ CO}_2$ . L'augmentation de ce dernier paramètre provoque le remplacement:

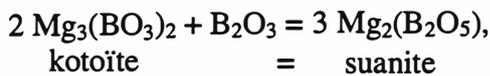


Celui-ci, observé dans les gisements formés à pression élevée (Pertsev, 1971; Aleksandrov, 1974; 1982), peut expliquer facilement la présence d'une zone à suanite à l'extérieur des colonnes métasomatiques de Baita Bihor, entre le marbre à brucite et les zones à kotoïte, là où le  $\mu \text{ CO}_2$  est plus élevé. Notons également qu'un fort potentiel de  $\text{CO}_2$  peut, ainsi qu'on l'a mentionné plus haut

(7.1.1), provoquer une assez forte augmentation des températures nécessaires à la cristallisation de la fluoborite, ce qui explique la rareté de ce minéral dans les paragenèses étudiées.

Le facteur déterminant pour la cristallisation et le chimisme des borates reste le potentiel de  $B_2O_3$ . Les études expérimentales de Marakushev et Lagovskaya (1965) ont démontré que, en termes de solutions solides, la cristallisation de la ludwigite à  $f = 25 \%$  nécessite le plus fort potentiel de  $B_2O_3$ . Si la ludwigite de départ est plus ferreuse, une activité de  $B_2O_3$  plus élevée provoque le dépôt de suanite + magnétite à partir de la ludwigite ferreuse (Pertsev, 1977).

Ainsi que Pertsev (1971; 1977) ou Aleksandrov (1982) l'ont montré, le potentiel du bore ( $\mu_{B_2O_3}$ ) joue le rôle essentiel en ce qui concerne la localisation et l'évolution des borates magnésiens dans la colonne métasomatique. Une forte activité de  $B_2O_3$  provoque le remplacement:

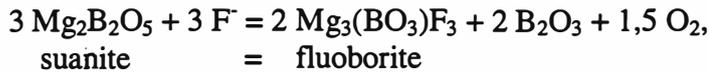


dont on a parlé plus haut (section 4.3.7).

On peut donc penser que les rares transformations kotoïte  $\rightarrow$  szaïbelyite qu'on a observées à Pietroasa ou les transformations similaires de Cacova Ierii ont connu en réalité une évolution plus complexe, en passant par la suanite à la suite d'une augmentation locale du potentiel en  $B_2O_3$ .

Comme composé parfaitement mobile dont le comportement est à mettre en parallèle avec celui du bore (Turner et Verhoogen, 1960), le fluor joue un rôle essentiel dans l'évolution des skarns à borates. En fait, ainsi que Barsukov et Egorov (1957) l'ont pensé tout d'abord, l'introduction d'une bonne partie du bore dans le système se fait, selon toutes les apparences, sous la forme composés alcalins fluoro-borés (Aleksandrov, 1982; 1990). Le résultat de la fixation du bore dans les réseaux de borates sera donc un excédent de fluor dans la solution. Celui-ci peut être retrouvé dans les réseaux silicatés (surtout dans les humites), peut aider à la cristallisation de la fluoborite ou peut se fixer directement dans des halogénures. Sa présence dans le système change les équilibres de réaction (Tell, 1972; Moore et Kerrick, 1976). Notons que l'analyse paragenétique montre pleinement que, sauf à Baita Bihor, le potentiel de F dans le système a été extrêmement bas: parmi les espèces d'humites, la clinohumite est largement dominante. Ceci tend à prouver que, par rapport au groupement hydroxyle, le fluor a eu un potentiel beaucoup moins important, dans la mesure où Jones *et al.* (1969) puis Rice (1980) ont suggéré que la cristallisation de chondrodites, qui sont nettement plus riches en fluor que les clinohumites, nécessite une activité plus forte du fluor dans le système. Il en résulte que dans la plupart des occurrences étudiées les conditions de cristallisation de fluoborite à partir de ludwigite, suanite ou kotoïte, analysées topologiquement par Gramenitsky

(1966) dans un système activité du fluor - pH, n'ont pas été réunies. La situation change à Baita Bihor, où les humites riches en fluor (chondrodite, norbergite) dominent, montrant un potentiel plus élevé de cet élément. En effet, les indications d'une réaction de type:



suivie par la szaïbelyitisation massive de la fluoborite, peuvent être parfois retrouvées.

Quant à l'autre halogène présent dans les systèmes métasomatiques, le chlore, son rôle n'a pas été aussi important. L'absence systématique de la sakhaïte dans les paragenèses étudiées prouve que son potentiel a été insignifiant, toujours beaucoup trop bas pour amorcer la réaction normale de conversion de la kotoïte en sakhaïte, décrite dans certaines occurrences par Nekrasov et Malinko (1973) ou Aleksandrov (1974): *vide supra*, 7.2.1.

Notons enfin que l'évolution hydrométasomatique des systèmes analysés suppose un rôle très important d'un autre constituant parfaitement mobile, à savoir l'eau. Celle-ci, dont le potentiel croît vers la fin du dépôt des borates, ne semble pas influencer d'une manière décisive la cristallisation de la fluoborite et exerce un rôle mineur sur la genèse des borates anhydres, en contrôlant le pH et le taux de solubilité de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . La croissance du potentiel de l'eau à la fin des réactions de décarbonatation thermique et à la suite de la baisse de température déstabilise les borates préexistants et provoque leur remplacement par la szaïbelyite (*vide supra* 4.1.5, 4.2.5, 4.3.6, 4.4.5, 7.1.1).

### 7.2.2. Potentiels et activités des constituants "inertes"

En faisant référence aux constituants inertes d'un système métasomatique, on pense, comme Korzhinskii (1965) aux constituants dont le potentiel chimique est fixé par l'intérieur du système (par une certaine association minérale jouant le rôle de tampon). Le plus important de ces constituants est sans doute la silice, presque toujours présente dans les skarns à borates et fixée en grande partie avant l'introduction massive du bore dans le système. Notons cependant que son rôle, subordonné par rapport à celui de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , n'est pas négligeable ni en tant que constituant mobile.

Aleksandrov et Pertsev (1968) ont essayé de mettre en évidence une dépendance de la ferruginité des ludwigites vis à vis des activités de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$  en solution. L'allure générale du diagramme de phases donnée par ces auteurs est représentée dans la figure 60. Il apparaît que les teneurs en vonsénite dans la solution solide des ludwigites associées à la forstérite augmentent avec l'activité de la silice. Un regard sur la figure 60 montre que les ludwigites avec des teneurs en vonsénite allant jusqu'à 30 moles % doivent théoriquement s'associer à la forstérite.



Les résultats minéralogiques et chimiques présentés ci-dessus apportent une confirmation à cette hypothèse. De plus, la présence de pyroxène dans les skarns à borates n'a jamais été observée, ce qui est en parfait accord avec les ferruginités réduites constatées pour les ludwigites analysées.

L'autre constituant inerte très important durant la cristallisation des borates est le fer. Selon Barsukov et Egorov (1957) celui-ci agit comme précipitant primaire du bore, ce qui pose dès le début le problème d'une différenciation des occurrences étudiées en fonction de l'abondance du fer. Une quantité élevée de Fe fixée dans la magnétite I semble le facteur principal responsable de l'abondance de la ludwigite à Ocna de Fier, Cacova Ierii et Masca-Baisoara. Au contraire, la ludwigite est rare à Pietroasa et presque absente à Baita Bihor, car la magnétite est également absente.

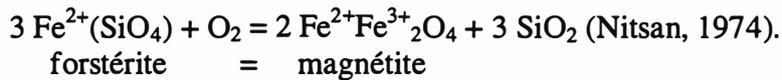
Notons toutefois que l'introduction du bore dans le système semble être accompagnée par une venue secondaire de fer. On doit donc traiter également cet élément en tant que constituant mobile du système, comme on l'a fait plus haut (section 7.2.2). A Baita Bihor et Pietroasa, l'activité du fer dans la solution a été trop petite ou l'activité de l'oxygène beaucoup trop élevée pour permettre la cristallisation massive de la ludwigite. En ce qui concerne l'influence du potentiel en FeO dans le système sur la composition de la ludwigite, on a parlé plus haut (7.2.2) de l'influence de signe contraire exercée par celui-ci par rapport à l'influence du potentiel en O<sub>2</sub>. Il en résulte que les ludwigites pauvres en moles de vonsénite dans la solution solide ont généralement cristallisé aux plus hauts potentiels en FeO, ce qui est en parfait accord avec leur capacité de fixer plus FeO.

### 7.2.3. Fugacité d'oxygène et pH de la phase fluide

A l'issue de l'étude minéralogique et paragenétique entreprise dans les chapitres 4, 5 et 6 nous pouvons préciser, au moins de point de vue qualitatif, l'évolution de l'état d'oxydation des systèmes borées. On retrouve systématiquement, parmi les paragenèses de haute température, l'association forstérite + spinelle ou forstérite + magnétite, antérieures à la ludwigite, dans une masse de carbonate. D'après la minéralogie, une bonne partie du fer contenu dans ces minéraux y est à l'état trivalent: il domine dans les spinelles de Pietroasa (*vide supra*, 5.2.2) et apparaît dans des limites raisonnables dans la magnétite, tandis que l'absence générale de la substitution  $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$  dans le carbonate nous fait penser à un milieu assez oxydant pour assurer la stabilité du  $Fe^{3+}$ .

En ce qui concerne la forstérite, ainsi que les exsolutions de magnétite remarquées dans certains cas la montrent, elle a été probablement plus riche en  $Fe^{2+}$  dans un premier stade, quand les réactions d'oxydation du matériel organique contenu dans les dolomies sédimentaires (Pietroasa, Baita Bihor) ou du graphite des marbres dolomitiques (Cacova Ierii, Masca-Baisoara) ont mené,

suite à la consommation d'oxygène, à un caractère réducteur du milieu. Le continuum de réactions de dévolatilisation thermique a certainement mené à l'oxydation de la fayalite présente dans la solution solide, ce qui peut être exprimé par une réaction du type:



La silice issue de cette réaction passe en solution dans la mesure où elle n'est pas retrouvée dans le voisinage, et est fixée dans le réseau d'une forstérite de néoformation, toujours dépourvue ou presque de fer. On peut donc proposer une estimation de la valeur de la fugacité d'oxygène correspondante, en partant de la cristallisation de la forstérite. Ainsi que Nitsan (1974) l'a montré, celle-ci a un champ de stabilité limité dans un espace température - fugacité d'oxygène. Eu regard à son importance dans les équilibres sub-solidus, cet auteur a calculé un diagramme de stabilité de la forstérite dans ces coordonnées, non reproduit ici à cause de sa faible signification pour notre étude. Notons qu'en partant de ce diagramme, pour des teneurs en fayalite variant entre 0,49 et 5,22 moles % dans la solution solide (tableau 47) et en estimant des températures de cristallisation de 550 à 600°C on peut estimer comme limites pour la fugacité d'oxygène des valeurs comprises entre  $10^{-18}$  et  $10^{-14}$  atmosphères.

On a noté plus haut (7.2.1) que la ludwigite, comme seul borate anhydre contenant du fer dans les systèmes analysés a une composition fortement influencée par le potentiel d'oxygène. Si on considère que le début de l'introduction métasomatique du bore dans le système correspond à cette phase, on peut estimer que le milieu a été assez oxydant pour permettre la cristallisation d'une ludwigite magnésienne, proche du pôle pur. L'apport massif de bore modifie le potentiel d'oxygène (*vide supra*, 7.2.1). Le milieu devenant plus réducteur et l'activité en  $\text{B}_2\text{O}_3$  augmentant, une ludwigite magnésienne est remplacée par une ludwigite plus ferreuse accompagnée de suanite (cas de Cacova Ierii).

L'introduction massive de fluor, montrée par la cristallisation des humites, modifie les valeurs de pH, qui devient localement assez acide. Ainsi qu'on l'a mentionné antérieurement (7.1.1.), les recherches de Kravchuk *et al.* (1966) ont montré que le maintien d'une température plus basse de cristallisation de la ludwigite nécessitait une faible acidité du milieu réactionnel. On remarque tout d'abord que dans les systèmes naturels la présence des minéralisateurs tels que le fluor, ainsi que la décarbonatation extensive, favorise ce milieu acide qui permet la continuation du dépôt de ludwigite, accompagnée cette fois-ci par la kotoïte et la fluoborite. L'introduction du fluor dans le système modifie également la fugacité d'oxygène et le milieu devient plus réducteur, ainsi

qu'il est montré par le faible pléochroïsme des humites, influencé par le rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (Deer *et al.*, 1982).

La cristallisation des humites et de la fluoborite fixe l'excédent de fluor, en apportant une alcalinisation prononcée. Les fluides résiduels sont essentiellement aqueux et on entre dans un stade évolutif nouveau du système, à mettre en parallèle avec le "stade alcalin tardif" du modèle Korzhinskii (1965). On a parlé plus haut (6.3) de ce stade d'évolution des skarns à borates, caractérisé par des serpentinsations et des szaïbelyitisations extensives. Les conditions normales demandées par la cristallisation par hydratation des serpentines et de la szaïbelyite demandent le maintien d'un pH basique. Notons que la basicité des solutions qui provoquent la szaïbelyitisation est relative: bien que le déroulement normal des réactions nécessite des fractions molaires élevées de l'eau, obtenues au détriment de celles de  $CO_2$ , une réaction de type fluoborite = szaïbelyite + brucite (*vide supra*, 4.4.5) met en évidence une libération de fluor. Celui-ci, avant qu'il soit fixé dans le réseau de la brucite ou de la szaïbelyite elle-même, agit comme un puissant acidifiant. Il semble donc normal de penser que les synthèses de szaïbelyite réussies par certains auteurs (Nikolaichuk *et al.*, 1970; Nekrasov et Malinko, 1973) en conditions de pH faiblement acide respectent les conditions naturelles. Il semble raisonnable de penser que, durant ce stage d'évolution, le milieu maintient son caractère réducteur, dans la mesure où les analyses chimiques par voie humide effectuées sur les szaïbelyites (tableau 26) prouvent que la plupart du fer inclus dans leur réseau est en état divalent d'oxydation.

## 8. RESUME ET CONCLUSIONS

*Il y a deux choses que l'expérience doit apprendre: la première c'est qu'il faut beaucoup corriger; la seconde c'est qu'il ne faut pas trop corriger.*

Delacroix. Journal.

### 8.1. Caractères généraux des skarns à borates de Roumanie

Parmi les quatorze gisements de skarns magnésiens identifiés jusqu'à présent dans la province banatitique de Roumanie, seulement cinq, tous très représentatifs, contiennent les borates qui ont fait l'objet de cette étude: Baita Bihor, Pietroasa, Ocna de Fier, Masca Baisoara et Cacova Ierii. Il mérite d'être souligné que tous les borates endogènes connus jusqu'à présent en Roumanie se situent dans cette province métallogénique, liée aux manifestations magmatiques d'âge Crétacé - Paléogène. Notons comme caractéristique commune de ces dépôts leur liaison avec la métasomatose induite par la mise en place des plutons granodioritiques.

Les espèces de borates identifiées sont la ludwigite, la suanite, la kotoïte, la fluoborite et la szaïbelyite, donc exclusivement des borates magnésiens caractéristiques de l'association Mg-B-O $\pm$ Fe. Ce type d'association géochimique, avec le bore captif dans le réseau des borates magnésiens, est bien connu et forme la plupart des dépôts de skarns à borates du globe, constituant le principal type de minéralisation en bore de départ acide et intermédiaire (Aleksandrov, 1982; 1990; Pertsev, 1991). Les paragenèses à borates sont, pour des compositions chimiques globales semblables, identiques. On distingue en particulier des associations déficitaires en fer, où la ludwigite est présente sporadiquement, à Baita Bihor et Pietroasa, et des associations avec fer excédentaire, où la ludwigite constitue la phase borée dominante (Ocna de Fier, Cacova Ierii, Masca-Baisoara). Notons que tous les borates analysés ont des compositions très homogènes, ce qui prouve l'équilibrage parfait des composés au cours de leur cristallisation. Les zonations sont extrêmement faibles dans certaines ludwigites ou, dans la plupart des cas, absentes.

Le manganèse est négligeable ou tout à fait mineur par rapport au fer et aucun minéral porteur d'étain n'a été identifié jusqu'à présent dans les occurrences mentionnées. De même le titane est mineur, ce qui limite l'isomorphisme dans le groupe de la ludwigite. La parenté géochimique avec les minéralisations en fer métasomatiques (magnétite  $\pm$  hématite, maghémite) situées à proximité, surtout à Ocna de Fier, Masca Baisoara et Cacova Ierii, est assez nette. Dans ces

dernières occurrences, il existe une liaison étroite entre la formation de la première paragenèse à borates (ludwigite et, à Cacova Ierii, ludwigite + kotoïte) et l'apport de fer (magnétite). Rappelons que l'association ludwigite - spinelle (magnétite ou spinelle *sensu stricto*) est très caractéristique de ce type de dépôts, ainsi que l'ont remarqué Pertsev (1971; 1977; 1991) ou Aleksandrov (1982; 1990). Dans la situation particulière de Pietroasa, l'excédent d'aluminium présent dans le système induit le caractère alumineux de la ludwigite, accompagnée de spinelle plutôt que de magnétite.

La minéralisation en bore, très localisée, est partout le produit d'une activité métasomatique qui a affecté un paléosome dolomitique. Elle forme généralement de lentilles de puissance métrique ou des zones de dissémination à l'extérieur de colonnes métasomatiques bien exprimées. La métasomatose du bore est généralement superposée sur une évolution classique des skarns. L'introduction du bore dans le système a été précédée ou accompagnée par une plus faible venue de silice, fixée dans des silicates magnésiens proches des pôles purs magnésiens (forstérite, clinohumite, norbergite, chondrodite). L'association des borates avec des silicates extrêmement magnésiens est un caractère assez constant de ce type de dépôts, comme de nombreux auteurs et en particulier Watanabe (1958), Pertsev (1971, 1977, 1991) ou Aleksandrov (1982, 1990) l'ont montré. En se restreignant aux occurrences roumaines, l'olivine ( $Mg/(Mg+Fe+Mn) = 0,944 - 0,996$ ) est une forstérite presque pure, tandis que la clinohumite, la seule humite identifiée dans les cinq occurrences, a des ratios  $X_{Fe} = Fe / (Fe + Mg)$  compris entre 0,004 et 0,034.

La matrice des roches renfermant les borates est constituée par des carbonates (calcite, dolomite, dont la démagnésification au proche voisinage des borates est évidente, et sporadiquement magnésite).

La minéralogie actuelle des dépôts étudiés constitue le résultat d'une superposition de paragenèses. Celles-ci correspondent à une évolution comprenant cinq phases de minéralogenèse, à savoir: thermométamorphique, métasomatique, hydrothermale de stade alcalin, hydrothermale de stade acide et supergène (énumérées dans l'ordre de leur succession). Les dépôts de borates sont le résultat exclusif des phases métasomatique et hydrothermale alcaline. L'essentiel du stade acide de la phase hydrothermale est le dépôt de sulfures, tandis que la phase supergène affecte toutes les associations antérieures, y compris les borates. L'étude minéralogique et pétrographique des skarns à borates a permis de mettre en évidence les paragenèses correspondant aux phases d'évolution de la roche comme suit:

(1) - dolomite, calcite, magnésite, périclase ou brucite, magnétite, spinelle et forstérite pour la phase thermométamorphique;

(2) - dolomite, calcite, suanite ou szaïbelyite, kotoïte, ludwigite, fluoborite, magnétite, spinelle, maghémite ou hématite, forstérite ou humites (clinohumite, chondrodite, norbergite), fluorite, brucite pour la phase métasomatique;

(3) - calcite, fluoborite, szaïbelyite, hématite, brucite, chrysotile, antigorite, lizardite, clinochlore, fluorine pour le stade alcalin de la phase hydrothermale;

(4) - dolomite, calcite, magnésite, sidérite, ankérite, magnétite, mispickel, pyrrhotite, pyrite, blende, chalcopryrite, marcassite, galène, covelline, fluorine pour le stade acide de la phase hydrothermale;

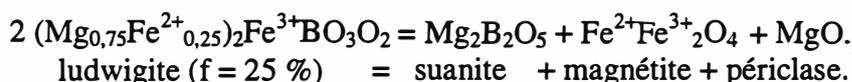
(5) - sassolite, sjögrenite, pyroaurite, goethite, lépidocrocite pour la phase supergène.

Notons que les modifications de chimisme induites par l'introduction massive de bore et par celle subordonnée de silice peuvent être difficilement retrouvées au niveau des autres composés, sauf pour le fer, fixé en partie par le bore dans le réseau de la ludwigite. Ainsi, par rapport au dépôt de la ludwigite, l'un des premiers borates cristallisés, deux étapes de cristallisation de magnétite, séparées par un hiatus de composition chimique, peuvent être mises en évidence:

(1) - cristallisation précoce (antérieure, voire synchrone à la ludwigite) des magnétites "n", en association avec la forstérite;

(2) - cristallisation postérieure à la ludwigite des magnétites "p" (en pseudomorphose sur la ludwigite).

Chimiquement, les magnétites "p" sont généralement moins magnésiennes que les magnétites "n", suggérant un fractionnement du magnésium en faveur de la szaïbelyite, l'autre minéral néoformé des pseudomorphoses. Elles renferment de 0,75 à 11,23 % de  $MgFe^{3+}_2O_4$  contre 8,60 à 37,80 % dans les magnétites "n". Notons également que, à Cacova Ierii, la magnétite "p" semble syncristallisée avec la suanite, ultérieurement pseudomorphosée par la szaïbelyite, dans de symplectites suanite (szaïbelyite) - magnétite très spectaculaires et jamais signalées ailleurs. La naissance de ce type de symplectites correspond à la réaction:



L'hydratation ultérieure de la suanite en szaïbelyite et du périclase en brucite mène aux associations actuelles. En ce qui concerne la szaïbelyite néoformée, celle-ci est visiblement en équilibre avec la magnétite, est faiblement ferrifère et présente une basse teneur en manganèse.

Les diverses étapes d'évolution du système de skarn à borates, établies à partir des observations minéralogiques et géochimiques, peuvent se résumer, par rapport à la cristallisation des espèces borées, en trois épisodes:

- (1) - fixation du bore par le fer, suivi par le magnésium, avec la cristallisation de ludwigite, suanite et kotoïte;
- (2) - cristallisation de la fluoborite dans les endroits où le fluor est excédentaire ou de la szaïbelyite dans les endroits où le fluor a une activité limitée;
- (3) - szaïbelyitisation des borates préexistants, aboutissant à une transformation presque totale de la suanite et aux remplacements poussés de la ludwigite et de la fluoborite et moins poussés de la kotoïte par la szaïbelyite néoformée.

En ce qui concerne le deuxième épisode mentionné plus haut, remarquons que le rôle des solutions percolant les skarns où les borates anhydres (ludwigite, suanite et kotoïte) sont déjà cristallisés, est déterminant. On ne possède pratiquement pas de données quantifiées sur les fluides en équilibre avec les borates anhydres, mais il semble que l'équilibre entre la suanite, la ludwigite et la kotoïte et la fluoborite et la szaïbelyite est déterminé par le rapport  $F/(OH)$  dans la solution. Les milieux acides permettent le développement de la fluoborite. Cette explication a été évoquée par Pertsev (1971; 1977) ou Aleksandrov (1982) à propos de la déstabilisation de la ludwigite. Comme on n'a jamais rencontré de la fluoborite en pseudomorphose claire sur la ludwigite ou sur un autre borate, il en découle que le dépôt de ce minéral est primaire, ainsi que le dépôt d'une partie de la szaïbelyite. On ne doit pas assimiler la szaïbelyite issue de ce processus avec celle issue de la szaïbelyitisation rétrograde, tardive, qui affecte les minéraux borés, y compris la fluoborite.

D'un autre côté, on peut considérer que les skarns "primaires", issus de la phase métasomatique précoce sont eux-mêmes rétrotransformés au cours d'une étape marquée par une szaïbelyitisation, une brucitisation et une serpentinitisation diffuses. Durant cette étape, il apparaît que l'évolution du skarn à borates est avant tout contrôlée par la circulation de fluides aqueux pauvres en fluor. On n'observe pas l'introduction dans le système des composants nouveaux (sauf l'eau) ou des changements majeurs dans les équilibres cationiques déjà instaurés. Notons à ce propos que la répartition du fer et du manganèse, comme principaux substituants du magnésium, parmi la szaïbelyite, la serpentine, la brucite et les phases magnésiennes dont elles dérivent (kotoïte, suanite, forstérite, humites) est relativement homogène. Du point de vue textural, on peut remarquer une grande similitude entre le processus de serpentinitisation des néosilicates et le processus de szaïbelyitisation de la kotoïte: à Cacova Ierii, la kotoïte peut être retrouvée au cœur de la texture réticulée constituée par la szaïbelyite et la brucite, tandis que la forstérite subit la même évolution, en donnant naissance à des textures maillées serpentiniques ( $\pm$  brucite) très ressemblantes. L'aluminium est le seul cation dont la mobilité durant la métasomatose hydratante est évidente: il est

fixé dans les réseaux des serpentines (préférentiellement dans la lizardite) et du clinocllore, dont les relations spatiales avec le spinelle et les nésosilicates sont plus ou moins claires.

L'évolution supergène qui succède à cet épisode affecte également les borates. Tous les grains de kotoïte sont entourés par une bordure réactionnelle de brucite, tandis que la goethite, la lépidocrocite, la sjögrenite et la pyroaurite peuvent être reconnues sur les bordures et sur les fissures des grains de ludwigite. Notons que les processus d'altération supergène aboutissent dans un premier temps à la formation de brucite, goethite et lépidocrocite, puis à une remobilisation du fer et du magnésium suivi par leur fixation en sjögrenite et pyroaurite.

En revenant aux particularités géochimiques, on doit mentionner que les borates cités sont exclusivement magnésiens, à l'exception de la ludwigite. Si l'on considère les oxydes mineurs, deux seulement entrent dans leur composition: FeO et MnO. Tous les autres oxydes, en particulier Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaO ont des teneurs non significatives, faibles ou nulles.

La relative homogénéité des compositions chimiques des phases primaires suggère une bonne équilibration des paragenèses métasomatiques, ce qui permet leur utilisation à des fins géothermobarométriques. La même histoire P-T semble observée dans les cinq occurrences étudiées. La cristallisation des borates a eu lieu à des températures comprises entre 300°C et 650°C pour des pressions comprises entre de 0,6 et 3 kb.

Les données présentées ci-dessus renforcent donc l'image donnée par les études de Watanabe (1958), Pertsev (1971, 1977, 1991) ou Aleksandrov (1982, 1990) sur des dépôts similaires de Corée, Russie, Chine ou Etats Unis.

## 8.2. Les borates magnésiens de Roumanie: particularités minéralogiques

Compte tenu que le but de ce travail a été essentiellement minéralogique, nous nous permettons de reprendre en bref quelques particularités des borates analysés, mises en évidence par notre étude.

En ce qui concerne la **kotoïte**, plusieurs caractéristiques méritent d'être soulignées.

La kotoïte en provenance de Cacova Ierii, la nouvelle occurrence de ce minéral identifiée durant cette étude, se caractérise par une ferruginité supérieure aux kotoïtes provenant de Baita Bihor et Pietroasa. En particulier, la composition de la kotoïte de Cacova Ierii exprimée en pôles purs est de 97,69 % - 98,24 % kotoïte contre 0,14 % - 0,23 % jimboïte et 1,53 % - 2,11 % Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, à comparer à 98,85 % - 99,60 % kotoïte, 0,03 % - 0,60 % jimboïte et 0,20 % - 0,61 % Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à Baita Bihor et 99,23 % - 99,30 % kotoïte, 0,10 % - 0,13 % jimboïte et 0,53 % - 0,57 % Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à Pietroasa. La plus faible teneur en fer pour une teneur en jimboïte plus élevée

distinguent pourtant la kotoïte de Baita Bihor de celle de Pietroasa. Observons que les teneurs en manganèse de toutes les kotoïtes analysées, même si elles ne sont pas négligeables, sont généralement inférieures à celles en fer, illustrant la large lacune de miscibilité entre la kotoïte et la jimboïte. L'isomorphisme entre la kotoïte et la takédaïte ou l'un de ses polytypes est extrêmement limité, en se traduisant par des teneurs en  $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$  qui vont à peine jusqu'à 0,23 moles % à Baita Bihor, 0,06 % à Cacova Ierii et 0,07 % à Pietroasa.

Comme seul substituant majeur du magnésium dans les kotoïtes de Roumanie, le fer ferreux exerce une influence déterminante sur leurs propriétés physiques. En comparant les paramètres calculés pour la kotoïte de Cacova Ierii ( $D_x = 3,119 \text{ g/cm}^3$  ;  $\bar{n} = 1,670$ ) avec ceux de la kotoïte de Baita Bihor ( $D_x = 3,100 \text{ g/cm}^3$  ;  $\bar{n} = 1,659$ ) on peut observer que la densité et l'indice moyen de réfraction augmentent avec la teneur en  $\text{Fe}^{2+}$ . La variation des paramètres de maille le long de la série isostructurale kotoïte -  $\text{Fe}^{2+}_3(\text{BO}_3)_2$ , est cependant mineure: les valeurs moyennes calculées pour la kotoïte de Cacova Ierii ( $a = 5,401(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,418(11) \text{ \AA}$  et  $c = 4,505(7) \text{ \AA}$ ) sont remarquablement proches de celles enregistrées pour la kotoïte de Baita Bihor ( $a = 5,398(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,416(8) \text{ \AA}$  et  $c = 4,505(7) \text{ \AA}$ ).

La **ludwigite** montre une présence constante dans les cinq occurrences étudiées, les relations avec les autres minéraux l'indiquant comme premier borate cristallisé.

Les ludwigites des occurrences roumaines sont des ludwigites *sensu stricto*, dont les teneurs en vonsénite vont de 4,41 % à 14,27 % à Ocna de Fier, de 5,69 % à 14,27 % à Baita Bihor, de 0,74 % à 10,02 % à Pietroasa, de 4,45 % à 23,87 % à Masca-Baisoara et de 4,91 % à 25,95 % à Cacova Ierii. Elles sont remarquablement pauvres en titane et ont des faibles teneurs en aluminium, à l'exception de la ludwigite de Pietroasa. Les plus fortes teneurs en Al (19,55 % à 30,01 % de  $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}(\text{BO}_3)\text{O}_2$  dans la solution solide) de cette dernière en font d'elle la ludwigite la plus alumineuse décrite jusqu'à présent en Roumanie. La zonalité manque et la composition chimique est généralement constante à l'échelle d'un même échantillon, ce qui prouve que l'équilibrage thermochimique durant la cristallisation a été parfait. Il est pourtant important de remarquer que la teneur en  $\text{Fe}^{2+}$  des ludwigites est assez variable dans une même occurrence. De telles variations dans la distribution du fer entrant dans le réseau du borate montrent le caractère très local des équilibres chimiques, en accord avec le caractère tardif de l'introduction du bore dans le système par rapport à la métasomatose du fer. Le caractère fortement magnésien des ludwigites de Roumanie atteste de conditions oxydantes et d'une fugacité de  $\text{CO}_2$  peu élevée dans le milieu de dépôt.

Dans cette étude, les éléments mineurs et en traces contenues dans des ludwigites ont été dosés en première par activation neutronique et spectrométrie à plasma. Les ludwigites analysées,

comme attendu pour des minéraux aux teneurs importantes en fer, concentrent préférentiellement mais en faible proportion des éléments de transitions tels que Ti, Mn, V, Co, Ni, Sn, Sb, qui sont d'ailleurs importants pour l'isomorphisme au sein du groupe. L'amoindrissement de la teneur en  $\text{Fe}^{3+}$  entraîne l'augmentation des teneurs en Al, Mn, Sn, V, Mo, W, ce qui suggère que, dans une structure de type ludwigite, le site structural M4, normalement pris par  $\text{Fe}^{3+}$ , peut être également occupé par ces éléments. De même, on peut estimer que la corrélation négative observée entre les teneurs en Mg ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et celles de Co, Ni, Sb et Zn constitue une preuve de la présence de ces derniers éléments comme substituants mineurs dans les sites structuraux M1 - M3. Nous ne pouvons cependant pas en fournir de preuve cristallographique directe à l'appui de cette interprétation. Une "signature" géochimique peut être facilement observée pour chacune des ludwigites analysées. Les teneurs les plus importantes en titane se trouvent dans les échantillons de ludwigite alumineuse de Pietroasa, qui sont de plus visiblement enrichies en Sc, Nb, V, Zr et appauvries en Mo et Yb. On constate que la ludwigite d'Ocna de Fier montre les plus fortes teneurs en Sb, Th et U; au contraire, elle est presque dépourvue de Sn. Le manganèse est légèrement plus concentré dans les échantillons de Masca-Baisoara, qui renferment de plus les teneurs en Fe les plus fortes connues jusqu'à présent en Roumanie. On doit souligner que, par rapport à l'occurrence voisine, à savoir celle de Cacova Ierii, les ludwigites de Masca-Baisoara ont des teneurs légèrement plus fortes en As, Sb et W, tandis que les ludwigites de Cacova Ierii se caractérisent par un enrichissement en Co et Zn. Enfin, on peut facilement remarquer que la ludwigite de Baita Bihor est anormalement riche en Zn. Notons néanmoins que la valeur assez élevée de la teneur en Zn de cette ludwigite peut être due à une impureté sulfurée.

Comme attendu dans un minéral riche en fer, les terres rares sont en faible teneurs. En règle générale, les ludwigites analysées se caractérisent par un spectre de REE peu fractionné, enrichi en HREE et appauvri en LREE.

En dépit du soin apporté à la purification, le comportement du minéral en poudre est globalement ferromagnétique. Ceci est contraire au paramagnétisme théorique. Les susceptibilités mesurées dépassent  $6000 \cdot 10^6$  u.e.m. C.G.S.. Comme attendu, ce comportement est influencé par la présence de la magnétite, qui donne aux masses de ludwigite une anisotropie prononcée de susceptibilité magnétique. Notons à ce propos que les valeurs de susceptibilité mesurées pour une ludwigite d'Ocna de Fier selon un système d'axes orthogonal sont  $k_1 = 12511,76 \cdot 10^6$  u.e.m.,  $k_2 = 11727,85 \cdot 10^6$  u.e.m. et  $k_3 = 9060,39 \cdot 10^6$  u.e.m., conduisant à une susceptibilité moyenne de  $11100 \cdot 10^6$  u.e.m.. La valeur maximale de susceptibilité a été enregistrée selon une direction concordante avec l'orientation dominante des cristaux de ludwigite. Cette tendance peut être corrélée avec la

disposition préférentielle des inclusions de magnétite le long des axes *c* de ces cristaux, mais prouve aussi une anisotropie réelle de la susceptibilité magnétique, expliquant l'orientation des aiguilles de ludwigite dans un champ magnétique.

L'étude par spectrométrie Mössbauer a prouvé le comportement superparamagnétique de certains échantillons, non signalé par les autres auteurs qui ont étudié le minéral. Il est raisonnable d'imputer ce comportement à la taille des particules. En effet, sur nos spectres, enregistrés à la température ambiante, peu de particules participent à la formation d'un spectre magnétique. Un sextuplet dont le champ magnétique interne est d'environ 410 - 420 kOe est pourtant visible sur certains d'entre eux. L'explication logique est que seules les particules qui ont une taille suffisamment petite donnent un spectre magnétique. Si la quantité de telles particules est trop faible (dans la plupart des cas), l'apparition d'un sextuplet Zeeman est impossible. Les ludwigites analysées sont, à cause du broyage suivi par une attaque chimique, désagrégées en particules de très petite taille, et cette taille est particulièrement réduite pour les échantillons dont on a parlé.

De nombreux travaux (Leonard *et al.*, 1962; Aleksandrov, 1968; 1982; Xie *et al.*, 1985; Bonazzi et Menchetti, 1989; *etc.*), ont montré qu'il existe une corrélation entre le chimisme et les paramètres physiques des ludwigites. C'est ce qui ressort également de cette étude. Il apparaît ainsi une relation évidente entre les paramètres de maille et le rayon ionique des cations hexacoordinés. La substitution  $Al \leftrightarrow Fe^{3+}$  dans les sites M4 exerce une influence de signe contraire sur les paramètres cristallographiques "sensibles" (surtout le volume de la maille) par rapport à la substitution de Mg par  $Fe^{2+}$  dans les sites M1 - M3. Le rétrécissement du volume dû à l'avancement de la substitution de  $Fe^{3+}$  par Al est net dans les ludwigites alumineuses de Pietroasa qui ont des rapports  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$  proches de celles des autres ludwigites analysées. Notons cependant que les variations des paramètres de maille en fonction de la substitution cationique majeure dans le réseau (Mg par  $Fe^{2+}$ ) sont nettement plus faibles que celles constatées par Aleksandrov (1968; 1982) pour des termes naturels ou par Xie *et al.* (1985) pour des produits de synthèse. Si on cherche à corréler les variations des différents paramètres physiques avec celles des rapports  $f = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ , ou  $a = Al^{3+}/(Al^{3+} + Fe^{3+})$  des termes analysés, on observe que l'indice de réfraction et la densité décroissent avec *a* et augmentent avec *f*.

Le minéral est inerte thermiquement jusqu'à 1000°C. Sur les courbes DTA on observe cependant des effets attribuables aux autres phases, qui se trouvent en mélange mécanique, et surtout un large effet exothermique centré vers 660°C, dû à l'oxydation de la magnétite.

Les ludwigites analysées présentent des spectres d'absorption infrarouge suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification de quelques particularités chimiques. L'augmentation

des substitutions de Mg par Fe<sup>2+</sup> ou de Fe<sup>3+</sup> par Al provoque l'abaissement des fréquences des bandes matérialisant la vibration de valence antisymétrique  $\nu_3$  et la vibration de déformation hors du plan  $\nu_2$  du groupe orthoborate, enregistrées autour 1250 cm<sup>-1</sup> et 710 cm<sup>-1</sup> respectivement. De plus, dans les spectres des termes alumineux de Pietroasa on peut facilement observer la largeur supplémentaire de la bande centrée vers 570 cm<sup>-1</sup>, ce qui suggère sa connexion avec des vibrations Al - O.

Analysée pour la première fois en Roumanie, la **suanite** a été identifiée dans les occurrences de Baita Bihor et Pietroasa. Le minéral est ou a été assez abondant dans les zones externes de certaines colonnes métasomatiques, mais son altération a été plus poussée que l'altération de la kotoïte qui l'accompagne: seuls quelques grains reliques subsistent au coeur des auréoles de szaïbelyite. L'analyse chimique montre d'abord que les suanites en cause sont remarquablement proches du pôle pur: les teneurs en fer et surtout en manganèse, les principaux substituants du magnésium dans les sites d'hexacoordination de la structure du minéral, sont extrêmement basses. Les formules chimico-structurales moyennes établies pour les suanites de ces occurrences sont:



Il est bien évident que les taux variables de substitution de Mg par Mn, Fe, Ca ou Al (si ce dernier élément ne remplace pas le bore), même si elles sont extrêmement faibles, détermineront des constantes crystallographiques différentes pour les suanites des deux occurrences. Les paramètres de maille sont en moyenne  $a = 12,298 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,125 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,184 \text{ \AA}$  et  $\beta = 104,20^\circ$  pour la suanite de Baita Bihor et  $a = 12,200 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,134 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,224 \text{ \AA}$  et  $\beta = 104,22^\circ$  pour la suanite de Pietroasa. Les densités calculées sont, à leur tour:  $D_x = 2,921 \text{ g/cm}^3$  pour la suanite de Baita Bihor et  $D_x = 2,907 \text{ g/cm}^3$  pour la suanite de Pietroasa.

La **fluoborite** se forme dans un large domaine de pression et de température (chapitre 7). La relative rareté de ce minéral dans les paragenèses étudiées n'est donc pas due à des conditions de stabilité restreintes mais au fait que la fluoborite ne peut apparaître que dans des systèmes où l'activité du fluor est extrêmement élevée. Ceci nécessite une variation brutale de l'apport de fluor à l'intérieur de la masse de skarn, qui peut être rencontrée seulement à Baita Bihor, où le minéral s'associe à la chondrodite et à la fluorine. La cristallisation de la fluoborite semble davantage en liaison avec l'augmentation de l'activité en fluor du liquide boré qu'avec la précipitation de la fluorine, qui, dans les skarns de Baita Bihor, ne cristallise en masse qu'en équilibre avec la norbergite. On peut donc suggérer un lien étroit entre l'activité du fluor dans les fluides

métasomatiques et la cristallisation de la fluoborite, dont les conditions sont extrêmement restrictives. De ce fait, un passage en revue des caractéristiques principales de la fluoborite de Baita Bihor, analysé pour la première fois dans cet ouvrage, nous semble utile.

Les paramètres de la maille (hexagonale) calculés à partir d'un diffractogramme de poudre (méthode des moindres carrés sur 24 réflexions attribuables en mode univoque au minéral) sont  $a = 8,8935(18) \text{ \AA}$  et  $c = 3,1103(12) \text{ \AA}$ . Ces valeurs concordent bien avec la position de la fluoborite analysée dans la série  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3 - \text{Mg}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_3$ , en indiquant un terme intermédiaire, mais plus proche du pôle fluoré, en accord avec les données du chimisme. La formule chimico-structurale moyenne du minéral est:



correspondant à 55,3 moles % de  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3$  dans la solution solide. Notons que les analyses qui ont permis le calcul de la formule donnée plus haut sont légèrement surcompensées en bore. Cela ne constitue pas une surprise, dans la mesure où Flamini *et al.* (1979) ont postulé la présence d'eau sous forme de "molécules prisonnières" dans le réseau du minéral, d'où la difficulté de doser les éléments plus volatiles, tels que le bore. Notons également que le remplacement du magnésium par  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou Ca, processus peu fréquent dans les fluoborites naturelles (Povarennykh, 1972; Aleksandrov, 1982), est insignifiant dans la fluoborite de Baita Bihor.

La densité mesurée est  $D_m = 2,83(2) \text{ g/cm}^3$  contre une valeur calculée  $D_x = 2,832 \text{ g/cm}^3$ .

La **szaïbelyite**, qui altère tous les autres borates, représente de loin la plus abondante phase borée des gisements étudiés. On a déjà parlé du développement du processus de szaïbelyitisation à travers les zones à borates préexistants. Celui-ci est très variable: notable à travers les plages de suanite, perceptible aux bords des cristaux et sur les fissures des agrégats cristallins de ludwigite et fluoborite, très atténué par contre à la périphérie des cristaux de kotoïte. En réalité, la formation de la szaïbelyite peut constituer le résultat de deux chemins différents d'évolution. Au moins à Pietroasa, on peut distinguer, à côté de la szaïbelyite dont la présence est redevable à la déstabilisation des autres borates, une szaïbelyite "primaire", associée à la lizardite et issue de la transformation métasomatique de la dolomite.

La composition des szaïbelyites roumaines, exprimée en pôles purs, varie d'une occurrence à l'autre comme suit: entre 98,23 et 99,40 % szaïbelyite avec 0,10 à 0,88 % sussexite, 0,00 à 0,26 % "sibirskite" et 0,00 à 1,06 %  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  à Baita Bihor, entre 97,85 et 99,60 % szaïbelyite avec 0,10 à 0,91 % sussexite, 0,00 à 0,56 % "sibirskite" et 0,00 à 1,18 %  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  à Pietroasa, entre 97,12 et 98,91 % szaïbelyite avec 0,31 à 0,45 % sussexite, 0,00 à 0,05 % "sibirskite"

et 0,68 à 2,52 %  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  à Ocna de Fier, entre 92,41 et 98,69 % szaïbelyite avec 0,15 à 3,87 % sussexite, 0,00 à 0,05 % "sibirskite" et 1,01 à 3,72 %  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  à Masca-Baisoara et entre 96,00 et 98,75 % szaïbelyite avec 0,15 à 0,35 % sussexite, 0,00 à 0,20 % "sibirskite" et 0,95 à 3,55 %  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  à Cacova Ierii. Comme prévu, la szaïbelyite en pseudomorphose sur la suanite ou la kotoïte est légèrement moins riche en FeO que la szaïbelyite en pseudomorphose sur la ludwigite. Par conséquent, les szaïbelyites de Cacova Ierii, Masca-Baisoara et Ocna de Fier, issues en grande partie de processus d'altération de la ludwigite, sont plus ferreuses que les szaïbelyites de Baita Bihor et Pietroasa, qui altèrent la suanite ou la kotoïte. Quant à la teneur plus élevée en manganèse de la szaïbelyite de Masca-Baisoara, il faut souligner que l'abondance de cet élément caractérise le chimisme de toutes les phases hydroxylées de ce gisement.

La maille élémentaire de la szaïbelyite comporte deux vibreurs hydroxyles. Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par deux bandes d'absorption centrées sur les fréquences de  $3560\text{ cm}^{-1}$  (OH fortement lié) et  $3420\text{ cm}^{-1}$  (OH faiblement lié). Les vibrations de déformations du groupe hydroxyle représentant le mouvement des protons par rapport à la liaison Mg-O se traduisent par la présence de deux bandes centrées vers  $980\text{ cm}^{-1}$  et  $930\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Le seul effet observable sur les courbes DTA, DTG ou DSC est marqué par un pic endothermique enregistré autour de  $670^\circ\text{C}$ , correspondant à la transformation de la szaïbelyite en suanite (monoclinique). La température de ce pic n'est apparemment pas liée aux teneurs en Fe et Mn des szaïbelyites analysées. En effet, la transformation de la szaïbelyite en suanite est graduelle: le produit obtenu à la suite de la déshydroxylation est une "métaphase" qui garde au début un certain degré d'organisation tridimensionnelle de la structure mère, puis se réorganise rapidement selon une structure de type suanite.

Les paramètres de maille des szaïbelyites étudiées, dont les moyennes sont  $a = 12,544 - 12,559\text{ \AA}$ ;  $b = 10,385 - 10,402\text{ \AA}$  et  $c = 3,132 - 3,134\text{ \AA}$  pour des angles  $\beta$  allant de  $95,50^\circ$  à  $95,72^\circ$ , présentent des variations mineures, qui ne semblent pas influencées par les teneurs en sussexite ou  $\text{Fe}_2(\text{B}_2\text{O}_4\text{OH})(\text{OH})$  des solutions solides analysées. Notons qu'on constate une variation assez faible des angles et des paramètres de maille par rapport aux résultats obtenus par Brovkin et Nekrasov (1966). Compte tenu des résultats obtenus, on a tout lieu de penser que l'ajustement de l'angle entre les deux triangles  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_2\text{OH}$  du groupe pyroborate accompagne la substitution de Mg par  $\text{Fe}^{2+}$  et Mn, en maintenant presque inchangées les dimensions de la maille.

Si l'on rapproche le comportement thermique de la szaïbelyite de celui (très proche) des serpentines, largement utilisées par l'industrie en tant qu'«amiante», il en découle, pour un habitus très voisin et face à un très actuel "problème de l'amiante", où l'on se propose de trouver des

remplaçants moins nocifs de la chrysotile, qu'on peut imaginer des applications industrielles pour la szaïbelyite. Cette étude ne s'est pas proposée de répondre au problème d'une utilisation à but industriel de ce minéral, mais on doit noter que ce dernier est remarquablement stable par rapport aux borates exogènes et la présence de dépôts importants de skarns à szaïbelyite est encourageante pour une exploitation future. Si l'on ajoute la remarquable capacité des espèces borées, telles que la szaïbelyite et la kotoïte, à absorber les neutrons, ainsi que leur stabilité dans une matrice cimentaire, on a une idée d'une potentielle utilisation de ces minéraux dans l'industrie nucléaire, dans les bétons dopés, utilisés comme écrans des émissions neutroniques des déchets radioactifs.

## BIBLIOGRAPHIE

- AKHMANOVA, M.V. (1962): Investigation of the structure of natural borates by infrared absorption spectroscopy. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **3**, 1, 28-34 (en russe).
- ALBINO, G.V. (1995): Iron- and aluminium-rich serpentine and chlorite from the Boundary ultramaphic complex, Cape Smith Belt, New Quebec. *Canadian Mineralogist*, **33**, 559-568.
- ALEKSANDROV, S.M. (1961): Some geochemical peculiarities of the process of szaibelyitization of magnesian-ferruginous borates. *Geokhimiya*, **6**, 493-499 (en russe).
- ALEKSANDROV, S.M. (1968): Mineralogy and diagnosis of magnesian-ferruginous borates in the ludwigite-vonsenite series. *Mineralnoe Syrye*, **18**, 102-115 (en russe).
- ALEKSANDROV, S.M. (1974): Experimental study of kotoite abysophobity in the system MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. *Geokhimiya*, **12**, 1879-1882 (en russe).
- ALEKSANDROV, S.M. (1975): Geochemical peculiarities of the formation of boron-tin ores on deposits of Alaska, USA. *Geokhimiya*, **4**, 483-495 (en russe).
- ALEKSANDROV, S.M. (1982): Geochemistry of boron and tin in magnesian skarn deposits. Ed. Nauka, 272 p., Moscou (en russe).
- ALEKSANDROV, S.M. (1990): The geochemistry of skarn and ore deposits in dolomites. Ed. Nauka, 344 p., Moscou (en russe).
- ALEKSANDROV, S.M., AKHMANOVA, M.V., KARYAKIN, A.V. (1965): Investigation of borate minerals in ludwigite-vonsenite series by means of IR spectra. *Geokhimiya*, **9**, 1114-1119 (en russe).
- ALEKSANDROV, S.M., MALYSHEVA, T.V., RODIN, S.S. (1967): Investigations of the tin occurrence in magnesian-ferruginous borates using the Mössbauer effect. *Geokhimiya*, **10**, 1104-1110 (en russe).
- ALEKSANDROV, S.M., PERTSEV, N.N. (1968): Correlation between compositions of magnesium-iron borates and minerals associated with them in magnesian skarns. *Geokhimiya*, **11**, 1328-1337 (en russe).
- ALLEN, R.D. (1957): Differential thermal analysis of selected borate minerals. *Geol.Surv. Bull.*, **1036-K**, 193-208.
- ALLMANN, R. (1968): The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallographica*, **B 24**, 972-977.
- ALLMANN, R., DELNAVEZ, H.A. (1983): Synthesis of ferrous brucite, (Mg,Fe)(OH)<sub>2</sub>. *Fortschr. Miner.*, **61**, 3-4.
- ALLMANN, R., LOHSE, H.H. (1966): Die Kristallstruktur des Sjögrenits und eines

- Umwandlungsproduktes des Koenenits (= Chlor-Manasseits). *N. Jb. Miner. Mh.*, **1**, 161-181.
- AMMOU-CHOKROUM, M., PIANELLI, A. (1970): Etude du comportement thermique de matériaux ferralitiques à l'aide d'un four monté sur diffractomètre à rayons X. *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.*, **93**, **1**, 101-113.
- ANDRIEUX, L., WEISS, G. (1944): Sur l'attaque anodique du fer et la formation d'un boroferrite par électrolyse ignée. *Comptes rendus Acad. Sci. Paris*, **218**, 615-617.
- APPLEMAN D. E., EVANS H. T. (1973): Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. *National Technical Information Service, US Department of Commerce*, Document P.B.-216, 188 p, Springfield, Virginia.
- ARRENS, P.L. (1951): A study of differential thermal analysis of clays and clay minerals. Ed. Excelsiors Foto-Offset's, 406 p, Gravehage, Hollande.
- AUTEFAGE, F., FONTAN, F. (1985): Comportement de minéraux hydratés au cours de leur analyse à la microsonde électronique. *Bulletin de Minéralogie*, **108**, 293-304.
- BAILEY, S.W. (1988): Chlorites: structures and crystal chemistry. In: Hydrous phyllosilicates. *Reviews in Mineralogy*, vol. 19, Ed. S.W. Bailey, 347-398.
- BAILEY, S.W., LISTER, J.S. (1989): Structures, compositions, and X-ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 193-202.
- BANATEANU, G. (1966): Prepararea acidului boric din mineralizarea borului în varul dolomitic. *St. Cerc. Chim.*, **14**, **9**, 605-614.
- BANATEANU, G., TOTOESCU, D., KISSLING, A., IVESCU, T., NICOLAU, E. (1965): Obținerea boraxului din materii prime indigene. *St. Cerc. Chim.*, **14**, **4**, 379-388.
- BARRESE, E., BURRAGATO, F., FLAMINI, A. (1984): A new synthesis of vonsenite. *N. Jb. Miner. Mh.*, **3**, 483-489.
- BARSUKOV, V.L., DERYUGYNA, N.N. (1960): An experimental investigation of the conditions of formation of kotoite - ascharite ores. *Geokhimiya*, **1**, 55-59 (en russe).
- BARSUKOV, V.L., EGOROV, A.P. (1957): The importance of the geochemical factors in the formation of hypogene borate deposits. *Geokhimiya*, **8**, 673-683 (en russe).
- BARSUKOV, V.L., KURILCHIKOVA, G.E. (1957a): The conditions of the formation of hypogene ascharite. *Geokhimiya*, **4**, 312-319 (en russe).
- BARSUKOV, V.L., KURILCHIKOVA, G.E. (1957b): The boron content of serpentinites. *Geokhimiya*, **5**, 456-459 (en russe).
- BARSUKOV, V.L., YEGOROV, A.P. (1957): Some geochemical peculiarities in the genetical conditions of hypogenic borate deposits. *Geokhimiya*, **8**, 673-683 (en russe).

- BASTA, E.Z. (1957): Accurate determination of the cell dimensions of magnetite. *Mineralogical Magazine*, **31**, 431-442.
- BAUMINGER, R., COHEN, S.G., MARINOV, A., OFER, S., SEGAL, E. (1961): Study of the low-temperature transition in magnetite and the internal fields acting on iron nuclei in some spinel ferrites, using Mössbauer absorption. *Physical Review*, **122**, **5**, 1447-1450.
- BAUR, W.H., KHAN, A.A. (1970): On the crystal chemistry of the salt hydrates. VI. The crystal structures of disodium hydrogen orthoarsenate heptahydrate and of disodium hydrogen orthophosphate heptahydrate. *Acta Crystallographica*, **B 26**, 1584-1596.
- BAYLISS, P. (1975): Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Canadian Mineralogist*, **13**, 178-180.
- BECK, C.W. (1950): Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. *American Mineralogist*, **35**, 985-1013.
- BELOV, N.V. (1967): Essays in structural mineralogy. XVIII. *Mineral. Sbornik*, **21**, **1**, 35-39 (en russe).
- BENOIT, P.H. (1986): *Indexing and least-squares powder diffraction program written by D. E. Appleman and H. T. Evans (1973) revised for microcomputer use*. Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania.
- BERDESINSKI, W. (1955): Synthetische Darstellung von Suanit. *N. Jb. Miner. Mh.*, **1**, 106-111.
- BERGER, S.V. (1949): The crystal structure of the isomorphous orthoborates of cobalt and magnesium. *Acta Chem. Scand.*, **3**, 660-675.
- BERGER, S.V. (1950): The crystal structure of cobaltpyroborate. *Acta Chem. Scand.*, **4**, 1054-1065.
- BERGERON, C.G., RUSSELL, C.K., FRIEBERG, A.M. (1963): Thermal analysis of lead borate glasses during crystallization. *Journ. American Ceram. Soc.*, **46**, 246-247.
- BERNAL, I., STRUCK, C.W., WHITE, J.G. (1963): New transition metal borates with the calcite structure. *Acta Crystallographica*, **16**, , 849-850.
- BERTAUT, E.F. (1950): Structures des boroferrites. *Acta Crystallographica*, **3**, **6**, 473-474.
- BERTAUT, E.F., BOCHIROL, L., BLUM, P. (1950): Synthèse et groupe d'espace des boroferrites. *Comptes rendus Acad. Sci. Paris*, **230**, 764-765.
- BETHELL, D.E., SHEPPARD, N. (1955): The infrared spectrum and structure of boric acid. *Trans. Faraday Society*, **51**, 9-15.
- BICKLE, M.J., POWELL, R. (1977): Calcite-dolomite geothermometry for iron-bearing carbonates. The Glockner Area of the Tauern Window, Austria. *Contrib. Miner. Petrol.*, **59**, 281-292.
- BIGGAR, G.M. (1970): Molybdenum as a container for melts containing iron oxide. *Amer. Ceram.*

- Soc. Bull.*, **49**, 286-288.
- BLANC, P., ARBEY, F., CROS, P., CESBRON, F., OHNENSTETTER, D. (1994): Application de la microscopie électronique à balayage et de la cathodoluminescence à des matériaux géologiques (sulfates, carbonates, silicates). *Bull. Soc. Géol. France*, **165**, **4**, 343-355.
- BLEAHU, M., BORDEA, S., BORDEA, J., ISTRATE, G., TOMESCU, C., PILIUTA, A.M. (1985): La carte géologique de la Roumanie à l'échelle 1:50000e. La feuille Pietroasa. Note explicative. Editée par l'Institut de Géologie et Géophysique, Bucarest.
- BLOCK, S., BURLEY, G., PERLOFF, A., MASON, R.D. (1959): Refinement of the crystal structure of triclinic magnesium pyroborate. *J. Res. Nat. Bur. Standards*. **62**, 95-100.
- BLUM, P., BOZON, H. (1950): Préparation électrolytique et constantes cristallographiques de quelques composés oxygénés à base de bore, vanadium et titane. *Comptes rendus Acad. Sci. Paris*, **239**, 811-612.
- BOLOGNE, G., DUCHESNE, J.C. (1991): Analyse des roches silicatées par spectrométrie de fluorescence X: précision et exactitude. *Professional Paper - Ministère des Affaires Economiques. Administration des Mines. Service Géologique de Belgique*. **249**, 1-11.
- BONAZZI, P., MENCHETTI, S. (1989): Contribution to the crystal chemistry of the minerals of the ludwigite-vonsenite series. *N. Jb. Miner. Mh.*, **2**, 69-83.
- BONNIN, D., MULLER, S., CALAS, G. (1982): Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométries RPE, Mössbauer, EXAFS. *Bulletin de Minéralogie*, **105**, 467-475.
- BORDEA, S., DIMITRESCU, R., MANTEA, G., STEFAN, A., BORDEA, J., COSTEA, C., BLEAHU, M., LUPU, M., CODARCEA, V., LUPU, D., PILIUTA, A.M. (1988): La carte géologique de la Roumanie à l'échelle 1:50000e. La feuille Biharia. Note explicative. Editée par l'Institut de Géologie et Géophysique, Bucarest.
- BRAITSCH, O. (1960): Die Borate und Phosphate im Zechsteinsalz Sudhannovers. *Fortschr. Miner.*, **38**, 190-191.
- BRINDLEY, G.W. (1961): Chlorite minerals. In: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Brown, G. Ed., 242-296, Mineralogical Society, London.
- BRISI, C., EITEL, W. (1957): Identity of nocerite and fluoborite. *American Mineralogist*, **42**, 288-293.
- BROVKIN, A.A., ALEKSANDROV, S.M., NEKRASOV, I.YA. (1963): Roentgenographic data on minerals of ludwigite-vonsenite series. *Rentgenogr. Min. Syrya*, **3**, 16-34 (en russe).
- BROVKIN, A.A., NEKRASOV, I.YA. (1966): The dependence of the cell parameters of the minerals in szaibelyite - sussexite series on their chemistry. *Rentgenogr. Min. Syrya*, **5**, 19-26 (en russe).

- BROWN, E., DAIRIKI, J.M., DOEBLER, R.E., SHIHAB-ELDIN, A.A., JARDINE, L.J., TULL, J.K., BUYRN, A.B. (1978): Table of isotopes. John Wiley and Sons Ed., 344 p., New York.
- BROWN, G. (1961): Other minerals. In: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Brown, G. Ed., 467-488, Mineralogical Society, London.
- BUES, W., FÖRSTER, G., SCHMITT, R. (1966): Strukturen von Schmelzen im System Alkaliorthoborat-Metaborat. *Z. Anorg. Allg. Chemie*, **344**, 148-156.
- BURNS, P.C. (1995): Borate clusters and fundamental building blocks containing block polyhedra: Why few clusters are utilized as fundamental building blocks of structures. *Canadian Mineralogist*, **33**, 1167-1176.
- BURNS, P.C., GRICE, J.D., HAWTHORNE, F.C. (1995): Borate minerals. Polyhedral clusters and fundamental building blocks. *Canadian Mineralogist*, **33**, 1131-1151.
- BURT, D.M. (1972): Mineralogy and geochemistry of Ca - Fe - Si skarn deposits. Unpublished Ph. D. thesis, 200 p., Harvard University, U.S.A.
- BUTTLER, B.S., SCHALLER, W.T. (1917): Magnesioludwigite, a new mineral. *Washington Ac. Sci. J.*, **7**, 29.
- CABANNES-OTT, C. (1957): Sur la structure de quelques hydroxydes naturels de type XOOH. *Comptes rendus Acad. Sci. Paris, D*, **244**, 2491-2495.
- CALLÈRE, S. (1936): Contribution à l'étude des minéraux de serpentines. *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*. **LIX**, 163-326.
- CALLÈRE, S., HÉNIN, S. (1963): Minéralogie des argiles. Masson et C<sup>ie</sup> Ed., 355 p., Paris.
- CAPDECOMME, L. (1946): Propriétés optiques nouvelles de quelques minerais de fer orthorhombiques. *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*. **LXIX**, 1-12, 24-41.
- CARPENTER, A.B. (1967): Mineralogy and petrology of the system CaO-MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at Crestmore, California. *American Mineralogist*, **52**, 1222-1234.
- CARUSO, L.J., CHERNOSKY, J.V., JR. (1979): The stability of lizardite. *Canadian Mineralogist*, **17**, 757-769.
- CAUSIN, P., NUSINOVICI, J., BEARD, D.W. (1988): Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT search / match program. *Advances in X-ray Analysis*, **31**, 423-430.
- CHERNOSKY, J.V., JR. (1971): Minerals of the serpentine group. *Carnegie Institute of Washington Yearbook*, **70**, 153-157.
- CHERNOSKY, J.V., JR. (1975): Aggregate refractive indices and unit cell parameters of synthetic serpentine in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *American Mineralogist*, **60**, 200-208.
- CHEVALIER, R., MATHIEU, S., GIRARD, J. (1948): Monographie du boroferrite ferreux. *Bull. Soc.*

- Chim. France*, **15**, 611.
- CHRIST, C.L., CLARK, J.R. (1977): A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates. *Phys. Chem. Minerals*, **2**, 59-87.
- CHRISTIE, O.H.J. (1965): Substitutions in the olivine layer of norbergite. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, **45**, 429-433.
- CIOFLICA, G., VLAD, S. (1968): Observatii asupra skarnelor de la Baita Bihorului. *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **13**, 43-50.
- CIOFLICA, G., VLAD, S. (1973): The correlation of the Laramian metallogenetic events belonging to the Carpatho-Balkan area. *Rev. Roum. Géol., Géophys., Géogr., sér. Géol.*, **17**, 217-224.
- CIOFLICA, G., VLAD, S., IOSOF, V., PANICAN, A. (1974): Metamorfismul termic si metasomatic al formatiunilor paleozoice din unitatea de Arieseni de la Baita Bihorului. *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **19**, 49-68.
- CIOFLICA, G., VLAD, S., STOICI, S. (1971): Répartition de la minéralisation dans les skarns de Baita Bihorului. *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **15**, 43-58.
- CIOFLICA, G., VLAD, S., VOLANSCHI, E., STOICI, S. (1977): Skarnele magneziene cu mineralizatii asociate de la Baita Bihorului. *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **22**, 39-57.
- CLARK, A.M. (1993): Hey's mineral index. Mineral species, varieties and synonyms. Third edition. Chapman & Hall Ed., 852 p., London - Glasgow - New York - Tokyo - Melbourne - Madras.
- CLARK, J.R. (1965): Cristallographic data for the iron borate mineral, hulsite. *American Mineralogist*, **50**, 249-254.
- CODARCEA, A. (1931): Studiu geologic si petrografic al regiunii Ocna de Fier - Bocsă Montana (jud. Caras - Banat). *An. Inst. Geol. Rom.*, **XV**, 424 p.
- CODARCEA, A., KISSLING, A., KISSLING, M. (1957): Asupra ludwigitului de la Ocna de Fier. *Bul. St. Geol.-Geogr.*, **3-4**, **II**, 515-527.
- COGULU, E., LAURENT, R. (1984): Mineralogical and chemical variations in chrysotile veins and peridotite host-rocks from the Asbestos Belt of southern Quebec. *Canadian Mineralogist*, **22**, 173-184.
- CRANE, R.L., EHLERS, E.G. (1969): The system  $MgF_2$ - $MgO$ - $H_2O$ . *American Journal of Science*, **267**, 1105-1111.
- CRESSEY, B.A. (1979): Electron microscopy of serpentine textures. *Canadian Mineralogist*, **17**, 741-756.
- DA SILVA, J.C., CLARK, J.R., CHRIST, C.L. (1955): Crystal structure of ludwigite,  $Mg_2Fe^{3+}BO_3O_2$ . *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **66**, **12/2**, 1540-1541.

- DAL NEGRO, A., TADINI, C. (1974): Refinement of the crystal structure of fluoborite,  $Mg_3(F,OH)_3(BO_3)$ . *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **21**, 94-100.
- DATTA, R.K., ROY, R. (1968): Order-disorder in  $MgAl_2O_4$ . The systems  $MgAl_2O_4 - LiAl_5O_8$ ,  $MgAl_2O_4 - NiCr_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4 - NiAl_2O_4 - ZnAl_2O_4$ . *American Mineralogist*, **53**, 1456-1475.
- DAVIS, H.M., KNIGHT, M.A. (1945): The system magnesium oxide - boric oxide. *Journ. American Ceram. Soc.*, **28**, 97-102.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. (1982): Rock-forming minerals. Vol. I. Orthosilicates. Longman Ed., 919 p., London.
- DE WAAL, S.A., VILJOEN, E.A., CALK, L.C. (1974): Nickel minerals from Barberton, South Africa. VII. Bonaccordite, the nickel analogue of ludwigite. *Trans. Geol. Soc. South Africa*, **77**, 3, 373-375.
- DIMAN, E.N., NEKRASOV, I.YA. (1969): Experimental study of the conditions of formation of the tin borate, hulsite. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **189**, 6, 1351-1354 (en russe).
- DUBRU, M. (1986): Pétrologie et géochimie du marbre à brucite et des borates associés au gisement de tungstène de Costabonne (Pyrenées Orientales, France). Thèse pas publiée, Université Catholique de Louvain, 437 p., Louvain-la-Neuve, Belgique.
- DUFFY, C.J., GREENWOOD, H.J. (1979): Phase equilibria in the system  $MgO-MgF_2-SiO_2-H_2O$ . *American Mineralogist*, **64**, 1156-1174.
- DUNGAN, M.A. (1979): A microprobe study of antigorite and some serpentine pseudomorphs. *Canadian Mineralogist*, **17**, 771-784.
- DUNN, P.J., PEACOR, D.R., SIMMONS, W.B., NEWBURY, D. (1983): Fredrikssonite, a new member of the pinakiolite series from Långban, Sweden. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, **105**, 4, 335-340.
- DUVAL, C., LECOMTE, J. (1952): Spectres d'absorption infra-rouges des ions du type  $BO_2^-$  et  $BO_3^{3-}$ . *Bull. Soc. Chim. France*, **19**, 101-105.
- EAKLE, A.S. (1920): Vonsenite, a preliminary note on a new mineral. *American Mineralogist*, **5**, 141-143.
- EDOVIN, Y.I., UTEKHIN, G.M. (1962): On the fluoborite of Central Asia. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **142**, 3, 674-676 (en russe).
- EFFENBERGER, H., MEREITER, K., ZEMANN, J. (1981): Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithsonite and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite-type carbonates. *Zeitschr. f. Kristallogr.*, **156**, 233-243.

- EGGLETON, R.A. (1991): Gladstone-Dale constants for the major elements in silicates: Coordination number, polarizability and the Lorentz - Lorentz relation. *Canadian Mineralogist*, **29**, 525-532.
- ELLSWORTH, H.V., POTTEVIN, E. (1921): Camsellite, a new borate mineral from British Columbia, Canada. *Trans. Royal Soc. Can., Sec. IV, Ser. III*, **15**, 1-18.
- EMBREY, P.G., FULLER, J.P. (1980): A manual of new mineral names, 1892-1978. Oxford University Press, 467 p, Oxford.
- EPCHTEIN, E.M., DANILBTCHENKO, N.A., FEIGIN, YA.M. (1981): The calculation of the structural formula of spinels. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **XCXX**, **4**, 429-436 (en russe).
- ERD, R.C., FOORD, E.E. (1988): Chestermanite, a new member of the ludwigite-pinakiole group from Fresno County, California. *Canadian Mineralogist*, **26**, 911-916.
- ESKOLA, P., JUURINEN, A. (1952): Fluoborite from Pitkäranta. *Bull. Comm. Geol. Finlande*, **157**, 111-114.
- ESSENE, E.J. (1983): Solid solutions and solvi among metamorphic carbonates with applications to geologic thermobarometry. In: Carbonates: Mineralogy and chemistry. *Reviews in Mineralogy*, vol. 11, Ed. R.J. Reeder, 77-96.
- EVANS, B.W. (1977): Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **5**, 397-447.
- EVANS, B.W., TROMMSDORF, V. (1983): Fluorine hydroxyl titanian clinohumite in alpine recrystallized garnet peridotite: compositional controls and petrological significance. *American Journal of Science*, **283-A**, 1-28.
- FAIRCHILD, I.J. (1983): Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcites: new data and review. *Sedimentology*, **30**, 579-583.
- FARMER V.C. (1974): The layer silicates. In: Farmer V. C. ed.: The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society Monograph, **4**, 539 p., London, 331-365.
- FAURE, G. (1986): Principles of isotope geology. Second Edition. John Wiley and Sons Ed., 589 p., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- FAWCETT, J.J., YODER, H.S. (1966): Phase relationships of chlorites in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *American Mineralogist*, **51**, 353-380.
- FEDERICO, M. (1957): Sulla breislakite. *Periodico di Mineralogia*, **26**, **1**, 191-210.
- FEDERICO, M. (1958): Il processo di alterazione de la breislakite. *Periodico di Mineralogia*, **27**, **2**, 293-302.
- FIALIN, M., RÉMY, H. (1994): Analyse du bore (1-2 poids %) et du béryllium (3-4 poids %) à la

- microsonde électronique. *Bull. Liaison Soc. Fr. Minér. Cristallogr.*, **6**, 2, 26.
- FLAMINI, A. (1966): Sulla composizione chimica della nocerite. *Periodico di Mineralogia*, **35**, 1, 205-215.
- FLAMINI, A., GRAZIANI, G., PAGLIUCA, G. (1979): Synthesis of the fluorine end member of the fluoborite series. *American Mineralogist*, **64**, 229-231.
- FLEISCHER, M., MANDARINO, J.A. (1995): Glossary of mineral species. Seventh edition. The Mineralogical Record Inc., 280 p, Tucson.
- FONTEILLES, M. (1978): Les mécanismes de la métasomatose. *Bulletin de Minéralogie*, **101**, 166-194.
- FOSTER, M.D. (1962): Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, **414-A**, 1-33.
- FRANZ, G., ACKERMAND, D., KOCH, E. (1981): Karlite,  $Mg_7(BO_3)_3(OH, Cl)_5$ , a new borate mineral and associated ludwigite from the Eastern Alps. *American Mineralogist*, **66**, 872-877.
- FRIEDMAN, G.M. (1959): Identification of carbonate minerals by staining methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, **29**, 87-97.
- FROST, B.R. (1975): Contact metamorphism of serpentinite, chloritic blackwall and rodingite at Paddy-Go-Easy Pass, central Cascades, Washington. *Journal of Petrology*, **16**, 272-313.
- GADSDEN, J.A. (1975): Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. Butterworths Ed., 277 p., London.
- GALAN, E., LISO, M.J., LA IGLESIA, A. (1981): Comportamiento termico de la vonsenita. *Sociedad Española de Mineralogia, Volumen Extraordinario*, **2**, 35-40.
- GEJER, P. (1926): Norbergite and fluoborite, two new minerals from the Norberg mining district. *Geol. Fören. Stokholm Förhandl.*, **48**, 84-85.
- GHEITH, M.A. (1952): Differential thermal analysis of certain iron oxides and oxide hydrates. *American Journal of Science*, **250**, 677-695.
- GHEORGHITA, I. (1975): Studiul mineralogic si petrografic al regiunii Moldova Noua (zona Suvorov-Valea Mare). *St. Tehn. Econ. Inst. Geol. Geofiz., ser. I*, **11**, 188 p.
- GHERASI, N. (1969): Microfaciesuri, metamorfism termic si metasomatic în bazinul superior al Crisului Negru. *D. S. Com. St. Geol., Inst. Geol.*, **LIV/3**, 23-54.
- GIUSCA, D., CIOFLICA, G., SAVU, H. (1966): Caracterizarea petrologica a provinciei banatitice. *An. Com. Stat Geol.*, **XXXV**, 13-45.
- GIUSCA, D., MÂRZA, I. (1976): Mineralizari de contact în dolomitele cristaline din Valea Ierii (Muntii Apuseni). *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **21**, 21-29.

- GIUSCA, D., SAVU, H., BORCOS, M. (1967): Asupra stratigrafiei sisturilor cristaline din Muntii Apuseni. *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **12/1**, 41-56.
- GLADSTONE, J.H., DALE, T.P. (1864): Researches on the refraction, dispersion, and sensitiveness of liquids. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **153**, 317-343.
- GOGA, I. (1973): Caracteristicile geologo-structurale ale zacământului de molibden Baita Bihor și legatura mineralizatiei cu intruziunile mici. Thèse pas publiée, Université de Bucarest, 234 p., Archive de R.A.M.R. Bucarest, Roumanie.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1958): *Geochemistry*. Oxford University Press, 730 p., Oxford - New York - Toronto - Melbourne - Wellington - Bombay - Hong Kong.
- GOLDSMITH, J.R. (1960): Evolution of dolomite from calcite. *Journal of Geology*, **68**, 103-109.
- GOLDSMITH, J.R. (1983): Phase relations of rhombohedral carbonates. In: *Carbonates: Mineralogy and chemistry. Reviews in Mineralogy*, vol. 11, Ed. R.J. Reeder, 49-76.
- GOLDSMITH, J.R., GRAF, D.L., CHODOS, A.A., JOENSUU, O.I., MCVICKER, L.D. (1958): Relation between lattice constants and composition of the calcium-magnesium carbonates. *American Mineralogist*, **43**, 84-101.
- GOLDSMITH, J.R., GRAF, D.L., JOENSUU, O.I. (1955): The occurrence of magnesian calcites in nature. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **7**, 212-230.
- GOLDSMITH, J.R., NEWTON, R.C. (1969): PTX relations in the system  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$  at high temperatures and pressures. *American Journal of Science.*, **267-A**, 160-190.
- GOLOUBINOW, R., JEDWAB, J., JOURAVSKY, G. (1953): Sur la présence de la saïbelyite dans les gisements d'amiante chrysotile de la région de Bou Azzer (Maroc méridional). *Notes du Serv. Géol. Rabat*, **7**, 117, 269-271.
- GÖTZ, W., HERRMANN, V. (1966): Zur Synthese und Kristallographie eines Co-Ludwigits,  $\text{Co}_2\text{Co}(\text{O}_2/\text{BO}_3)$ . *Naturwissenschaften*, **53**, 475.
- GRAF, D.L., GOLDSMITH, J.R. (1955): Dolomite - magnesian calcite relation at elevated temperatures and  $\text{CO}_2$  pressures. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **7**, 109-128.
- GRAF, D.L., GOLDSMITH, J.R. (1956): Some hydrothermal synthesis of dolomite and protodolomite. *Journal of Geology*, **64**, 173-186.
- GRAMENITSKY, E.H. (1966): Analysis of paragenesis of fluoborite. *Geol. Rud. Mest.*, **8**, **1**, 16-32 (en russe).
- GRIGORIEV, A.P., BROVKIN A.A. (1969): A study of the sellaite - kotoite binary section of the  $\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  system. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **186**, **6**, 1387-1390 (en russe).
- GRIGORIEV, A.P., BROVKIN A.A., NEKRASOV, I.YA. (1966): About a new variety of ascharite. *Dokl.*

- Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **166**, **4**, 937-940 (en russe).
- GRIGORIEV, A.P., NEKRASOV, I.YA. (1963): Hydrothermal synthesis of minerals of the ludwigite-vonsenite series. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **151**, **3**, 671-674 (en russe).
- GRIGORIEV, A.P., NEKRASOV, I.YA. (1966): Borates of high-temperature part of MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Geol. Rud. Mest.*, **8**, **2**, 21-32 (en russe).
- GUITARD, G., LAFFITTE, P. (1960): Les calcaires métamorphiques et les skarns du Pic de Costabonne (Pyrénées Orientales). *Sciences de la Terre*, **6**, 59-137.
- GULIAEV, A.P. (1971): Fluoborite from the apodolomitic gneisses (Kazakhstan). *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **C**, **5**, 638-640 (en russe).
- GUSEV, G.M., SHUMSKAYA, L.G., LIOMINA, N.M. (1987): The modelling of brucite transformation processes. *Geologiya i Geofizika*, **10** (333), 54-59.
- HAGGERTY, S.E. (1976): Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. In: Oxide minerals. *Reviews in Mineralogy*, vol. 3, Ed. D. Rumble III, Hg101-Hg300.
- HANG, K'AN-TZU (1957): The fibrous ludwigite of Kuantien. *Geological Review*, **17**, 180-182 (en chinois).
- HARKER, R.I., TUTTLE, O.F. (1955): Studies in the system CaO-MgO-CO<sub>2</sub>. Part 1; Part 2. *American Journal of Science.*, **253**, 209-224; 274-282.
- HARRISON, R.K., AITKENHEAD, N., YOUNG, B.R., DAGGER, P.F. (1975): Goethite from Hindlow, Derbyshire. *Bulletin of the Geological Survey of Great Britain*, **52**, 51-54.
- HART, P.B., SMALLWOOD, S.E.F. (1962): An examination of the infra-red spectra of borate anions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1047-1056.
- HÂRTOPANU, I., HÂRTOPANU, P., BALINTONI, I., BORCOS, M., LUPU, M., RUSU, A. (1982): La carte géologique de la Roumanie à l'échelle 1:50000e. La feuille Valea Ierii. Note explicative. Editée par l'Institut de Géologie et Géophysique, Bucarest.
- HAWTHORNE, F.C. (1988): Mössbauer spectroscopy. In: Spectroscopic methods in mineralogy and geology. *Reviews in Mineralogy*, vol. 18, Ed. F.C. Hawthorne, 255-340.
- HAWTHORNE, F.C., COOPER, M., BOTTAZZI, P., OTTOLINI, L., ERCIT, T.S., GREW, E.S. (1995): Micro-analysis of minerals for boron by SREF, SIMS and EMPA: A comparative study. *Canadian Mineralogist*, **33**, 389-397.
- HELLER, G. (1970): Darstellung und Systematisierung von Boraten und Polyboraten. *Fortschr. Chem. Forschung.*, **15**, 206-280.
- HEMLEY, J.J., MONTOYA, J.W., SHAW, D.R., LUCE, R.W. (1977): Mineral equilibria in the MgO-H<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> system: Talc-antigorite-forsterite-antophyllite-enstatite stability relations and

- some geologic implications in the system. *American Journal of Science*, **277**, 353-383.
- HERZBERG, G. (1945): Molecular spectra and molecular structure. Van Nostrand Reinhold Company, 745 p., New York.
- HEY, M.H. (1954): A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine*, **30**, 277-292.
- HIGGINS, D.F. (1918): Geology and ore deposits of the Collbran contact of the Suan Mining Concession, Korea. *Economic Geology*, **13**, **1**, 1-33.
- HINTHORNE, J.R., RIBBE, P.H. (1974): Determinations of boron in chondrodite by ion microprobe mass analysis. *American Mineralogist*, **59**, 1123-1126.
- HROUDA, F. (1982): Magnetic anisotropy. *Geophysical Survey*, **5**, 37-82.
- HSIEH, HSIEN-TE (1966): Characteristics of crystal structure of borates and crystal-chemical classification of borate minerals. *Sci. Abstr. China Earth Sci.*, **4**, 6-7.
- HUBER-SCHAUSBERGER, I., SCHROLL, E. (1967): UV-Lumineszenz und Seltenerdgehalte im Flussspaten. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, **8**, 1333-1342.
- HUTCHEON, I., MOORE, J.M. (1973): The tremolite isograd near Marble Lake, Ontario. *Canadian J. Earth Sciences*, **10**, 936-947.
- IANCU, V., BALINTONI, I. (1986): The mineral assemblages and parageneses in the metamorphics of the Baia de Aries Group - Apuseni Mountains. In: Mineral parageneses. Theophrastus publications S.A. Ed., 473-493, Athens.
- IANOVICI, V., DIMITRIU, A. (1966): Legi de distributie a concentratiei elementelor chimice în roci carbonatice. II Dolomitele cristaline de la Buru (Muntii Apuseni). *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **11/1**, 105-113.
- IANOVICI, V., GIUSCA, D., GHITULESCU, T., BORCOS, M., LUPU, M., BLEAHU, M., SAVU, H. (1969): Evolutia geologica a Muntilor Metaliferi. Ed Academiei, 741 p., Bucarest.
- ILINCA, G., MARINCEA S., RUSSO-SANDULESCU, D., IANCU, V., SEGHEDI, I. (1993): Mineral occurrences in Southwestern Banat, Romania. *Rom. J. Mineralogy*, **76**, **suppl. 2**, 40 p.
- IONESCU, J., POPESCU, M., ÎNTORSUREANU, I. (1971): Prezentă ludwigitului în skarnele de la Baisoara - Muntii Apuseni. *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **16/2**, 503-509.
- IOSOF, V., NEACSU, V. (1980): Analysis of silicate rocks by atomic absorption spectrometry. *Rev. Roum. Chim.*, **25**, **4**, 589-597.
- ISTRATE, G., UDUBASA, G. (1981): Contributii la cunoasterea metalogenezei masivului banatitic de la Budureasa (Muntii Apuseni). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **LXV/2**, 5-19.
- ITO, J. (1962): A new method of decomposition from refractory minerals and its application to the determination of ferrous iron and alkalies. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 225-228.

- ÎNTORSUREANU, I., POPESCU, M. (1973): Contributii la cunoasterea mineralizatiei de bor din zacământul de la Baisoara (Muntii Apuseni). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **LIX/2**, 39-52.
- JAFFE, H.W. (1956): Application of the rule of Gladstone and Dale to minerals. *American Mineralogist*, **41**, 757-777.
- JAHANBAGLOO, I.C. (1969): X-ray diffraction study of olivine solid solution series. *American Mineralogist*, **54**, 246-250.
- JOHANNES, W. (1968): Experimental investigation of the reaction forsterite + H<sub>2</sub>O = serpentine and brucite. *Contrib. Miner. Petrol.*, **19**, 309-315.
- JOHNSON, R.W., TILLEY, C.E. (1940): On fluoborite from Selibin, Malaya. *Geol. Mag.*, **77**, **2**, 141-144.
- JONES, N.W., RIBBE, P.H., GIBBS, G.V. (1969): Crystal chemistry of the humite minerals. *American Mineralogist*, **54**, 391-411.
- KAN, X., XIE, H., LI, Y., ZHANG, E. (1984): The magnetically-ordering of ludwigite and synthetic vonsenite and their Mössbauer spectra. *Geological Review*, **29**, 928-931.
- KANISHCHEV, A.D., PERTSEV, N.N. (1969): Kotoite and alumoludwigite mineralization in the Korotkovskoie skarn deposit (Central Zabaikalye). *Geol. Rud. Mest.*, **XI**, **2**, 42-51 (en russe).
- KAUFFMAN, A.J., DILLING, E.D. (1950): Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals, with a description of the apparatus used. *Economic Geology*, **45**, **3**, 222-244.
- KEARNS, L.E. (1975): Fluoborite, a new locality. *Mineralogical Record*, **6**, **4**, 174-175.
- KERRICK, D.M. (1970): Contact metamorphism in some areas of the Sierra Nevada, California. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **81**, 2913-2938.
- KING, R.W., KERRICH, R.W., DADDAR, R. (1988): REE distributions in tourmaline: An INAA technique involving pretreatment by B volatilization. *American Mineralogist*, **73**, 424-431.
- KISSLING, A. (1967): Studii mineralogice si petrografice în zona de exoskarn de la Ocna de Fier (Banat). Ed Academiei, 127 p., Bucarest.
- KNOFF, A., SCHALLER, W.T. (1908): Two new boron minerals of contact metamorphic origin. *American Journal of Science*, **25**, 323-331.
- KOCH, S. (1960): Ludwigite from Ocna de Fier (Vaskö, Banat, Romania). *Acta Univ. Szeged., Miner.-Petr.*, **13**, 9-16.
- KONEV, A.A., LEBEDEVA, V.S., KASHAEV, A.A., USHCHAPOVSKAYA, Z.F. (1970): Azoproite, a new mineral of the ludwigite group. *Zap. Vses. Miner. Obshch.*, **XCIX**, **2**, 225-231 (en russe).
- KONNERT, J.A., APPLEMAN, D.E., CLARK, J.R. (1969): The crystal structure of the borate mineral,

- hulsite. *Program of Amer. Crystallogr. Assoc. Meet., Seattle, Washington*, 59.
- KONNERT, J.A., APPLEMAN, D.E., CLARK, J.R., FINGER, L.W., KATO, T., MYURA, Y. (1976): Crystal structure and cation distribution of hulsite, a tin-iron borate. *American Mineralogist*, **61**, 116-122.
- KORZHINSKII, D.S. (1965): Abriss der metasomatischen Prozesse. Akademie Verlag, 195 p, Berlin.
- KRAVCHUK, T.A., NEKRASOV, I.YA., GRIGORIEV, A.P. (1966): Conditions of formation for the minerals in the ludwigite-vonsenite series according to experimental data. *Zap. Vses. Miner. Obshch.*, **XCV**, 3, 272-286 (en russe).
- KRETZ, R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, **68**, 272-279.
- KURASH, V.V., URUSOV, V.S., MALYSHEVA, T.V., ALEKSANDROV, S.V. (1972): Causes of Mg-Fe ordering in the ludwigite-paigeite isomorphous series. *Geokhimiya*, **2**, 142-157 (en russe).
- KUSACHI, I., HENMI, C., KOBAYASHI, S. (1995): Takedaite, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, **59**, 549-552.
- KUZEL, H.J. (1963): Untersuchung des Dreistoffsystems MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *N. Jb. Miner. Abh.*, **100**, 3, 322-338.
- KUZEL, H.J. (1964): Zur Kenntnis des Systems MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Synthese und röntgenographische Untersuchungen der Verbindung MgO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *N. Jb. Miner. Mh.*, **12**, 357-360.
- KWAK, T.A.P., NICHOLSON, M. (1988): Szaibelyite and fluoborite from the Saint Dizier skarn deposit, NW Tasmania, Australia. *Mineralogical Magazine*, **52**, 710-716.
- LARSEN, E.S. (1921): The microscopic determination of the nonopaque minerals. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **679**, 30-32.
- LARSON, H., CHIPMAN, J. (1954): Activity of iron in iron-platinum solid solutions. *Acta Metallurgica*, **2**, 1-2.
- LAZAR, C., ÎNTORSUREANU, I. (1982): Contributii la cunoasterea zacamântului de fier de la Masca-Baisoara (Muntii Apuseni). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **LXVII/1**, 45-69.
- LEE, MING-HUANG (1958): A preliminary study of szaibelyite from Fengchen, Lianonin. *Geological Review*, **18**, 227-229 (en chinois).
- LEONARD, B.F., VLISIDIS, A.C. (1961): Vonsenite at the Jayville magnetite deposit, St. Lawrence County, New York. *American Mineralogist*, **46**, 786-811.
- LEONARD, B.F., HILDEBRAND, F.A., VLISIDIS, A.C. (1962): Members of the ludwigite-vonsenite series and their distinction from ilvaite. In: Petrologic studies. A volume to honor A.F. Buddington. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 523-568.
- LINDSLEY, D.H. (1976): The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the

- Fe-Ti oxides. In: Oxide minerals. *Reviews in Mineralogy*, vol. 3, Ed. D. Rumble III, L1-L60.
- LIPPINCOTT, E.R., SCHROEDER, R. (1955): One-dimensional model of the hydrogen bond. *Journal of Chemical Physics*, 23, 6, 1099-1106.
- LISITSIN, A.E., RUDNEV, V.V., GAFT, A.L., DOBROVOLSKAYA, N.V., DARA, O.M., TKACHEVA, T.V. (1985 a): New data on ludwigite and ascharite in skarn-magnetite deposit Taiga (South Yakutia). *Zap. Vses. Miner. Obshch.*, CXIV, 1, 62-72 (en russe).
- LISITSIN, A.E., RUDNEV, V.V., YURKINA, K.V. (1985 b): Suanite and associated minerals in the boron-magnesian skarn deposit at Tazhnoe (Southern Yakutia). *Mineralogicheskii Zhurnal*, 7, 5, 32-40 (en russe).
- LONG, J.V.P., AGRELL, S.O. (1965): The cathodoluminescence of minerals in thin sections. *Mineralogical Magazine*, 34, 318-326.
- LÖW, M. (1911): Einige seltene Mineralien aus den Gruben Vaskö in Comit. Krasso-Szöreny. *Földt. Közl.*, 41, 811-815, Budapest.
- MACKENZIE, F.T., BISCHOFF, W.D., BISHOP, F.C., LOJENS, M., SCHOONMAKER, J., WOLLAST, R. (1983): Magnesian calcites: low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior. In: Carbonates: Mineralogy and chemistry. *Reviews in Mineralogy*, vol. 11, Ed. R.J. Reeder, 97-144.
- MALINKO, S.V., PERTSEV, N.N. (1983): Clinokurchatovite, a new structural modification of kurchatovite. *Zap. Vses. Miner. Obshch.*, CXII, 4, 483-487 (en russe).
- MALLARD, E. (1887): Examen des diverses substances cristallisées. *Comptes rendus Acad. Sci. Paris*, 105, 1260.
- MALYSHEVA, T.V., YERMAKOV, A.N., ALEKSANDROV, S.M., KURASH, V.V. (1971): Mössbauer study of isomorphism in borates of ludwigite and vonsenite series. In: Proceedings of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect, Tihany, 1969. Akademiai Kiado, 745-750, Budapest.
- MANDARINO, J.A. (1976): The Gladstone-Dale relationship - Part I: Derivation of new constants. *Canadian Mineralogist*, 14, 498-502.
- MANDARINO, J.A. (1979): The Gladstone-Dale relationship - Part III: Some general applications. *Canadian Mineralogist*, 17, 71-76.
- MARAKUSHEV, A.A. (1965): Problems of the mineral facies of metamorphic and metasomatic rocks. Ed. Nauka, 337 p., Moscou (en russe).
- MARAKUSHEV, A.A., LAGOVSKAYA, E.A. (1965): Effect on the chemical potential of boron in hydrothermal solutions on the composition of ludwigite in paragenesis with magnetite. *Akad.*

- Nauk. S.S.S.R. Soobsch. Dal.*, **24**, 3-8 (en russe).
- MARIANO, A.N., ITO, J, RING, P.J. (1973): Cathodoluminescence of plagioclase feldspars. *Abstracts Geol. Soc. Amer. Annual Meeting, Section on Silicate Mineralogy*, 24.
- MARIANO, A.N., RING, P.J. (1975): Europium-activated cathodoluminescence in minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 5, 649-660.
- MARINCEA, S. (1992): New data concerning szaibelyite from Romania: The Gruiului Hill occurrence (Aleului Valley, Bihor Mountains). *Rom. J. Mineralogy*, **75**, 69-85.
- MARINCEA, S. (1993a): Once again: On the ludwigite from the type locality, Ocna de Fier (Banat, Romania). *Rom. J. Mineralogy*, **76**, suppl. 1, 29-30.
- MARINCEA, S. (1993b): Mineralogical data concerning the magnesian hornfels in the Pietroasa area (Bihor Mountains). *Rom. J. Mineralogy*, **76**, 1, 29-41.
- MARINCEA, S., CRISTEA, C. (1992): Ludwigite, szaibelyite and pyroaurite at Cacova Ierii (Gilau Mountains): New occurrences in the Romanian Banatitic Province. *Rom. J. Mineralogy*, **75**, suppl. 1, 23-24.
- MARINCEA, S., CRISTEA, C. (1995): Ludwigite, szaibelyite and pyroaurite at Cacova Ierii (Gilau Mountains): New occurrences in the Banatitic Province in Romania. *Rom. J. Mineralogy*, **76/2**, 67-84.
- MARINCEA, S., GUY, B. (1996): New data on kotoite from the co-type locality, Baita Bihor, Romania. *An. Inst. Geol. Rom.*, **69**, suppl. 1, 122-124.
- MARINCEA, S., ILINCA, G., NITOI, E., STELEA, G., CRISTEA, C., TOMOSOIU, V. (1996): Mineralogical monographs in areas of skarn and hornfels associated with banatites in Romania. II. Ilvaite and vesuvianite. *An. Inst. Geol. Rom.*, **69**, 2, 503-505.
- MÂRZA, I. (1969): Evolutia unitatilor cristaline din sud-estul Muntelui Mare. Ed Academiei, 166 p., Bucurest.
- MÂRZA, I., MÂRZA, L. (1974): Asupra prezentei hisingeritului în zacamîntul pirometasomatic de fier de la Masca (valea Iara, Muntii Apuseni). *St. Cerc. Geol. Geofiz. Geogr., ser. Geol.*, **19**, 69-75.
- MAXWELL, J.A. (1968): Rock and mineral analysis. Elving P. J., Kolthoff I. M. Eds. In: Chemical analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications. Vol. 27, Interscience Publishers, 584 p., London.
- MC GEE, J.J., SLACK, J.F., HERRINGTON, C.R. (1991): Boron analysis by electron microprobe using MoB<sub>4</sub>C layered synthetic crystals. *American Mineralogist*, **76**, 681-684.
- MC MURDIE, H.F., MORRIS, M.C., EVANS, E.H., PARETZKIN, B., WONG-NG, W., ZHANG, Y. (1987):

- Standard X-ray diffraction patterns from the JCPDS Research Associateship. *Powder Diffraction*, **2**, 1, 41-52.
- MELLINI, M., ZANAZZI, P.F. (1987): Crystal structures of lizardite-1T and lizardite 2H<sub>1</sub> from Coli, Italy. *American Mineralogist*, **72**, 943-948.
- MELLINI, M., ZANAZZI, P.F. (1989): Effects on pressure on the structure of lizardite-1T. *European Journal of Mineralogy*, **1**, 1, 13-19.
- MELNIK, U.M., ZINCHUK, N.N., KHARKIV, A.D. (1984): Borates from kimberlites from Yakutia. *Mineral. Sbornik*, **38**, 1, 12-18 (en russe).
- METZ, P. (1968): Bildungsbedingungen von Periklas, Calcit und Brucit bei der Zersetzung von Dolomit. *Der Aufschluss*, **17**, 13-20.
- MIDGLEY, H.G. (1951): Serpentine mineral from Lizard, Cornwall. *Mineralogical Magazine*, **29**, 526-530.
- MINGRAM, B. (1990): Kathodolumineszenz - ein petrologisches Hilfsmittel. *Z. Geol. Wiss.*, **18**, 11, 957-963.
- MITCHELL, A. (1966): Infra-red absorption of the orthoborate ion. *Trans. Faraday Society*, **62**, 530-533.
- MOENKE, H. (1962): Mineralspektren. Akademie Verlag, Berlin.
- MOKEYEVA, V.I. (1968): Refinement of the structure of ludwigite (Mg<sub>1.85</sub> Fe<sup>2+</sup><sub>0.15</sub>)(Fe<sup>3+</sup><sub>0.60</sub> Al<sub>0.40</sub>)BO<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and the distributions of Mg<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> in cation sites. *Geokhimiya*, **8**, 975-979 (en russe).
- MOKEYEVA, V.I., ALEKSANDROV, S.M. (1969): Distribution of magnesium and iron in the structure of borates in the ludwigite-vonsenite series. *Geokhimiya*, **4**, 428-435 (en russe).
- MOODY, J.B. (1976): An experimental study on the serpentinization of iron-bearing olivines. *Canadian Mineralogist*, **14**, 462-478.
- MOORE, H., MCMILLAN, P.W. (1956): A study of glasses consisting of the oxides of elements of low atomic weight. Part II. The absorptions characteristic of certain of the experimental glasses. *Journal of the Society of Glass Technology*, **40**, 97-161.
- MOORE, J.N., KERRICK, D., M. (1976): Equilibria in siliceous dolomites of the Alta aureole, Utah. *American Journal of Science*, **276**, 502-524.
- MOORE, P.B., ARAKI, T. (1974): Pinakiolite, Mg<sub>2</sub>Mn<sup>3+</sup>O<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>); warwickite, Mg(Mg<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O(BO<sub>3</sub>); wightmanite, Mg<sub>5</sub>(O)(OH)<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)·n H<sub>2</sub>O: Crystal chemistry of complex 3 Å wallpaper structures. *American Mineralogist*, **59**, 985-1004.
- MROSE, M.E., FLEISCHER, M. (1963): The probable identity of magnioborite with suanite. *American*

- Mineralogist*, **48**, 915-923.
- MURAD, E., SCHWERTMANN, U. (1980): The Mössbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides. *American Mineralogist*, **65**, 1044-1049.
- MUTLUER, T., TIMUCIN, M. (1975): Phase equilibria in the system MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journ. American Ceram. Soc.*, **58**, 196-197.
- NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M., RUNDLE, R.E. (1955): Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *Journ. American Chem. Soc.*, **77**, 6480-6486.
- NAMBU, M., HASEGAWA, S., MINATO, H., SAKURAL, K., SHIMAZAKI, Y., SUNAGAWA, I., TAKANO, Y., TAKEUCHI, Y. (1970): Introduction to Japanese minerals. Editée par Geological Survey of Japan, 208 p., Tokio.
- NEFEDOV, E.I. (1961): Magnioborite, a new mineral. *Materialy Vses. Nauchno-Issled. Geol. Inst.*, **45** (*Mineral Sbornik*, **2**), 243-247.
- NEKRASOV, I.YA., BROVKIN, A.A. (1966): The influence of the compositional variations of the minerals in ludwigite - vonsenite series on the topology of their infrared spectra. *Rentgenogr. Min. Syrya*, **5**, 27-32 (en russe).
- NEKRASOV, I.YA., MALINKO, S.V. (1973): Experimental study of the conditions of sakhaite formation. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **210**, **6**, 1427-1430 (en russe).
- NICKEL, E.H. (1983): Solid solutions in mineral nomenclature. *Rom. J. Mineralogy*, **76/1**, 3-5.
- NICKEL, E.H., MANDARINO, J.A. (1987): Procedures involving the I.M.A. Commission on New Minerals and Mineral Names, and guidelines on mineral nomenclature. *Bulletin de Minéralogie*, **110**, 717-741.
- NIKOLAEV, A.V. (1947): Physico-chemical study of natural borates. *Izd. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 107 p., Moscou (en russe).
- NIKOLAICHUK, G.V., NEKRASOV, I.J., SHASHKIN, D.P. (1970): Hydrothermal synthesis of kurchatovite in the system CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **190**, **4-6**, 936-939 (en russe).
- NISHIZAWA, O., MATSUI, Y. (1972): An experimental study of partition of magnesium and manganese between olivine and orthopyroxene. *Phys. Earth Planet. Int.*, **6**, 377-384.
- NITSAN, U. (1974): Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *Journal of Geophysical Research*, **79**, **5**, 706-711.
- NORRESTAM, R., NIELSEN, K., SOTOFTE, I., THORUP, N. (1989): Structural investigation of two synthetic oxyborates: the mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, Mg<sub>1.93(2)</sub>Mn<sub>1.07(2)</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>. *Zeitschr. f. Kristallogr.*, **189**, **1-2**, 33-41.

- NORRISH, K., HUTTON, J.T. (1969): An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 431-453.
- OFTEDAL, I. (1964): Note on boron-carrying minerals. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, **44**, 441-442.
- OKAZAKI, H., NAKAZIMA, S., MIZUNO, H. (1965): The crystal structure and the character of fluorescence in fluorescent MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgF<sub>2</sub> bodies. *Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan)*, **86**, 1015-1018.
- ORGANOVA, N.I. (1964): On the monoclinic szaibelyite. *Rentgenogr. Min. Syrya*, **4**, 5-9 (en russe).
- ORGANOVA, N.I. (1974): On the structure of ascharite. In: Crystal-chemistry and structure of the mineral species. Ed. Nauka, Moscou, p 15-19 (en russe).
- PALACHE, C. (1951): The minerals of Franklin and Sterling Hill, Sussex County, New Jersey. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, **180**, 127-128.
- PALACHE, C., BERMAN, H., FRONDEL, C. (1951): Dana's system of mineralogy. Seventh Edition. Vol. II, John Wiley and Sons Ed., 1124 p., New York.
- PAULIK, J., PAULIK, F. (1981): Simultaneous thermoanalytical examinations by means of the Derivatograph. Elsevier Scientific Publishing Company, 316 p., Amsterdam - Oxford - New York.
- PAULIK, J., PAULIK, F., ERDEY, L. (1958): Die Derivatograph. *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, **160**, 241-248.
- PAVELESCU, L., POP, G.O., WEISZ, E., POPESCU, G. (1985): La nature et l'âge du batholite banatitique de Bihor. *Rep. of the XII-th Congress of K.B.G.A., Cracow*, 98-101.
- PAVELESCU, L., POP, G.O., WEISZ, E., WEISZ, L. (1983): The new structural aspect of banatitic bodies in the Bihor Mountains. *An. Inst. Geol. Geofiz.*, **LXI**, 223-231.
- PEACOCK, M.A. (1942): On goethite and lepidocrocite. *Transactions of the Royal Society of Canada, Section IV*, **36**, 107-118.
- PECHOVSKII, V.V., KOSTIN, L.P. (1964): Chlorination of magnesium oxide. *Zhurnal Neorganiceskiii Khimii*, **9**, **2**, 467-469 (en russe).
- PENG, C.C., WU, C.Y., CHANG, P.P. (1963): Crystal structure of ascharite. *Sci. Sinica*, **12**, 1761-1764 (en russe).
- PENG, W., ZHANG, Y., XIE, H., XU, H. (1985): Theoretical analysis of vibration spectra of the ludwigite series. *Acta Mineralogica Sinica*, **5**, **1**, 43-47 (en chinois, résumé en anglais).
- PERTSEV, N.N. (1961): Harkerite and kotoite in skarns from Polar Yakutia. *Geologiya i Geophysica*, **7**, 102-105 (en russe).
- PERTSEV, N.N. (1971): Parageneses of boron minerals in magnesian skarns. Ed. Nauka, 192 p.,

- Moscou (en russe).
- PERTSEV, N.N. (1977): Metamorphism and high-temperature metasomatism of carbonates. Ed. Nauka, 256 p., Moscou (en russe).
- PERTSEV, N.N. (1991): Magnesian skarns. In: Skarns. Their genesis and metallogeny. Theophrastus Publications S.A. Ed., 299-324, Athens.
- PERTSEV, N.N., ALEKSANDROV, S.M. (1964): Ludwigite with a high content of alumina. *Zap. Vses. Miner. Obshch.*, **XCIII**, 1, 13-20 (en russe).
- PERTSEV, N.N., MALINKO, S.V., VAKHENSKO, V.A. (1980): Shabynite, a new magnesium hydrous chlor-borate. *Zap. Vses. Miner. Obshch.*, **XIX**, 3, 569-573 (en russe).
- PETERS, K.F. (1861): Geologische und mineralogische Studien aus dem südöstlichen Ungarn, insbesondere aus der Umgegend von Rézbánya. *Sitzungsb.d. K. Akad. Wiss., Wien*, **44**, 81-185.
- PETERS, K.F. (1863): A. Stromeyers Analyse des Minerals Szaibelyit. *Sitzungsb. d. K. Akad. Wiss., Wien*, **47**, 1, 347-354.
- PETRUK, W. (1964): Determination of the heavy atom content in chlorite by means of the X-ray diffractometer. *American Mineralogist*, **49**, 61-71.
- PIERSON, B.J. (1981): The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese. *Sedimentology*, **28**, 601-610.
- PLYUSNINA, I.I., KHARITONOV, YU.A. (1963): Crystallochemical properties and infrared absorption spectra of borates and borosilicates. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **4**, 4, 555-568 (en russe).
- POVARENNYKH, A.S. (1964): On the crystallochemical classification of borates. In: Aspects of theoretical mineralogy in the U.S.S.R. Battey and Tomokeieff eds. Vol. 18, International series of monographs on earth sciences. D.E. Ingerson ed., Pergamon Press, 301-308, London.
- POVARENNYKH, A.S. (1972): Crystal chemical classification of minerals. Plenum Press Ed., 766 p., New York - London.
- POVARENNYKH, A.S., NEFEDOV, E.I. (1971): Infrared spectra of some minerals of berilium and boron. *Geologitscheskii Jurnal*, **31**, 5, 13-27 (en russe).
- PUTNIS, A. (1992): Introduction to mineral sciences. Cambridge University Press, 457 p., Over Wallop, Hampshire.
- RADU-MERCUS, A. (1962): Cercetari geologice si petrografice în regiunea Dognecea. *Bul. Inst. Petrol, Gaze si Geologie*, **VIII**, 23-46.
- RADULESCU, D.P., KRÄUTNER, H.G., BORCOS, M. (1984): Aperçu sur la métallogenèse du territoire

- de la Roumanie. In: Mémoire explicatif de la carte métallogénique de l'Europe et des pays limitrophes, échelle 1: 2500000. Ed. P.Laffitte, A. Emberger (Editorial Committee of the Metallogenetic Map of Europe and Neighbouring Countries), 344-370.
- RAFALET, A. (1963): Nota asupra rocilor din aureola de contact a masivelor granodioritice de la Pietroasa si Budureasa. *Asoc.Geol. Carp.-Balc., V-ième Congr., Miner.-Petr., II*, 199-204.
- RAMDOHR, P. (1980): The ore minerals and their intergrowths. Second Edition. Pergamon Press Ed., 2 volumes, 1207 p., Oxford - New York - Toronto - Sydney - Paris - Frankfurt.
- RAUDSEPP, M. (1995): Recent advances in the electron-probe micro-analysis of minerals for the light elements. *Canadian Mineralogist*, **33**, 203-218.
- REEDER, R.J. (1983): Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. In: Carbonates: Mineralogy and chemistry. *Reviews in Mineralogy*, vol. 11, Ed. R.J. Reeder, 1-48.
- REMOND, G., CESBRON, F., CHAPOULIE, R., OHNESTETTER, D., ROQUES-CARMES, C., SCHVOERER, M. (1992): Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation. *Scanning Microscopy*, **6**, 23-68.
- REYNAUD, C. (1977): Synthèse, analyse thermique et micrographie de nouveaux borates d'aluminium. *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.*, **100**, 1, 28-32.
- RIBBE, P.H. (1979): Titanium, hydroxyl, fluorine in the humite minerals. *American Mineralogist*, **64**, 1027-1035.
- RIBBE, P.H., GIBBS, G.V., JONES, N.W. (1968): Cation and anion substitutions in the humite minerals. *Mineralogical Magazine*, **37**, 966-975.
- RICE, J.M. (1977): Progressive metamorphism of impure dolomitic limestone in the Marysville aureole, Montana. *American Journal of Science*, **277**, 1-24.
- RICE, J.M. (1980): Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones. Part 1: calculated stability of clinohumite. *Contrib. Miner. Petrol.*, **71**, 219-235.
- ROBBINS, M. (1983): The collector's book of fluorescent minerals. Van Nostrand Reinhold Company Inc., 289 p., New York - Cincinnati - Toronto - London - Melbourne.
- ROBINSON, K., GIBBS, G.V., RIBBE, P.H. (1973): The crystal structures of the humite minerals. IV. Clinohumite and titanclinohumite. *American Mineralogist*, **58**, 43-49.
- ROEDER, P.L., MC DUNCAN, A., XIN-PEI, M., PALMER, G.R., MARIANO, A.N. (1987): Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *American Mineralogist*, **72**, 801-811.
- ROSS, S.D. (1974): Borates. In: Farmer V. C. ed.: The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society Monograph, 4 , 539 p., London, 205-226.

- RUCKLIDGE, J.C., ZUSSMANN, J. (1965): The crystal structure of the serpentine mineral, lizardite  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . *Acta Crystallographica*, **19**, 381-389.
- RUDNEV, V.V. (1996): Monoclinic ferromagnesian oxiborates of hulsite isomorphic series. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **CXXV**, **1**, 89-108 (en russe).
- RUIZ, J.L., SALVADOR, P.S. (1971): Chemical and crystallographic data for vonsenite from Burguillos del Cerro, Badajoz, Spain. *American Mineralogist*, **56**, 2149-2151.
- RUMBLE III, D. (1976): Oxide minerals in metamorphic rocks. In: Oxide minerals. *Reviews in Mineralogy*, vol. 3, Ed. D. Rumble III, R1-R24.
- RUSSO-SANDULESCU, D., IANCU, V., ROGGE-TARANU, E., SAVU, H., NASTASEANU, S., MARUNTEANU, M. (1982): La carte géologique de la Roumanie à l'échelle 1:50000e. La feuille Bocsa. Note explicative. Editée par l'Institut de Géologie et Géophysique, Bucarest.
- RUSSO-SANDULESCU, D., VÂJDEA, E., TANASESCU, A. (1984): Neocretaceous-Paleogene subduction igneous rocks in the Romanian Carpathians - mutual relationships, succesion and areal distribution. *An. Inst. Geol. Geofiz.*, **LXIV**, 111-119.
- RYSKIN, Y.I. (1974): The vibration of protons in minerals: hydroxyl, water and ammonium. In: Farmer V. C. ed.: The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society Monograph, 4 , 539 p., London, 137-182.
- SABINA, A.P. (1982): Some rare minerals on the Bancroft area. *Mineralogical Record*, **13**, **5**, 223-228.
- SANADAGA, R. (1948): The crystal structure of kotoite,  $Mg_3B_2O_6$ . *X-rays*, **5**, **1**, 2-7.
- SANDULESCU, M. (1980): Analyse géotectonique des chaînes alpines situées autour de la Mer Noire occidentale. *An. Inst. Geol. Geofiz.*, **LVI**, 5-54.
- SCACCHI, A. (1881): Notizie preliminari intorno ai proietti vulcanici di Nocera e di Sarno. *Atti Reale Acc. Lincei, S. III, Rend.*, **5**, 270-273.
- SCHALLER, W. (1911): Ludwigit von Montana, U.S.A. *Zeitschr. f. Kristallogr.*, **48**, 25-29.
- SCHALLER, W. (1928): The probable identity of camsellite with szaibelyite. *American Mineralogist*, **13**, 230-232.
- SCHALLER, W. (1942): The identity of ascharite, camsellite and  $\beta$ -ascharite with szaibelyite and some other relations of the magnesium borate minerals. *American Mineralogist*, **27**, 467-481.
- SCHALLER, W.T., VLISIDIS, A.C. (1961): Composition of aluminian ludwigite from Crestmore, California. *American Mineralogist*, **46**, 335-339.
- SCHERILLO, A. (1938): Ricerche sulla struttura cristallina della nocerite. *Periodico di Mineralogia*,

9, 229-235.

- SCHIOPU, I. (1963): Prelucrarea chimica a concentratului de bor de la Baita Bihor. Rapport de recherche inédit, archive MMPG Bucarest, 94 p.
- SCHMID, J., RAMSEYER, K. (1996): Effect of static recrystallisation of calcite on its cathodoluminescence. In: International Conference on Cathodoluminescence and Related Techniques in Geosciences and Geomaterials, Nancy, 2-4 September 1996, Abstracts Volume, 137-138.
- SCHMIDT, E.R., VERMAAS, F.H.S. (1955): Differential thermal analysis and cell dimensions of some natural magnetites. *American Mineralogist*, **40**, 422-431.
- SCHWAB, A.M., BERTAUT, E.F. (1970): Structure du boroaluminate  $B_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 4NiO$ . *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.*, **93**, 255-257.
- SCHWAB, R.B., KUSTNER, D. (1977): Präzisionsgitterkonstantenbestimmung zur Festlegung röntgenographischer Bestimmungskurven für synthetische Olivine der Mischkristallreihe Forsterit - Fayalit. *N. Jb. Miner. Mh.*, **6**, 205-215.
- SEGNET, E.R. (1963): Synthesis of clinocllore at high pressures. *American Mineralogist*, **48**, 1080-1089.
- SEGNET, E.R., LANCUCKI, C.J. (1963): Fluoborite from Crestmore, California. *American Mineralogist*, **48**, 678-682.
- SERDYUCHENKO, D.P. (1956): Alumoferroascharite - a new mineral. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **LXXXV**, **3**, 292-296 (en russe).
- SERDYUCHENKO, D.P. (1967): Replacements of  $(BO_3)^{3-}$  and  $(OH)^-$  in borates and silicates. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **175**, **1**, 193-195 (en russe).
- SHABYNIN, L.I. (1955): Ascharite and other borates in magnetite ores of contact-metasomatic deposits. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **101**, **5**, 937-940 (en russe).
- SHABYNIN, L.I. (1961): On the so-called magnioborite. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **XC**, **6**, 754-755 (en russe).
- SHABYNIN, L.I., MYTUSHINA, T.M. (1964): New data referring to szaibelyite and the so-called alumoferroascharite. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **XCIII**, **1**, 3-12 (en russe).
- SHABYNIN, L.I., PERTSEV, N.N. (1963): Some new data on suanite and its paragenesis. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **XCII**, **2**, 146-158 (en russe).
- SHANNON, E.V. (1921): Ludwigites from Idaho and Korea. *Proc. U.S. Nat. Museum*, **59**, 667-676.
- SHANNON, R.D., PREWITT, C.T. (1969): Effective crystal radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica*, **B 25**, 925-946.

- SHELL, H.R., CRAIG, R.L. (1956): Synthetic mica investigations: VII. Chemical analysis and calculation to unit formula of fluorsilicates. *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.*, **5158**, 30 p.
- SHEPPARD, S.M.F., SCHWARCZ, H.P. (1970): Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contrib. Miner. Petrol.*, **26**, 161-198.
- SMOTHERS, W.J., CHIANG, Y. (1966): Handbook of differential thermal analysis. Chemical Publishing Company Inc., 633 p., New York.
- SMYKATZ-KLOSS, W. (1964): Differential-Thermo-Analysen von einigen Karbonat-Mineralen. *Beitr. Mineral. Petrol.*, **9**, 481-502.
- SOMMER, S.E. (1972): Cathodoluminescence of carbonates. 1. Characterization of cathodoluminescence from carbonate solid solutions. *Chemical Geology*, **9**, 4, 257-273.
- SONNET, P. (1981): Les skarns à tungstène, étain et bore de la région d'El Hammam (Maroc Central). Thèse, Université Catholique de Louvain, 346 p., Louvain-la-Neuve, Belgique.
- SPRY, A. (1969): Metamorphic textures. Pergamon Press, 350 p., London.
- STEELE, W.C., DECIUS, J.C. (1956): Infrared absorption of lanthanum, scandium and indium borate and the force constants of borate ion. *Journal of Chemical Physics*, **6**, 1184-1188.
- STEFAN, A., LAZAR, C., BERBELEAC, I., UDUBASA, G. (1988): Evolution of the Banatitic magmatism in the Apuseni Mts. and the associated metallogenesis. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **LXXII-LXXIII/2**, 195-213.
- STEFAN, A., LAZAR, C., ÎNTORSUREANU, I., HORWATT, A., GHEORGHITA, I., BRATOSIN, I., SERBANESCU, A., CALINESCU, E. (1985): Petrological study of the banatitic eruptive rocks in the eastern part of the Gilau Mountains. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **LXIX/1**, 215-246.
- STOICI, S.D. (1974): Studiul geologic si petrografic al bazinului superior al Crisului Negru - Baita Bihor, cu privire speciala asupra mineralizatiei de bor si a skarnelor magneziene. *St. Tehn. Econ. Inst. Geol. Geofiz., ser. I*, **7**, 199 p.
- STOICI, S.D. (1981): Borul. Ed. Tehnica, 171 p., Bucurest.
- STOICI, S.D. (1983): Districtul metalogenetic Baita Bihorului. Ed. Academiei, 183 p., Bucurest.
- STOICOVICI, E., SELEGEAN, I. (1970): Contributii la cunoasterea magmatismului banatitic din Muntii Bihorului. *Studia Univ. Babes-Bolyai, Geol.-Miner.*, **2**, 3-15.
- STOICOVICI, E., STOICI, S.D. (1969): Contributiuni la cunoasterea mineralizatiei de bor din bazinul superior al Crisului Negru (Baita Bihor). *Studia Univ. Babes-Bolyai, Geol.-Geogr.*, **2**, 11-24.
- STORMER, J.C., CARMICHAEL, I.S.E. (1971): Fluorine - hydroxyl exchange in apatite and biotite: a potential igneous geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol.*, **31**, 121-131.

- STRENS, R.G.J. (1974): The common chain, ribbon and ring silicates. In: Farmer V. C. ed.: The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society Monograph, 4, 539 p., London, 305-330.
- STRONA, P.A. (1964): Reflectivity measurements of ore minerals in polished sections. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **XCIII**, 1, 69-72 (en russe).
- STRUNZ, H. (1997): Classification of borate minerals. *European Journal of Mineralogy*, **9**, 1, 225-232.
- SUKNEV, V.S., BROVKIN, A.A. (1970): The infrared spectrum of ascharite. *Jurnal Prykladnoi Spectroscopii*, **XII**, 2, 248-254 (en russe).
- SUKNEV, V.S. (1969): Infrared spectra of high-temperature borates containing simple radicals. *Jurnal Prykladnoi Spectroscopii*, **XI**, 6, 1111-1117 (en russe).
- SUKNEV, V.S. (1970): Infrared spectra of high-temperature borates containing  $B_2O_5^{4-}$  and  $B_3O_6^{3-}$  radicals. *Jurnal Prykladnoi Spectroscopii*, **XII**, 1, 76-79 (en russe).
- SUN, S.S., McDONOUGH, W.F. (1989): Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle compositions and processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. eds.: Magmatism in the oceanic basins. *Geological Society Special Publication*, **42**, 313-345.
- SUREAU, J.F. (1974): Etude expérimentale de la dolomitisation de la calcite. *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.*, **97**, 2-5, 300-312.
- SWINNEA, J.S., STEINFINK, H. (1983): Crystal structure and Mössbauer spectrum of vonsenite,  $2FeO \cdot FeBO_3$ . *American Mineralogist*, **68**, 827-832.
- TAKEUCHI, Y. (1950): The structure of fluoborite. *Acta Crystallographica*, **3**, 208-210.
- TAKEUCHI, Y. (1952): The crystal structure of magnesium pyroborate. *Acta Crystallographica*, **5**, 574-581.
- TAKEUCHI, Y. (1956): The crystal structure of vonsenite. *Mineralogical Journal (Japan)*, **2**, 1, 19-26.
- TAKEUCHI, Y. (1957): The interpretation of X-ray powder diffraction patterns of the szaibelyite-sussexite series. *Mineralogical Journal (Japan)*, **2**, 2, 78-89.
- TAKEUCHI, Y. (1958): Infrared absorption and structures of borate polyatomic ions. *Mineralogical Journal (Japan)*, **2**, 3, 245-268.
- TAKEUCHI, Y. (1979): Indexing of magnesium borate hydroxide, szaibelyite-M. *Yamanaka, Mineralogical Institute, University of Tokyo, Japan.*
- TAKEUCHI, Y., HAGA, N., KATO, N., MIURA, Y. (1978): Orthopinakiolite,  $Me_{2.95}O_2BO_3$ : its crystal structure and relationship to pinakiolite,  $Me_{2.90}O_2BO_3$ . *Canadian Mineralogist*, **16**, 475-485.
- TAKEUCHI, Y., KUDOH, Y. (1975): Szaibelyite,  $Mg_2(OH)(B_2O_4OH)$ : Crystal structure,

- pseudosymmetry and polymorphism. *American Mineralogist*, **60**, 273-279.
- TAKEUCHI, Y., WATANABE, T., ITO, T. (1950): The crystal structures of warwickite, ludwigite and pinakioilite. *Acta Crystallographica*, **3**, 2, 98-107.
- TARTE, P. (1965): Etude expérimentale et interprétation du spectre infrarouge des silicates et des germanates. Application à des problèmes structuraux relatifs à l'état solide. *Mém. Acad. Roy. Sci. Belg., Cl. Sci.*, **35**, 4a et 4b, 394 p.
- TAYLOR, H.W.F. (1973): Crystal structures of some double hydroxyde minerals. *Mineralogical Magazine*, **39**, 377-389.
- TELL, I. (1972): Hydrothermal studies on fluorine and boron metamorphic reactions in dolomite. *Publications from the Institutes of Mineralogy, Paleontology and Quaternary Geology, University of Lund, Sweden*, **176**, 1-63.
- TENNYSON, C. (1963): Eine Systematik der Borate auf kristallchemischer Grundlage. *Fortschr. Miner.*, **41**, 64-91.
- THOMPSON, J.B. (1978): Biopyriboles and polysomatic series. *American Mineralogist*, **63**, 239-249.
- THOMPSON, R.M., GOWER, J.A. (1954): A magnesium borate from Isère, France, and Swift River, Yukon Territory, with X-ray powder data from some anhydrous borates. *American Mineralogist*, **39**, 522-524.
- TILLEY, C.E. (1951): The zoned contact-skarns of the Broadford area, Skye: A study of boron-fluorine metasomatism in dolomite. *Mineralogical Magazine*, **29**, 621-666.
- TODOR, D.N. (1972): Analiza termica a mineralelor. Ed. Tehnica, 279 p., Bucarest.
- TOROPOV, N.A., KONOVALOV, P.F. (1940): The binary system magnesium oxide - boric anhydride. *Zhur. Fiz. Khim.*, **14**, 3, 1103-1109 (en russe).
- TRÖGER, W.E. (1969): Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, vol. 1-2, 822 p., Stuttgart.
- TROMMSDORFF, V., CONNOLLY, J.A.D. (1996): The ultramaphic contact aureole around the Bregaglia (Bergell) tonalite: isograds and thermal model. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **76**, 537-547.
- TSCHERMAK, G. (1874): Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate. *Jb.d. K. K. Geol. R. A.*, **XXIV**, 59-66.
- TURNER, F.J., VERHOOGEN, J. (1960): Igneous and metamorphic petrology. Second edition. Mc Graw-Hill Book Company Inc., 437 p., New York - Toronto - London.
- TURNER, F.J. (1965): Note on the genesis of brucite in contact metamorphism of dolomite. *Beitr. Mineral. Petrogr.*, **11**, 393-397.

- UDUBASA, G., ILINCA, G., MARINCEA, S., SABAU, G., RADAN, S. (1992): Minerals in Romania. The state of the art 1991. *Rom. J. Mineralogy*, **75**, 1-51.
- UENO, T., FURUTA, Y., KOYAMA, T., IMADA, T. (1991): Phase relation among serpentine, brucite and forsterite from 200 to 500 atm water pressure. *Mineralogical Journal (Japan)*, **15**, 6, 276-281.
- UTEKHIN, G.M. (1960): Occurrence of fluoborite in the Eastern Transbaikal. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **LXXXIX**, 6, 718-720 (en russe).
- UYEDA, S., FULLER, M.D., BELSHÉ, J.C., GIRDLER, R.W. (1963): Anisotropy of magnetic susceptibility of rocks and minerals. *Journal of Geophysical Research*, **68**, 279-291.
- UYTENBOGAARDT, W., BURKE, E.A.J. (1971): Tables for microscopic identification of ore minerals. Second revised edition. Elsevier Publ. Comp., 430 p., Amsterdam.
- VARLAKOV, A.S. (1962): Asharite from the Bakal iron deposit of the Urals. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **143**, 1, 207-209 (en russe).
- VASILIKOVA, N.N. (1962): A new calcium borate, sibirskite. *Zap.Vses. Miner. Obshch.*, **XCI**, 4, 455-464 (en russe).
- VLISIDIS, A.C., SCHALLER, W.T. (1974): The identity of paigeite with vonsenite and chemical analyses of vonsenite, ludwigite and hulsite. *N. Jb. Miner. Mh.*, **3/4**, 95-105.
- VON COTTA, B. (1864): Erzlagerstätten im Banat und in Serbien. W. Braumüller Ed., 105p., Wien.
- VON PAPP, K. (1919): Eisenerz und Kohlenvorräte des Ungarischen Reiches. Franklin-Verein, 638p., Budapest.
- WADA, K., YAMADA, H. (1968): Hydrazine intercalation-intersalation for differentiation of kaolin minerals from chlorites. *American Mineralogist*, **53**, 334-339.
- WARNE, S.S.J., DUBRAWski, J.V. (1987): Differential scanning calorimetry of the dolomite-ankerite mineral series in flowing nitrogen. *Thermochimica Acta*, **121**, 39-49.
- WATANABE, T. (1939): Kotoit, ein neues gesteinsbildendes Magnesium Borat. *Zeitschr. f. Kristallogr., Miner., Petr.*, **B**, **50**, 441-463.
- WATANABE, T. (1943): Geology and mineralization of the Suian district, Tyôsen (Korea). The geology of the Suian gold mining district (third report). *Journal Fac. Sci. Hokkaido*, **6**, 205-203.
- WATANABE, T. (1953): Suanite, a new magnesium borate from Hol Kol, Suan, North Korea. *Mineralogical Journal (Japan)*, **1**, 1, 54-62.
- WATANABE, T. (1958): On the occurrence and paragenesis of magnesium borate minerals in dolomite contact skarns. *Journ. Miner. Soc. Japan*, **3**, 6, 747-762.

- WATANABE, T., ITO, J. (1954): Paigeite (ferroludwigite) from the Kamaishi iron mine, Iwate Prefecture, Japan. *Mineralogical Journal (Japan)*, **1**, **2**, 84-88.
- WATANABE, T., KATO, A., KATSURA, T. (1963): Kotoite,  $Mg_3(BO_3)_2$ , from the Neichi mine, Iwate prefecture, Japan. *Proc. Japan Academy*, **39**, **3**, 164-169.
- WEIR, C.E. (1966): Infrared spectra of the hydrated borates. *J. Res. Nat. Bur. Standards. A. Physics and Chemistry*. **70 A**, **2**, 153-164.
- WEIR, C.E., SCHROEDER, R.A. (1964): Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. *J. Res. Nat. Bur. Standards. A. Physics and Chemistry*. **68 A**, **5**, 465-487.
- WEISS, Z. (1991): Interpretation of chemical composition and X-ray diffraction patterns of chlorites. *Geologica Carpathica*, **42**, **2**, 93-104.
- WERDING, G., ALSUMADY, K., SCHREYER, W., MEDENBACH, O. (1981): Low pressure synthesis, physical properties, miscibility and preliminary stability of sinhalite,  $MgAlBO_4$ . *N. Jb. Miner. Abh.*, **141**, **2**, 201-216.
- WHITTAKER, E.J.W., WICKS, F.J. (1970): Chemical differences among the serpentine "polymorphs". *American Mineralogist*, **55**, 1025-1047.
- WHITTAKER, E.J.W., ZUSSMAN, J. (1956): The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Mineralogical Magazine*, **31**, 107-126.
- WICKS, F.J., PLANT, A.G. (1979): Electron microprobe and X-ray microbeam studies of serpentine textures. *Canadian Mineralogist*, **17**, 785-830.
- WICKS, F.J., WHITTAKER, E.J.W. (1977): Serpentine textures and serpentinization. *Canadian Mineralogist*, **15**, 459-488.
- WICKS, F.J., WHITTAKER, E.J.W., ZUSSMAN, J. (1977): An idealized model for serpentine textures after olivine. *Canadian Mineralogist*, **15**, 446-458.
- WICKS, F.J., ZUSSMAN, J. (1975): Microbeam X-ray diffraction patterns of the serpentine minerals. *Canadian Mineralogist*, **13**, 244-258.
- WINCHELL, A.N. (1929): Camsellite and szaibelyite. *American Mineralogist*, **14**, 48-49.
- WOHLF, K.F., EASTON, A.J., WARNE, S. (1967): Techniques of examining and analysing carbonate skeletons, minerals and rocks. In: Carbonate rocks. Physical and chemical aspects. Chilingar, G.V., Bissell, H.J., Fairbridge, R.W. Ed., Developments in sedimentology, vol. 9B, 253-341, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam - London - New York.
- XIE, H., PENG, W., ZHANG, Y., XU, H., LAI, Z. (1985): A study of the synthetic ludwigite series. *Acta Mineralogica Sinica*, **5**, **2**, 102-108 (en chinois, résumé en anglais).
- YAKUBOVICH, O.V., SIMONOV, M.A., BELOKONEVA, E.L., EGOROV-TISMENKO YU.K., BELOV, N.V.

- (1976): Crystal structure of Ca, Mg diorthotriborate (pyroborate) kurchatovite,  $\text{CaMg}(\text{B}_2\text{O}_5)$ . *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **230**, **4**, 837-840 (en russe).
- YAMAGUCHI, O., KAMATA, M., SHIMIZU, K. (1981): Metastable modification of alkoxy-derived  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1079-1080.
- YAMNOVA, N.A., SIMONOV, M.A., BELOV, N.V. (1975): Crystal structure of the Fe-Mg borate hulsite ( $\text{Fe}^{2+}$ , Mg,  $\text{Fe}^{3+}$ , Sn) $_3\text{BO}_3\text{O}_2$ . *Kristallografiya*, **20**, **1**, 156-159.
- YAMNOVA, N.A., SIMONOV, M.A., BELOV, N.V. (1978): Distribution of cations  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg in the crystallographic structure of hulsite. *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **238**, **5**, 1094-1097 (en russe).
- YERMAKOV, A.N., ALEKSANDROV, S.M., KURASH, V.V., MALYSHEVA, T.V. (1969): Investigation of magnesium and iron isomorphism in borates of the ludwigite-vonsenite series by G.R.-spectroscopy. *Geokhimiya*, **10**, 1217-1223 (en russe).
- YODER, H.S., SAHAMA, TH. G. (1957): Olivine X-ray determinative curve. *American Mineralogist*, **42**, 475-491.
- ZACHARIASEN, W.H. (1954): The precise structure of orthoboric acid. *Acta Crystallographica*, **7**, 305-310.
- ZAMBONINI, F. (1919): Il tufo pipernoide della Campania e i suoi minerali. *Mem. Persev. alla Descrizione d. Carta Geol. d'Italia, Pubbl. a Cena d. R. Com. Geol.*, **7**, **2**, 2 vol., 388 p., Rome.
- ZONGSHAN, G., YUSHAN, L. (1984): The crystal system of suanite. *Acta Mineralogica Sinica*, **6**, **2**, 143-152 (en chinois, résumé en anglais).
- \*\*\* JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (1995): Selected powder diffraction data for minerals. I.C.D.D. Copyright.



**ANNEX 1. X-RAY POWDER DIFFRACTION DATA ON  
MAGNESIAN BORATES, BREAKDOWN PRODUCTS AND  
ASSOCIATED MINERALS IN ROMANIAN OCCURRENCES**

**ANNEXE 1. DONNEES DE DIFFRACTION DES RAYONS X SUR  
POUDRES ENREGISTREES SUR LES BORATES MAGNESIENS  
DES OCCURRENCES ROUMAINES, LEURS PRODUITS DE  
DECOMPOSITION ET LES MINERAUX ASSOCIES**

*Les notions fournies à partir d'une définition analytique peuvent être discutées soit a priori, soit a posteriori, ainsi que les notions formées à partir d'une définition synthétique. (...) Toutes les notions données a priori ou a posteriori ne peuvent être définies que par analyse. Notons quand même que n'importe quelle définition analytique doit être considérée incertaine, parce qu'on ne peut être jamais sûr qu'on a épuisé par analyse complète toutes les nuances d'une notion donnée.*

Emmanuel Kant. La logique générale.

Table A.1. X-ray powder diffraction data for kotoite from Baita Bihor (Baia Rosie) \*

| Crt.<br>no. | Sample 1672            |                        |                  | Sample 1696            |                        |                  | Sample 1937            |                        |                  | (hkl) |  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |  |
| 1           | -                      | -                      | -                | 4.2015                 | 4.1982                 | 30               | 4.2038                 | 4.2088                 | 16               | (020) |  |
| 2           | 3.9801                 | 3.9720                 | 31               | 3.9705                 | 3.9647                 | 30               | 3.9667                 | 3.9736                 | 14               | (011) |  |
| 3           | 3.4570                 | 3.4593                 | 33               | 3.4479                 | 3.4546                 | 25               | 3.4492                 | 3.4605                 | 23               | (101) |  |
| 4           | 3.1980                 | 3.1998                 | 30               | -                      | -                      | -                | 3.2117                 | 3.2006                 | 13               | (111) |  |
| 5           | 2.6674                 | 2.6729                 | 100              | 2.6633                 | 2.6676                 | 100              | 2.6728                 | 2.6730                 | 46               | (121) |  |
| 6           | 2.4903                 | 2.4907                 | 32               | 2.4834                 | 2.4844                 | 35               | 2.4853                 | 2.4899                 | 12               | (130) |  |
| 7           | 2.3839                 | 2.3824                 | 32               | 2.3763                 | 2.3763                 | 28               | 2.3847                 | 2.3820                 | 13               | (031) |  |
| 8           | 2.3165                 | 2.3161                 | 80               | 2.3110                 | 2.3133                 | 85               | 2.3174                 | 2.3164                 | 26               | (201) |  |
| 9           | 2.2758                 | 2.2731                 | 27               | 2.2698                 | 2.2694                 | 23               | 2.2791                 | 2.2728                 | 17               | (220) |  |
| 10          | 2.2345                 | 2.2332                 | 40               | 2.2249                 | 2.2302                 | 30               | 2.2332                 | 2.2334                 | 29               | (211) |  |
| 11          | 2.1736                 | 2.1797                 | 40               | 2.1741                 | 2.1747                 | 36               | 2.1786                 | 2.1795                 | 46               | (131) |  |
| 12          | 2.0830                 | 2.0788                 | 85               | -                      | -                      | -                | 2.0843                 | 2.0799                 | 25               | (102) |  |
| 13          | 2.0274                 | 2.0294                 | 28               | 2.0257                 | 2.0261                 | 37               | 2.0299                 | 2.0293                 | 10               | (221) |  |
| 14          | 1.7950                 | 1.7984                 | 37               | 1.7930                 | 1.7939                 | 24               | 1.7931                 | 1.7980                 | 13               | (141) |  |
| 15          | 1.7604                 | 1.7605                 | 25               | -                      | -                      | -                | 1.7615                 | 1.7604                 | 9                | (310) |  |
| 16          | 1.7286                 | 1.7296                 | 50               | 1.7281                 | 1.7273                 | 37               | 1.7305                 | 1.7303                 | 100              | (202) |  |
| 17          | 1.6926                 | 1.6943                 | 28               | 1.6912                 | 1.6919                 | 22               | 1.6955                 | 1.6948                 | 10               | (212) |  |
| 18          | 1.6703                 | 1.6706                 | 36               | 1.6695                 | 1.6672                 | 21               | 1.6721                 | 1.6709                 | 18               | (132) |  |
| 19          | -                      | -                      | -                | 1.6555                 | 1.6566                 | 8                | 1.6572                 | 1.6599                 | 9                | (240) |  |
| 20          | 1.6327                 | 1.6397*                | 29               | -                      | -                      | -                | 1.6404                 | 1.6398                 | 10               | (311) |  |
| 21          | 1.6108                 | 1.6079                 | 28               | -                      | -                      | -                | 1.6035                 | 1.6072                 | 10               | (150) |  |
| 22          | 1.6007                 | 1.5999                 | 28               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (222) |  |
| 23          | 1.5751                 | 1.5776                 | 19               | -                      | -                      | -                | 1.5793                 | 1.5771                 | 8                | (051) |  |
| 24          | 1.5540                 | 1.5537                 | 26               | 1.5507                 | 1.5516                 | 47               | 1.5547                 | 1.5537                 | 12               | (321) |  |
| 25          | 1.5339                 | 1.5380*                | 18               | -                      | -                      | -                | 1.5402                 | 1.5381                 | 9                | (042) |  |
| 26          | 1.5151                 | 1.5154                 | 40               | 1.5133                 | 1.5129                 | 57               | 1.5152                 | 1.5152                 | 18               | (330) |  |
| 27          | 1.4762                 | 1.4782                 | 29               | 1.4764                 | 1.4759                 | 27               | 1.4801                 | 1.4791                 | 9                | (013) |  |
| 28          | 1.4464                 | 1.4467                 | 17               | 1.4452                 | 1.4445                 | 14               | 1.4447                 | 1.4475                 | 7                | (103) |  |
| 29          | 1.4259                 | 1.4258                 | 19               | 1.4240                 | 1.4236                 | 16               | -                      | -                      | -                | (113) |  |
| 30          | 1.4051                 | 1.4035                 | 21               | 1.3996                 | 1.3994                 | 15               | 1.4051                 | 1.4029                 | 15               | (060) |  |
| 31          | 1.3699                 | 1.3682                 | 18               | 1.3636                 | 1.3659                 | 15               | 1.3630                 | 1.3688*                | 21               | (123) |  |
| 32          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.3240                 | 1.3245                 | 9                | (033) |  |
| 33          | 1.3129                 | 1.3123                 | 15               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (203) |  |
| 34          | -                      | -                      | -                | 1.2933                 | 1.2947                 | 15               | -                      | -                      | -                | (213) |  |
| 35          | 1.2935                 | 1.2934                 | 30               | 1.2933                 | 1.2919                 | 16               | 1.2930                 | 1.2934                 | 8                | (401) |  |
| 36          | 1.2743                 | 1.2784*                | 14               | -                      | -                      | -                | 1.2777                 | 1.2784                 | 7                | (411) |  |
|             |                        |                        | a = 5.401(3) Å   |                        |                        | a = 5.395(2) Å   |                        |                        | a = 5.401(3) Å   |       |  |
|             |                        |                        | b = 8.421(4) Å   |                        |                        | b = 8.396(4) Å   |                        |                        | b = 8.418(5) Å   |       |  |
|             |                        |                        | c = 4.505(2) Å   |                        |                        | c = 4.498(2) Å   |                        |                        | c = 4.507(3) Å   |       |  |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 3; 3. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.2. X-ray powder diffraction data for kotoite from Baita Bihor (Baia Rosie) \*

| Crt. no. | Sample 1397            |                        |                  | Sample 1660            |                        |                  | Sample 1795            |                        |                  | (hkl) |  |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|--|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |  |
| 1        | 4.2016                 | 4.2052                 | 13               | 4.2180                 | 4.2207                 | 40               | 4.1922                 | 4.2002                 | 5                | (020) |  |
| 2        | 3.9708                 | 3.9709                 | 11               | 3.9903                 | 3.9819                 | 6                | 3.9642                 | 3.9683                 | 6                | (011) |  |
| 3        | 3.4485                 | 3.4574*                | 20               | 3.4683                 | 3.4656                 | 9                | 3.4517                 | 3.4567                 | 15               | (101) |  |
| 4        | 3.1922                 | 3.1977                 | 16               | 3.2090                 | 3.2060                 | 5                | 3.1892                 | 3.1966                 | 4                | (111) |  |
| 5        | 2.6673                 | 2.6706                 | 55               | 2.6777                 | 2.6784                 | 50               | 2.6661                 | 2.6690                 | 100              | (121) |  |
| 6        | 2.4852                 | 2.4875                 | 8                | 2.4940                 | 2.4958                 | 22               | 2.4857                 | 2.4853                 | 12               | (130) |  |
| 7        | 2.3791                 | 2.3801                 | 11               | 2.3885                 | 2.3881                 | 7                | 2.3779                 | 2.3778                 | 5                | (031) |  |
| 8        | 2.3131                 | 2.3138                 | 40               | 2.3221                 | 2.3191                 | 20               | 2.3118                 | 2.3139                 | 25               | (201) |  |
| 9        | 2.2677                 | 2.2700                 | 7                | 2.2777                 | 2.2760                 | 4                | 2.2708                 | 2.2696                 | 5                | (220) |  |
| 10       | -                      | -                      | -                | 2.2345                 | 2.2363                 | 60               | 2.2289                 | 2.2308                 | 50               | (211) |  |
| 11       | 2.1777                 | 2.1775                 | 100              | 2.1826                 | 2.1844                 | 100              | 2.1770                 | 2.1758                 | 85               | (131) |  |
| 12       | 2.0776                 | 2.0784                 | 35               | 2.0883                 | 2.0835*                | 35               | 2.0773                 | 2.0776                 | 22               | (102) |  |
| 13       | 2.0277                 | 2.0272                 | 8                | 2.0329                 | 2.0325                 | 6                | 2.0256                 | 2.0267                 | 4                | (221) |  |
| 14       | 1.7970                 | 1.7965                 | 10               | 1.7992                 | 1.8025*                | 9                | 1.7942                 | 1.7948                 | 4                | (141) |  |
| 15       | 1.7859                 | 1.7845                 | 4                | -                      | -                      | -                | 1.7833                 | 1.7837                 | 6                | (231) |  |
| 16       | 1.7575                 | 1.7580                 | 4                | 1.7638                 | 1.7621                 | 5                | 1.7580                 | 1.7584                 | 3                | (310) |  |
| 17       | 1.7282                 | 1.7287                 | 60               | 1.7348                 | 1.7328                 | 17               | 1.7287                 | 1.7284                 | 13               | (202) |  |
| 18       | 1.6919                 | 1.6933                 | 6                | 1.6930                 | 1.6974                 | 8                | 1.6929                 | 1.6929                 | 3                | (212) |  |
| 19       | 1.6699                 | 1.6696                 | 55               | 1.6740                 | 1.6744                 | 15               | 1.6682                 | 1.6685                 | 85               | (132) |  |
| 20       | 1.6579                 | 1.6581                 | 27               | -                      | -                      | -                | 1.6554                 | 1.6571                 | 3                | (240) |  |
| 21       | 1.6370                 | 1.6378                 | 4                | -                      | -                      | -                | 1.6348                 | 1.6379*                | 3                | (311) |  |
| 22       | 1.6004                 | 1.6058*                | 5                | -                      | -                      | -                | 1.6047                 | 1.6041                 | 2                | (150) |  |
| 23       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.5971                 | 1.5983                 | 3                | (222) |  |
| 24       | 1.5763                 | 1.5758                 | 10               | 1.5823                 | 1.5814                 | 7                | -                      | -                      | -                | (051) |  |
| 25       | 1.5524                 | 1.5519                 | 15               | 1.5558                 | 1.5557                 | 15               | 1.5519                 | 1.5518                 | 3                | (321) |  |
| 26       | 1.5349                 | 1.5370*                | 3                | -                      | -                      | -                | 1.5347                 | 1.5356                 | 4                | (042) |  |
| 27       | 1.5134                 | 1.5134                 | 40               | 1.5171                 | 1.5174                 | 15               | 1.5143                 | 1.5131                 | 35               | (330) |  |
| 28       | 1.4780                 | 1.4782                 | 13               | 1.4818                 | 1.4819                 | 7                | 1.4753                 | 1.4774                 | 5                | (013) |  |
| 29       | -                      | -                      | -                | 1.4294                 | 1.4292                 | 4                | 1.4255                 | 1.4249                 | 2                | (113) |  |
| 30       | 1.4014                 | 1.4017                 | 6                | -                      | -                      | -                | 1.4008                 | 1.4001                 | 3                | (060) |  |
| 31       | 1.3680                 | 1.3679                 | 18               | 1.3705                 | 1.3714                 | 3                | 1.3674                 | 1.3672                 | 3                | (123) |  |
| 32       | 1.3608                 | 1.3605                 | 35               | 1.3642                 | 1.3649                 | 10               | 1.3616                 | 1.3595*                | 5                | (251) |  |
| 33       | 1.3126                 | 1.3119                 | 3                | -                      | -                      | -                | 1.3116                 | 1.3115                 | 2                | (203) |  |
| 34       | 1.2920                 | 1.2917                 | 12               | -                      | -                      | -                | 1.2917                 | 1.2920                 | 4                | (401) |  |
| 35       | 1.2850                 | 1.2855                 | 13               | 1.2863                 | 1.2890                 | 3                | 1.2854                 | 1.2847                 | 3                | (133) |  |
| 36       | -                      | -                      | -                | 1.2793                 | 1.2796                 | 2                | 1.2768                 | 1.2769                 | 2                | (411) |  |
|          |                        |                        | a = 5.393(1) Å   | a = 5.405(1) Å         |                        |                  | a = 5.395(1) Å         |                        |                  |       |  |
|          |                        |                        | b = 8.410(2) Å   | b = 8.441(3) Å         |                        |                  | b = 8.400(2) Å         |                        |                  |       |  |
|          |                        |                        | c = 4.505(8) Å   | c = 4.516(1) Å         |                        |                  | c = 4.502(1) Å         |                        |                  |       |  |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 6; 5; 3. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.3. X-ray powder diffraction data for kotoite from Baita Bihor (Antoniu) \*

| Crt.<br>no. | Sample 1055            |                        |                  | Sample 1396            |                        |                  | Sample 1839            |                        |                  | (hkl) |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1           | 4.1963                 | 4.2065                 | 26               | 4.1926                 | 4.2122                 | 39               | 4.1952                 | 4.2067                 | 80               | (020) |
| 2           | 3.9700                 | 3.9716                 | 26               | 3.9776                 | 3.9729                 | 22               | 3.9866                 | 3.9669                 | 31               | (011) |
| 3           | 3.4583                 | 3.4592                 | 33               | 3.4703                 | 3.4599                 | 28               | 3.4388                 | 3.4524                 | 37               | (101) |
| 4           | 3.2019                 | 3.1993                 | 28               | 3.1877                 | 3.2005                 | 20               | -                      | -                      | -                | (111) |
| 5           | 2.6676                 | 2.6718                 | 100              | 2.6656                 | 2.6736                 | 100              | 2.6607                 | 2.6687                 | 100              | (121) |
| 6           | 2.4854                 | 2.4887                 | 25               | 2.4852                 | 2.4916                 | 18               | 2.4851                 | 2.4874                 | 32               | (130) |
| 7           | 2.3818                 | 2.3808                 | 24               | 2.3819                 | 2.3831                 | 19               | -                      | -                      | -                | (031) |
| 8           | 2.3158                 | 2.3157                 | 46               | 2.3182                 | 2.3166                 | 55               | 2.3042                 | 2.3105                 | 75               | (201) |
| 9           | 2.2723                 | 2.2720                 | 24               | 2.2734                 | 2.2736                 | 24               | 2.2674                 | 2.2680                 | 28               | (220) |
| 10          | 2.2313                 | 2.2327                 | 52               | 2.2315                 | 2.2336                 | 41               | 2.2252                 | 2.2280                 | 45               | (211) |
| 11          | 2.1793                 | 2.1784                 | 60               | 2.1805                 | 2.1804                 | 30               | 2.1753                 | 2.1768                 | 90               | (131) |
| 12          | 2.0823                 | 2.0789                 | 50               | 2.0826                 | 2.0792                 | 40               | 2.0789                 | 2.0754                 | 75               | (102) |
| 13          | 2.0274                 | 2.0286                 | 20               | 2.0274                 | 2.0298                 | 17               | 2.0237                 | 2.0251                 | 29               | (221) |
| 14          | 1.9875                 | 1.9858                 | 28               | 1.9967                 | 1.9865*                | 23               | 1.9842                 | 1.9834                 | 40               | (022) |
| 15          | 1.7972                 | 1.7971                 | 24               | 1.7998                 | 1.7990                 | 15               | 1.7984                 | 1.7963                 | 26               | (141) |
| 16          | -                      | -                      | -                | 1.7917                 | 1.7870                 | 17               | 1.7861                 | 1.7832                 | 26               | (231) |
| 17          | 1.7590                 | 1.7600                 | 15               | -                      | -                      | -                | 1.7560                 | 1.7557                 | 25               | (310) |
| 18          | 1.7303                 | 1.7296                 | 44               | 1.7309                 | 1.7300                 | 21               | 1.7245                 | 1.7262                 | 55               | (202) |
| 19          | 1.6926                 | 1.6942                 | 19               | 1.6916                 | 1.6946                 | 15               | 1.6908                 | 1.6910                 | 25               | (212) |
| 20          | 1.6710                 | 1.6701                 | 65               | 1.6735                 | 1.6710                 | 28               | 1.6688                 | 1.6683                 | 65               | (132) |
| 21          | 1.6593                 | 1.6592                 | 17               | 1.6586                 | 1.6608                 | 12               | -                      | -                      | -                | (240) |
| 22          | 1.6429                 | 1.6393*                | 16               | 1.6431                 | 1.6400                 | 12               | 1.6353                 | 1.6355                 | 22               | (311) |
| 23          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.6057                 | 1.6061                 | 27               | (150) |
| 24          | 1.5893                 | 1.5996*                | 15               | 1.5997                 | 1.6003                 | 14               | 1.5969                 | 1.5970                 | 25               | (222) |
| 25          | 1.5622                 | 1.5762*                | 17               | 1.5802                 | 1.5781                 | 12               | 1.5749                 | 1.5760                 | 19               | (051) |
| 26          | 1.5541                 | 1.5532                 | 27               | 1.5577                 | 1.5541                 | 18               | 1.5497                 | 1.5500                 | 21               | (321) |
| 27          | -                      | -                      | -                | 1.5414                 | 1.5385                 | 13               | -                      | -                      | -                | (042) |
| 28          | 1.5156                 | 1.5147                 | 30               | 1.5148                 | 1.5158                 | 24               | 1.5139                 | 1.5120                 | 49               | (330) |
| 29          | 1.4775                 | 1.4784                 | 18               | 1.4796                 | 1.4785                 | 28               | 1.4748                 | 1.4761                 | 27               | (013) |
| 30          | 1.4484                 | 1.4468                 | 12               | -                      | -                      | -                | 1.4459                 | 1.4445                 | 16               | (103) |
| 31          | 1.4371                 | 1.4357                 | 13               | 1.4364                 | 1.4366                 | 10               | 1.4333                 | 1.4332                 | 18               | (331) |
| 32          | 1.4252                 | 1.4259                 | 13               | 1.4238                 | 1.4260                 | 11               | 1.4241                 | 1.4236                 | 19               | (113) |
| 33          | 1.4021                 | 1.4022                 | 23               | 1.4028                 | 1.4041                 | 12               | 1.4010                 | 1.4022                 | 45               | (060) |
| 34          | 1.3673                 | 1.3681                 | 16               | 1.3702                 | 1.3684                 | 10               | -                      | -                      | -                | (123) |
| 35          | -                      | -                      | -                | 1.3625                 | 1.3626                 | 36               | 1.3620                 | 1.3602                 | 19               | (251) |
| 36          | 1.3500                 | 1.3498                 | 14               | 1.3423                 | 1.3505*                | 11               | 1.3445                 | 1.3464                 | 18               | (400) |
| 37          | 1.3243                 | 1.3239                 | 24               | 1.3236                 | 1.3243                 | 9                | 1.3221                 | 1.3223                 | 17               | (033) |
| 38          | 1.3151                 | 1.3124*                | 11               | 1.3108                 | 1.3125                 | 9                | 1.3092                 | 1.3100                 | 14               | (203) |
| 39          | 1.2919                 | 1.2931                 | 18               | 1.2941                 | 1.2936                 | 10               | 1.2910                 | 1.2899                 | 21               | (401) |
| 40          | 1.2850                 | 1.2858                 | 19               | -                      | -                      | -                | 1.2843                 | 1.2841                 | 38               | (133) |
| 41          | 1.2784                 | 1.2780                 | 11               | 1.2792                 | 1.2786                 | 8                | 1.2758                 | 1.2750                 | 15               | (411) |
|             | a = 5.399(1) Å         |                        |                  | a = 5.402(3) Å         |                        |                  | a = 5.386(2) Å         |                        |                  |       |
|             | b = 8.413(3) Å         |                        |                  | b = 8.424(5) Å         |                        |                  | b = 8.413(4) Å         |                        |                  |       |
|             | c = 4.505(1) Å         |                        |                  | c = 4.505(2) Å         |                        |                  | c = 4.498(2) Å         |                        |                  |       |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 3; 5. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.4. X-ray powder diffraction data for kotoite from Cacova Ierii (Well IV) \*

| Crt.<br>no.    | Sample 2194            |                        |                  | Sample 2222            |                        |                  | Sample 2223            |                        |                  | (hkl) |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1              | 4.1882                 | 4.2047                 | 28               | 4.2204                 | 4.2122                 | 21               | 4.2506                 | 4.2148                 | 27               | (020) |
| 2              | 3.9859                 | 3.9728                 | 12               | 3.9671                 | 3.9729                 | 27               | 3.9666                 | 3.9748                 | 15               | (011) |
| 3              | 2.6635                 | 2.6712                 | 100              | 2.6642                 | 2.6732                 | 100              | 2.6636                 | 2.6754                 | 100              | (121) |
| 4              | 2.4893                 | 2.4874                 | 19               | 2.4914                 | 2.4913                 | 34               | 2.4953                 | 2.4934                 | 21               | (130) |
| 5              | 2.3776                 | 2.3804                 | 11               | -                      | -                      | -                | 2.3838                 | 2.3845                 | 40               | (031) |
| 6              | 2.3130                 | 2.3146                 | 37               | 2.3172                 | 2.3157                 | 56               | -                      | -                      | -                | (201) |
| 7              | 2.2713                 | 2.2703                 | 27               | -                      | -                      | -                | 2.2809                 | 2.2758                 | 28               | (220) |
| 8              | 2.2284                 | 2.2316                 | 27               | 2.2389                 | 2.2329                 | 12               | 2.2353                 | 2.2356                 | 12               | (211) |
| 9              | -                      | -                      | -                | 2.1817                 | 2.1802                 | 15               | 2.1832                 | 2.1818                 | 39               | (131) |
| 10             | 2.0803                 | 2.0796                 | 40               | 2.0844                 | 2.0790                 | 47               | 2.0848                 | 2.0802                 | 37               | (102) |
| 11             | 1.7972                 | 1.7965                 | 5                | 1.8000                 | 1.7989                 | 17               | 1.8006                 | 1.8002                 | 15               | (141) |
| 12             | -                      | -                      | -                | 1.7896                 | 1.7866                 | 19               | -                      | -                      | -                | (231) |
| 13             | 1.7566                 | 1.7585                 | 8                | 1.7612                 | 1.7600                 | 19               | 1.7622                 | 1.7627                 | 15               | (310) |
| 14             | 1.7294                 | 1.7295                 | 5                | 1.7317                 | 1.7296                 | 35               | 1.7321                 | 1.7311                 | 17               | (202) |
| 15             | 1.6927                 | 1.6940                 | 9                | 1.6899                 | 1.6943                 | 21               | 1.6957                 | 1.6958                 | 9                | (212) |
| 16             | 1.6688                 | 1.6701                 | 25               | 1.6687                 | 1.6709                 | 19               | 1.6712                 | 1.6719                 | 16               | (132) |
| 17             | 1.6577                 | 1.6582                 | 5                | 1.6586                 | 1.6605                 | 12               | 1.6582                 | 1.6622                 | 12               | (240) |
| 18             | 1.6424                 | 1.6432                 | 8                | 1.6371                 | 1.6393                 | 19               | 1.6425                 | 1.6416                 | 10               | (311) |
| 19             | 1.6073                 | 1.6065                 | 7                | -                      | -                      | -                | 1.6099                 | 1.6095                 | 12               | (150) |
| 20             | 1.6002                 | 1.5995                 | 10               | 1.6002                 | 1.6000                 | 25               | 1.5994                 | 1.6013                 | 10               | (222) |
| 21             | 1.5530                 | 1.5522                 | 13               | -                      | -                      | -                | 1.5551                 | 1.5555                 | 23               | (321) |
| 22             | 1.5368                 | 1.5373                 | 5                | 1.5328                 | 1.5384*                | 15               | 1.5412                 | 1.5393                 | 18               | (042) |
| 23             | 1.5123                 | 1.5135                 | 4                | 1.5155                 | 1.5152                 | 14               | 1.5160                 | 1.5172                 | 15               | (330) |
| 24             | 1.4755                 | 1.4791                 | 10               | 1.4759                 | 1.4785                 | 31               | 1.4760                 | 1.4791                 | 14               | (013) |
| 25             | 1.4477                 | 1.4474                 | 4                | 1.4476                 | 1.4469                 | 10               | 1.4492                 | 1.4476                 | 8                | (103) |
| 26             | 1.4327                 | 1.4348                 | 4                | 1.4334                 | 1.4362                 | 10               | 1.4390                 | 1.4379                 | 9                | (331) |
| 27             | -                      | -                      | -                | 1.4253                 | 1.4260                 | 19               | 1.4277                 | 1.4267                 | 9                | (113) |
| 28             | 1.4016                 | 1.4016                 | 18               | 1.4025                 | 1.4041                 | 11               | 1.3983                 | 1.4049*                | 10               | (060) |
| 29             | -                      | -                      | -                | 1.3705                 | 1.3684                 | 15               | 1.3669                 | 1.3691                 | 24               | (123) |
| 30             | 1.3608                 | 1.3606                 | 13               | 1.3638                 | 1.3624                 | 11               | 1.3636                 | 1.3636                 | 10               | (251) |
| 31             | 1.3239                 | 1.3243                 | 5                | 1.3231                 | 1.3243                 | 15               | 1.3233                 | 1.3249                 | 10               | (033) |
| 32             | 1.3104                 | 1.3126                 | 4                | 1.3147                 | 1.3130                 | 9                | 1.3150                 | 1.3133                 | 8                | (203) |
| 33             | 1.3092                 | 1.3078                 | 3                | -                      | -                      | -                | 1.3150                 | 1.3106*                | 8                | (341) |
| 34             | 1.2927                 | 1.2921                 | 4                | 1.2919                 | 1.2930                 | 12               | -                      | -                      | -                | (401) |
| 35             | 1.2870                 | 1.2861                 | 5                | 1.2839                 | 1.2862                 | 10               | 1.2851                 | 1.2869                 | 5                | (133) |
| 36             | 1.2782                 | 1.2771                 | 5                | 1.2790                 | 1.2781                 | 11               | -                      | -                      | -                | (411) |
| a = 5.395(2) Å |                        |                        | a = 5.399(4) Å   |                        |                        | a = 5.408(5) Å   |                        |                        |                  |       |
| b = 8.409(4) Å |                        |                        | b = 8.424(9) Å   |                        |                        | b = 8.430(10) Å  |                        |                        |                  |       |
| c = 4.507(2) Å |                        |                        | c = 4.505(3) Å   |                        |                        | c = 4.507(4) Å   |                        |                        |                  |       |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 3; 3. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.5. X-ray powder diffraction data for ludwigite from Ocna de Fier  
(Magnet quarry) \*

| Crt.<br>no. | Sample 1417            |                        |                  | Sample 1418            |                        |                  | Sample 1798            |                        |                  | (hkl)    |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|----------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |          |
| 1           | 7.4554                 | 7.4052                 | 5                | 7.4495                 | 7.3974                 | 5                | 7.4241                 | 7.3861                 | 6                | (110)    |
| 2           | 6.1910                 | 6.1670                 | 8                | 6.1884                 | 6.1606                 | 11               | 6.1765                 | 6.1507                 | 10               | (020)    |
| 3           | 5.1507                 | 5.2329                 | 100              | 5.1469                 | 5.1275                 | 100              | 5.1369                 | 5.1194                 | 100              | (120)    |
| 4           | 4.6470                 | 4.6299                 | 4                | 4.6493                 | 4.6250                 | 3                | -                      | -                      | -                | (200)    |
| 5           | 3.7640                 | 3.7576                 | 3                | 3.7624                 | 3.7537                 | 3                | 3.7560                 | 3.7477                 | 3                | (130)    |
| 6           | 3.0848                 | 3.0742                 | 9                | 3.0825                 | 3.0710                 | 9                | 3.0801                 | 3.0662                 | 8                | (230)    |
| 7           | 3.0293                 | 2.9943*                | 6                | 2.9973                 | 2.9911                 | 8                | 2.9945                 | 2.9866                 | 10               | (310)    |
| 8           | 2.7634                 | 2.7602                 | 15               | 2.8072                 | 2.7573*                | 3                | 2.7589                 | 2.7531                 | 15               | (320)    |
| 9           | 2.5354                 | 2.5373                 | 40               | 2.5665                 | 2.5368*                | 100              | 2.5637                 | 2.5470*                | 100              | (201)    |
| 10          | 2.1595                 | 2.1771*                | 6                | 2.1755                 | 2.1748                 | 50               | 2.1740                 | 2.1714                 | 50               | (250)    |
| 11          | -                      | -                      | -                | 2.0050                 | 2.0047                 | 33               | 2.0032                 | 2.0015                 | 28               | (160)    |
| 12          | 1.9564                 | 1.9593                 | 5                | -                      | -                      | -                | 1.9558                 | 1.9616                 | 8                | (241)    |
| 13          | 1.9266                 | 1.9270                 | 5                | 1.9249                 | 1.9250                 | 8                | 1.9243                 | 1.9220                 | 7                | (350)    |
| 14          | 1.9131                 | 1.9145                 | 10               | 1.9134                 | 1.9135                 | 14               | 1.9117                 | 1.9166                 | 14               | (331)    |
| 15          | 1.8778                 | 1.8742                 | 8                | 1.8772                 | 1.8732                 | 12               | 1.8757                 | 1.8785                 | 11               | (151)    |
| 16          | 1.7749                 | 1.7710                 | 9                | 1.7735                 | 1.7699                 | 8                | 1.7714                 | 1.7720                 | 9                | (341)    |
| 17          | 1.7640                 | 1.7634                 | 5                | 1.7635                 | 1.7623                 | 6                | 1.7618                 | 1.7643                 | 7                | (421)    |
| 18          | 1.7298                 | 1.7309                 | 3                | 1.7292                 | 1.7291                 | 3                | 1.7276                 | 1.7264                 | 4                | (170)    |
| 19          | 1.7114                 | 1.7110                 | 6                | 1.7103                 | 1.7092                 | 5                | 1.7087                 | 1.7065                 | 5                | (360)    |
| 20          | 1.6713                 | 1.6737                 | 5                | 1.6716                 | 1.6726                 | 8                | 1.6707                 | 1.6739                 | 7                | (161)    |
| 21          | 1.5791                 | 1.5802                 | 12               | 1.5792                 | 1.5791                 | 4                | 1.5780                 | 1.5800                 | 14               | (441)    |
| 22          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.5293                 | 1.5267                 | 10               | (002)    |
| 23          | 1.5304                 | 1.5302                 | 7                | 1.5309                 | 1.5286                 | 10               | 1.5293                 | 1.5262                 | 10               | (370)    |
| 24          | 1.5196                 | 1.5208                 | 5                | 1.5195                 | 1.5192                 | 7                | 1.5138                 | 1.5168                 | 7                | (180)    |
| 25          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.4739                 | 1.4772                 | 11               | (550)    |
| 26          | -                      | -                      | -                | 1.4744                 | 1.4742                 | 11               | 1.4739                 | 1.4748                 | 11               | (531)    |
| 27          | 1.3544                 | 1.3309*                | 3                | -                      | -                      | -                | 1.3266                 | 1.3298                 | 2                | (551)    |
| 28          | 1.3157                 | 1.3153                 | 4                | -                      | -                      | -                | 1.3148                 | 1.3119                 | 4                | (710)    |
| 29          | 1.2555                 | 1.2531*                | 2                | 1.2552                 | 1.2520                 | 2                | 1.2513                 | 1.2518                 | 4                | (561)    |
| 30          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.2513                 | 1.2497                 | 4                | (342)    |
| 31          | 1.2066                 | 1.2058                 | 2                | 1.2039                 | 1.2048                 | 2                | 1.2052                 | 1.2044                 | 3                | (291)    |
| 32          | 1.2066                 | 1.2067                 | 2                | 1.2039                 | 1.2057                 | 2                | 1.2052                 | 1.2054                 | 3                | (711)    |
| 33          | -                      | -                      | -                | 1.1901                 | 1.1906                 | 1                | -                      | -                      | -                | (2.10.0) |
| 34          | -                      | -                      | -                | 1.1320                 | 1.1330                 | 1                | -                      | -                      | -                | (1.10.1) |
| 35          | 1.0572                 | 1.0579                 | 1                | 1.0699                 | 1.0568*                | 2                | 1.0523                 | 1.0552                 | 2                | (770)    |
|             | a = 9.260(4) Å         |                        |                  | a = 9.250(7) Å         |                        |                  | a = 9.236(7) Å         |                        |                  |          |
|             | b = 12.334(6) Å        |                        |                  | b = 12.312(5) Å        |                        |                  | b = 12.301(8) Å        |                        |                  |          |
|             | c = 3.033(4) Å         |                        |                  | c = 3.034(5) Å         |                        |                  | c = 3.053(3) Å         |                        |                  |          |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 4; 4. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

**Table A.6. X-ray powder diffraction data for ludwigite from Ocna de Fier  
(Iuliana quarry) \***

| Crt.<br>no. | Sample 1167            |                        |                  | Sample 1168            |                        |                  | Sample 1866            |                        |                  | (hkl) |  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |  |
| 1           | 7.3627                 | 7.3720                 | 8                | 7.4500                 | 7.4032                 | 7                | 7.3357                 | 7.3935                 | 7                | (110) |  |
| 2           | -                      | -                      | -                | 6.1970                 | 6.1583                 | 9                | 6.0557                 | 6.1208                 | 11               | (020) |  |
| 3           | 5.0910                 | 5.1021                 | 95               | 5.1491                 | 5.1284                 | 75               | 5.1079                 | 5.1089                 | 100              | (120) |  |
| 4           | -                      | -                      | -                | 3.7638                 | 3.7534                 | 3                | 3.7346                 | 3.7351                 | 2                | (130) |  |
| 5           | 3.0380                 | 3.0577                 | 6                | 3.0842                 | 3.0723                 | 5                | 3.0484                 | 3.0637                 | 5                | (230) |  |
| 6           | 2.9892                 | 2.9849                 | 7                | 2.9967                 | 2.9951                 | 11               | 3.0016                 | 2.9980                 | 3                | (310) |  |
| 7           | 2.9056                 | 2.9053                 | 13               | 2.9275                 | 2.9219                 | 8                | 2.8973                 | 2.9063                 | 6                | (140) |  |
| 8           | -                      | -                      | -                | 2.8066                 | 2.8137                 | 4                | -                      | -                      | -                | (111) |  |
| 9           | 2.7483                 | 2.7498                 | 12               | 2.7626                 | 2.7603                 | 11               | 2.7546                 | 2.7600*                | 9                | (320) |  |
| 10          | 2.5347                 | 2.5486                 | 100              | 2.5470                 | 2.5426                 | 100              | 2.5436                 | 2.5480                 | 90               | (201) |  |
| 11          | 2.4951                 | 2.4944                 | 15               | -                      | -                      | -                | 2.4946                 | 2.4946                 | 27               | (211) |  |
| 12          | 2.1556                 | 2.1632                 | 38               | 2.1766                 | 2.1749                 | 31               | 2.1608                 | 2.1652                 | 33               | (250) |  |
| 13          | 2.1378                 | 2.1355                 | 9                | -                      | -                      | -                | 2.1436                 | 2.1378                 | 3                | (311) |  |
| 14          | 2.1107                 | 2.1058                 | 8                | -                      | -                      | -                | 2.1051                 | 2.1038                 | 4                | (141) |  |
| 15          | 1.9881                 | 1.9925                 | 27               | 2.0055                 | 2.0041                 | 17               | 1.9927                 | 1.9926                 | 22               | (160) |  |
| 16          | 1.9524                 | 1.9586                 | 7                | 1.9582                 | 1.9606                 | 6                | -                      | -                      | -                | (241) |  |
| 17          | -                      | -                      | -                | 1.9264                 | 1.9256                 | 5                | 1.9146                 | 1.9195                 | 4                | (350) |  |
| 18          | -                      | -                      | -                | 1.9143                 | 1.9164                 | 11               | 1.9146                 | 1.9168                 | 4                | (331) |  |
| 19          | 1.8725                 | 1.8714                 | 8                | 1.8774                 | 1.8747                 | 7                | 1.8673                 | 1.8699                 | 8                | (151) |  |
| 20          | 1.7691                 | 1.7696                 | 7                | 1.7730                 | 1.7721                 | 6                | -                      | -                      | -                | (341) |  |
| 21          | 1.7591                 | 1.7639                 | 10               | 1.7646                 | 1.7653                 | 6                | 1.7627                 | 1.7673                 | 3                | (421) |  |
| 22          | -                      | -                      | -                | 1.7296                 | 1.7286                 | 3                | 1.7198                 | 1.7185                 | 3                | (170) |  |
| 23          | 1.6984                 | 1.7007                 | 10               | 1.7115                 | 1.7095                 | 6                | 1.7015                 | 1.7030                 | 4                | (360) |  |
| 24          | 1.6693                 | 1.6691                 | 6                | 1.6727                 | 1.6736                 | 5                | 1.6642                 | 1.6681                 | 3                | (161) |  |
| 25          | 1.5783                 | 1.5783                 | 12               | 1.5793                 | 1.5811                 | 10               | 1.5807                 | 1.5807                 | 4                | (441) |  |
| 26          | 1.5316                 | 1.5304                 | 16               | -                      | -                      | -                | 1.5333                 | 1.5344                 | 14               | (521) |  |
| 27          | 1.5196                 | 1.5206                 | 10               | 1.5307                 | 1.5287                 | 7                | 1.5243                 | 1.5222                 | 4                | (370) |  |
| 28          | -                      | -                      | -                | 1.5207                 | 1.5210                 | 7                | 1.5243                 | 1.5247                 | 4                | (002) |  |
| 29          | -                      | -                      | -                | 1.5161                 | 1.5187                 | 8                | 1.5111                 | 1.5098                 | 4                | (180) |  |
| 30          | 1.4757                 | 1.4744                 | 14               | 1.4845                 | 1.4864                 | 9                | 1.4794                 | 1.4787                 | 6                | (550) |  |
| 31          | 1.4757                 | 1.4739*                | 14               | 1.4754                 | 1.4765                 | 9                | 1.4794                 | 1.4774                 | 6                | (531) |  |
| 32          | 1.3276                 | 1.3279                 | 5                | 1.3277                 | 1.3313*                | 2                | 1.3317                 | 1.3305                 | 3                | (551) |  |
| 33          | 1.2671                 | 1.2675                 | 12               | 1.2664                 | 1.2646                 | 2                | 1.2672                 | 1.2672                 | 5                | (412) |  |
| 34          | 1.2498                 | 1.2496                 | 7                | 1.2515                 | 1.2532                 | 3                | 1.2517                 | 1.2517                 | 2                | (561) |  |
| 35          | 1.2498                 | 1.2496                 | 7                | 1.2432                 | 1.2474                 | 2                | 1.2446                 | 1.2485                 | 2                | (342) |  |
| 36          | 1.2065                 | 1.2052                 | 6                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (711) |  |
| 37          | 1.1171                 | 1.1167                 | 8                | -                      | -                      | -                | 1.1191                 | 1.1155*                | 2                | (272) |  |
| 38          | 1.0471                 | 1.0480                 | 13               | -                      | -                      | -                | 1.0490                 | 1.0491                 | 1                | (632) |  |
| 39          | 0.9980                 | 0.9952*                | 6                | -                      | -                      | -                | 0.9994                 | 0.9969                 | 4                | (712) |  |
|             |                        |                        | a = 9.233(8) Å   |                        |                        | a = 9.263(6) Å   |                        |                        | a = 9.276(9) Å   |       |  |
|             |                        |                        | b = 12.243(9) Å  |                        |                        | b = 12.317(5) Å  |                        |                        | b = 12.242(8) Å  |       |  |
|             |                        |                        | c = 3.057(3) Å   |                        |                        | c = 3.042(3) Å   |                        |                        | c = 3.049(3) Å   |       |  |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 6; 3. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.7. X-ray powder diffraction data for ludwigite from Baita Bihor (Antoniu) \*

| Crt.<br>no. | Sample 1850            |                        |                  | Sample 2103            |                        |                  | Sample 2182            |                        |                  | (hkl) |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1           | 6.1944                 | 6.1263                 | 16               | 6.1598                 | 6.1355                 | 11               | 6.1535                 | 6.1306                 | 22               | (020) |
| 2           | 5.0788                 | 5.1109                 | 100              | 5.0842                 | 5.1132                 | 100              | 5.1511                 | 5.1158                 | 8                | (120) |
| 3           | 3.0574                 | 3.0642                 | 6                | 3.0611                 | 3.0641                 | 7                | 3.0675                 | 3.0674                 | 8                | (230) |
| 4           | 2.9940                 | 2.9960                 | 12               | 2.9771                 | 2.9907                 | 6                | 2.9999                 | 3.0004                 | 10               | (310) |
| 5           | 2.9056                 | 2.9085                 | 9                | 2.9095                 | 2.9118                 | 8                | 2.9110                 | 2.9107                 | 8                | (140) |
| 6           | 2.7457                 | 2.7588                 | 9                | 2.7506                 | 2.7553                 | 8                | 2.7621                 | 2.7625                 | 8                | (320) |
| 7           | 2.5506                 | 2.5512                 | 90               | 2.5543                 | 2.5495                 | 95               | 2.5448                 | 2.5463                 | 85               | (201) |
| 8           | 2.4976                 | 2.4976                 | 65               | 2.4962                 | 2.4963                 | 68               | 2.4931                 | 2.4931                 | 48               | (211) |
| 9           | 2.3082                 | 2.3173                 | 6                | 2.3098                 | 2.3128                 | 5                | 2.3215                 | 2.3209                 | 7                | (400) |
| 10          | 2.1648                 | 2.1664                 | 38               | 2.1674                 | 2.1680                 | 33               | 2.1612                 | 2.1682                 | 42               | (250) |
| 11          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.1064                 | 2.1042                 | 6                | (141) |
| 12          | 1.9957                 | 1.9943                 | 21               | 1.9981                 | 1.9970                 | 19               | 1.9925                 | 1.9957                 | 21               | (160) |
| 13          | -                      | -                      | -                | 1.9601                 | 1.9601                 | 5                | 1.9589                 | 1.9587                 | 5                | (241) |
| 14          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.9240                 | 1.9219                 | 5                | (350) |
| 15          | 1.9158                 | 1.9182                 | 7                | 1.9181                 | 1.9172                 | 6                | 1.9170                 | 1.9170                 | 7                | (331) |
| 16          | 1.8715                 | 1.8724                 | 8                | 1.8707                 | 1.8738                 | 8                | 1.8677                 | 1.8708                 | 8                | (151) |
| 17          | 1.8366                 | 1.8330                 | 7                | 1.8278                 | 1.8295                 | 4                | 1.8340                 | 1.8358                 | 8                | (510) |
| 18          | 1.7680                 | 1.7722                 | 6                | 1.7683                 | 1.7719                 | 5                | 1.7714                 | 1.7714                 | 8                | (341) |
| 19          | -                      | -                      | -                | 1.7243                 | 1.7224                 | 4                | 1.7226                 | 1.7212                 | 7                | (170) |
| 20          | 1.7077                 | 1.7051                 | 3                | 1.7057                 | 1.7044                 | 6                | 1.7078                 | 1.7053                 | 11               | (360) |
| 21          | -                      | -                      | -                | 1.6674                 | 1.6716                 | 5                | 1.6680                 | 1.6692                 | 5                | (161) |
| 22          | 1.5356                 | 1.5345                 | 10               | 1.5359                 | 1.5325                 | 8                | 1.5333                 | 1.5348                 | 8                | (521) |
| 23          | 1.5356                 | 1.5321                 | 10               | 1.5359                 | 1.5321                 | 8                | 1.5333                 | 1.5337                 | 8                | (460) |
| 24          | -                      | -                      | -                | 1.5263                 | 1.5240                 | 7                | 1.5250                 | 1.5243                 | 8                | (370) |
| 25          | 1.5096                 | 1.5111                 | 12               | 1.5165                 | 1.5132                 | 4                | -                      | -                      | -                | (180) |
| 26          | 1.4821                 | 1.4825                 | 21               | 1.4837                 | 1.4825                 | 14               | 1.4747                 | 1.4779                 | 12               | (022) |
| 27          | -                      | -                      | -                | 1.4755                 | 1.4774                 | 8                | 1.4814                 | 1.4803                 | 24               | (550) |
| 28          | -                      | -                      | -                | 1.4755                 | 1.4760                 | 8                | 1.4739                 | 1.4780                 | 11               | (531) |
| 29          | 1.2519                 | 1.2521                 | 4                | 1.2492                 | 1.2501                 | 4                | 1.2506                 | 1.2526                 | 7                | (561) |
| 30          | -                      | -                      | -                | 1.2492                 | 1.2501                 | 4                | 1.2476                 | 1.2479                 | 7                | (342) |
| 31          | 1.2319                 | 1.2320                 | 3                | 1.2348                 | 1.2312*                | 3                | 1.2337                 | 1.2336                 | 4                | (660) |
| 32          | -                      | -                      | -                | 1.2038                 | 1.2023                 | 3                | -                      | -                      | -                | (291) |
| 33          | -                      | -                      | -                | 1.1877                 | 1.1832                 | 4                | 1.1810                 | 1.1808                 | 3                | (262) |
| 34          | 1.1744                 | 1.1737                 | 3                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (512) |
| 35          | 1.0689                 | 1.0660                 | 4                | 1.0558                 | 1.0553                 | 2                | 1.0573                 | 1.0573                 | 5                | (770) |
| 36          | 1.0473                 | 1.0499                 | 5                | -                      | -                      | -                | 1.0473                 | 1.0489                 | 4                | (632) |
| 37          | 0.9967                 | 0.9974                 | 4                | 0.9972                 | 0.9962                 | 4                | 0.9963                 | 0.9968                 | 5                | (712) |
|             | a = 9.269(7) Å         |                        |                  | a = 9.251(8) Å         |                        |                  | a = 9.283(8) Å         |                        |                  |       |
|             | b = 12.253(8) Å        |                        |                  | b = 12.271(8) Å        |                        |                  | b = 12.261(9) Å        |                        |                  |       |
|             | c = 3.056(3) Å         |                        |                  | c = 3.056(3) Å         |                        |                  | c = 3.045(3) Å         |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 5; 7. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

**Table A.8. X-ray powder diffraction data for ludwigite from Pietroasa  
(Dealul Gruiului) \***

| Crt.<br>no. | Sample 1027            |                        |                  | Sample 1865            |                        |                  | Sample 2209            |                        |                  | (hkl)    |  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|----------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |          |  |
| 1           | -                      | -                      | -                | 6.1355                 | 6.1108                 | 22               | 6.1201                 | 6.1279                 | 9                | (020)    |  |
| 2           | 5.1115                 | 5.1089                 | 100              | 5.0838                 | 5.0976                 | 100              | 5.0990                 | 5.1091                 | 100              | (120)    |  |
| 3           | 3.0075                 | 2.9964                 | 22               | 2.9848                 | 2.9878                 | 25               | 2.9806                 | 2.9911                 | 11               | (310)    |  |
| 4           | -                      | -                      | -                | 2.9031                 | 2.9010                 | 19               | 2.9056                 | 2.9086                 | 7                | (140)    |  |
| 5           | 2.7513                 | 2.7588                 | 13               | -                      | -                      | -                | 2.7507                 | 2.7550                 | 9                | (320)    |  |
| 6           | 2.5524                 | 2.5472                 | 70               | 2.5475                 | 2.5390                 | 90               | 2.5494                 | 2.5480                 | 85               | (201)    |  |
| 7           | 2.3148                 | 2.3178                 | 9                | 2.3126                 | 2.3110                 | 13               | 2.3209                 | 2.3133                 | 14               | (400)    |  |
| 8           | -                      | -                      | -                | 2.2643                 | 2.2707                 | 15               | 2.2696                 | 2.2731                 | 7                | (410)    |  |
| 9           | 2.1634                 | 2.1653                 | 60               | 2.1625                 | 2.1608                 | 65               | 2.1655                 | 2.1659                 | 60               | (250)    |  |
| 10          | 2.1083                 | 2.1038                 | 10               | -                      | -                      | -                | 2.1009                 | 2.1058                 | 16               | (141)    |  |
| 11          | 1.9971                 | 1.9931                 | 20               | 1.9955                 | 1.9892                 | 35               | 1.9949                 | 1.9946                 | 27               | (160)    |  |
| 12          | -                      | -                      | -                | 1.9497                 | 1.9528                 | 8                | 1.9566                 | 1.9591                 | 8                | (241)    |  |
| 13          | 1.9132                 | 1.9194                 | 8                | 1.9146                 | 1.9149                 | 8                | 1.9166                 | 1.9190                 | 8                | (350)    |  |
| 14          | 1.8660                 | 1.8700                 | 18               | 1.8626                 | 1.8654                 | 11               | -                      | -                      | -                | (151)    |  |
| 15          | 1.8520                 | 1.8479                 | 15               | 1.8470                 | 1.8431                 | 17               | 1.8457                 | 1.8462                 | 8                | (440)    |  |
| 16          | 1.8349                 | 1.8333                 | 11               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (510)    |  |
| 17          | 1.7693                 | 1.7705                 | 15               | 1.7638                 | 1.7657                 | 17               | 1.7656                 | 1.7706                 | 10               | (341)    |  |
| 18          | 1.7160                 | 1.7189                 | 13               | 1.7120                 | 1.7156                 | 18               | 1.7229                 | 1.7203                 | 12               | (170)    |  |
| 19          | -                      | -                      | -                | 1.7008                 | 1.6992                 | 12               | 1.7015                 | 1.7030                 | 8                | (360)    |  |
| 20          | 1.6733                 | 1.6682                 | 12               | 1.6646                 | 1.6643                 | 18               | -                      | -                      | -                | (161)    |  |
| 21          | 1.6219                 | 1.6243                 | 9                | 1.6206                 | 1.6201                 | 10               | 1.6170                 | 1.6246*                | 18               | (351)    |  |
| 22          | 1.5833                 | 1.5860                 | 11               | 1.5832                 | 1.5818                 | 11               | 1.5836                 | 1.5841                 | 13               | (540)    |  |
| 23          | 1.5833                 | 1.5803                 | 11               | 1.5732                 | 1.5759                 | 11               | 1.5736                 | 1.5736                 | 13               | (441)    |  |
| 24          | 1.5349                 | 1.5337                 | 8                | 1.5262                 | 1.5291                 | 9                | 1.5383                 | 1.5322*                | 8                | (521)    |  |
| 25          | 1.5349                 | 1.5317                 | 8                | 1.5262                 | 1.5281                 | 9                | 1.5383                 | 1.5311*                | 8                | (460)    |  |
| 26          | -                      | -                      | -                | 1.5174                 | 1.5190                 | 14               | -                      | -                      | -                | (370)    |  |
| 27          | 1.5121                 | 1.5101                 | 24               | 1.5098                 | 1.5073                 | 28               | 1.5110                 | 1.5114                 | 13               | (180)    |  |
| 28          | 1.4803                 | 1.4792                 | 21               | 1.4793                 | 1.4744                 | 30               | 1.4812                 | 1.4811                 | 20               | (022)    |  |
| 29          | 1.4439                 | 1.4420                 | 9                | 1.4352                 | 1.4386                 | 13               | -                      | -                      | -                | (271)    |  |
| 30          | 1.3292                 | 1.3302                 | 8                | 1.3266                 | 1.3266                 | 7                | -                      | -                      | -                | (551)    |  |
| 31          | 1.3161                 | 1.3168                 | 22               | 1.3150                 | 1.3129                 | 24               | -                      | -                      | -                | (710)    |  |
| 32          | 1.2461                 | 1.2483                 | 14               | 1.2462                 | 1.2445                 | 16               | 1.2511                 | 1.2491                 | 7                | (342)    |  |
| 33          | 1.2336                 | 1.2319                 | 14               | 1.2267                 | 1.2288                 | 17               | -                      | -                      | -                | (660)    |  |
| 34          | 1.2077                 | 1.2088                 | 13               | 1.2036                 | 1.2052                 | 11               | 1.2014                 | 1.2071*                | 4                | (711)    |  |
| 35          | 1.1818                 | 1.1839                 | 7                | 1.1817                 | 1.1816                 | 4                | 1.1854                 | 1.1847                 | 7                | (2.10.0) |  |
| 36          | 1.0565                 | 1.0559                 | 23               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (770)    |  |
| 37          | -                      | -                      | -                | 0.9938                 | 0.9938                 | 5                | 0.9995                 | 0.9959                 | 8                | (712)    |  |
|             |                        |                        | a = 9.271(5) Å   |                        |                        | a = 9.244(6) Å   |                        |                        | a = 9.253(8) Å   |          |  |
|             |                        |                        | b = 12.245(8) Å  |                        |                        | b = 12.222(8) Å  |                        |                        | b = 12.256(7) Å  |          |  |
|             |                        |                        | c = 3.049(3) Å   |                        |                        | c = 3.039(3) Å   |                        |                        | c = 3.053(3) Å   |          |  |

\* Monochromatized (2209) or Ni-filtered (1027, 1865) Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 6; 3. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.9. X-ray powder diffraction data for ludwigite from Cacova Ierii (Well IV) \*

| Crt.<br>no. | Sample 998             |                        |                  | Sample 1058            |                        |                  | Sample 1477            |                        |                  | (hkl)    |  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|----------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |          |  |
| 1           | 7.4356                 | 7.3863                 | 6                | 7.3656                 | 7.3906                 | 5                | 7.4111                 | 7.4029                 | 7                | (110)    |  |
| 2           | 6.1929                 | 6.1633                 | 8                | 6.1473                 | 6.1471                 | 11               | 6.1519                 | 6.1591                 | 10               | (020)    |  |
| 3           | 5.1476                 | 5.1250                 | 44               | 5.1149                 | 5.1194                 | 65               | 5.1327                 | 5.1287                 | 68               | (120)    |  |
| 4           | 3.0842                 | 3.0682                 | 3                | 3.0584                 | 3.0670                 | 1                | 3.0456                 | 3.0723*                | 9                | (230)    |  |
| 5           | 2.9976                 | 2.9839                 | 11               | 2.9816                 | 2.9902                 | 6                | 2.9958                 | 2.9947                 | 8                | (310)    |  |
| 6           | -                      | -                      | -                | 2.9116                 | 2.9167                 | 4                | 2.9236                 | 2.9223                 | 9                | (140)    |  |
| 7           | 2.8139                 | 2.8265                 | 3                | 2.8230                 | 2.8202                 | 1                | 2.8154                 | 2.8147                 | 5                | (111)    |  |
| 8           | 2.7601                 | 2.7518                 | 8                | 2.7555                 | 2.7556                 | 4                | -                      | -                      | -                | (320)    |  |
| 9           | 2.5465                 | 2.5496                 | 100              | 2.5550                 | 2.5467                 | 100              | 2.5395                 | 2.5432                 | 100              | (201)    |  |
| 10          | -                      | -                      | -                | 2.3633                 | 2.3659                 | 2                | 2.3516                 | 2.3639*                | 5                | (131)    |  |
| 11          | -                      | -                      | -                | 2.3151                 | 2.3121                 | 5                | 2.3153                 | 2.3155                 | 5                | (400)    |  |
| 12          | 2.1764                 | 2.1743                 | 21               | 2.1706                 | 2.1710                 | 29               | 2.1747                 | 2.1750                 | 30               | (250)    |  |
| 13          | 2.1333                 | 2.1361                 | 5                | -                      | -                      | -                | 2.1343                 | 2.1345                 | 8                | (311)    |  |
| 14          | 2.0058                 | 2.0053                 | 11               | 2.0017                 | 2.0005                 | 9                | 2.0044                 | 2.0044                 | 20               | (160)    |  |
| 15          | 1.9604                 | 1.9644                 | 3                | -                      | -                      | -                | 1.9606                 | 1.9610                 | 5                | (241)    |  |
| 16          | 1.9260                 | 1.9236                 | 4                | 1.9208                 | 1.9223                 | 4                | 1.9256                 | 1.9257                 | 6                | (350)    |  |
| 17          | 1.9167                 | 1.9181                 | 7                | -                      | -                      | -                | 1.9168                 | 1.9167                 | 11               | (331)    |  |
| 18          | 1.8775                 | 1.8794                 | 6                | 1.8700                 | 1.8748                 | 5                | 1.8769                 | 1.8752*                | 9                | (151)    |  |
| 19          | 1.8436                 | 1.8466                 | 9                | 1.8518                 | 1.8477                 | 2                | -                      | -                      | -                | (440)    |  |
| 20          | 1.7727                 | 1.7737                 | 5                | 1.7706                 | 1.7719                 | 8                | 1.7729                 | 1.7724                 | 5                | (341)    |  |
| 21          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.7665                 | 1.7654                 | 5                | (421)    |  |
| 22          | 1.7134                 | 1.7297*                | 10               | 1.7174                 | 1.7254*                | 5                | 1.7286                 | 1.7288                 | 2                | (170)    |  |
| 23          | 1.6967                 | 1.7083*                | 11               | -                      | -                      | -                | 1.7107                 | 1.7096                 | 5                | (360)    |  |
| 24          | -                      | -                      | -                | 1.6878                 | 1.6844                 | 1                | -                      | -                      | -                | (450)    |  |
| 25          | 1.6745                 | 1.6771                 | 3                | -                      | -                      | -                | 1.6737                 | 1.6739                 | 4                | (161)    |  |
| 26          | 1.5805                 | 1.5809                 | 6                | 1.5809                 | 1.5805                 | 5                | 1.5812                 | 1.5813                 | 8                | (441)    |  |
| 27          | 1.5319                 | 1.5341                 | 5                | 1.5343                 | 1.5335                 | 6                | 1.5397                 | 1.5362                 | 9                | (460)    |  |
| 28          | 1.5200                 | 1.5198                 | 9                | -                      | -                      | -                | 1.5198                 | 1.5189                 | 8                | (180)    |  |
| 29          | 1.4844                 | 1.4846                 | 36               | 1.4819                 | 1.4806                 | 17               | 1.4814                 | 1.4772                 | 13               | (022)    |  |
| 30          | -                      | -                      | -                | 1.4444                 | 1.4458                 | 1                | -                      | -                      | -                | (271)    |  |
| 31          | 1.3285                 | 1.3303                 | 3                | 1.3290                 | 1.3302                 | 7                | 1.3287                 | 1.3314                 | 2                | (551)    |  |
| 32          | -                      | -                      | -                | 1.3114                 | 1.3136                 | 7                | -                      | -                      | -                | (710)    |  |
| 33          | 1.2665                 | 1.2680                 | 4                | 1.2654                 | 1.2666                 | 1                | -                      | -                      | -                | (412)    |  |
| 34          | 1.2524                 | 1.2525                 | 2                | 1.2524                 | 1.2521                 | 4                | 1.2512                 | 1.2533                 | 2                | (561)    |  |
| 35          | 1.2524                 | 1.2516                 | 2                | -                      | -                      | -                | 1.2469                 | 1.2478                 | 2                | (342)    |  |
| 36          | -                      | -                      | -                | 1.1883                 | 1.1882                 | 1                | -                      | -                      | -                | (2.10.0) |  |
| 37          | -                      | -                      | -                | 1.1761                 | 1.1820*                | 2                | 1.1813                 | 1.1841                 | 2                | (580)    |  |
| 38          | -                      | -                      | -                | 1.1335                 | 1.1312                 | 1                | 1.1440                 | 1.1304                 | 2                | (532)    |  |
| 39          | 1.1216                 | 1.1203                 | 3                | 1.1181                 | 1.1176                 | 1                | -                      | -                      | -                | (272)    |  |
| 40          | 1.0569                 | 1.0567                 | 2                | 1.0539                 | 1.0542                 | 8                | 1.0438                 | 1.0539                 | 2                | (282)    |  |
| 41          | 1.0496                 | 1.0486                 | 4                | -                      | -                      | -                | 1.0438                 | 1.0478                 | 2                | (632)    |  |
| 42          | 0.9986                 | 0.9952*                | 2                | 0.9930                 | 0.9954*                | 6                | 1.0020                 | 0.9952                 | 2                | (712)    |  |
|             |                        |                        | a = 9.226(8) Å   |                        |                        | a = 9.248(5) Å   |                        |                        | a = 9.262(8) Å   |          |  |
|             |                        |                        | b = 12.327(9) Å  |                        |                        | b = 12.294(7) Å  |                        |                        | b = 12.318(8) Å  |          |  |
|             |                        |                        | c = 3.059(2) Å   |                        |                        | c = 3.051(2) Å   |                        |                        | c = 3.043(3) Å   |          |  |

\* Monochromatized Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54056$  Å. Number of refining cycles: 7; 4; 5. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.10. X-ray powder diffraction data for ludwigite from Masca Baisoara \*

| Crt.<br>no. | Sample 1452            |                        |                  | Sample 1487            |                        |                  | Sample 1562            |                        |                  | (hkl)    |  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|----------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |          |  |
| 1           | 7.4082                 | 7.3970                 | 11               | 7.4491                 | 7.3994                 | 8                | 7.4262                 | 7.3936                 | 8                | (110)    |  |
| 2           | 6.0225                 | 6.0967                 | 12               | 6.1893                 | 6.1537                 | 10               | 6.1748                 | 6.1522                 | 9                | (020)    |  |
| 3           | 5.0942                 | 5.0995                 | 100              | 5.1477                 | 5.1252                 | 61               | 5.1352                 | 5.1226                 | 70               | (120)    |  |
| 4           | 3.0509                 | 3.0609                 | 8                | 3.0411                 | 3.0705*                | 11               | 3.0755                 | 3.0686                 | 4                | (230)    |  |
| 5           | 2.9628                 | 3.0059                 | 11               | 2.9917                 | 2.9939                 | 14               | -                      | -                      | -                | (310)    |  |
| 6           | 2.8931                 | 2.8968                 | 18               | 2.9234                 | 2.9199                 | 8                | 2.9207                 | 2.9189                 | 8                | (140)    |  |
| 7           | -                      | -                      | -                | 2.8125                 | 2.8092                 | 5                | 2.8057                 | 2.8054                 | 5                | (111)    |  |
| 8           | 2.7618                 | 2.7644                 | 11               | 2.7618                 | 2.7590                 | 10               | 2.7566                 | 2.7565                 | 14               | (320)    |  |
| 9           | 2.5388                 | 2.5496                 | 85               | 2.5370                 | 2.5391                 | 100              | 2.5621                 | 2.5658                 | 100              | (201)    |  |
| 10          | 2.4598                 | 2.4657                 | 6                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (330)    |  |
| 11          | 2.3588                 | 2.3589                 | 8                | 2.3576                 | 2.3601                 | 5                | 2.3782                 | 2.3577*                | 5                | (131)    |  |
| 12          | 2.3303                 | 2.3262                 | 6                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (400)    |  |
| 13          | 2.1568                 | 2.1599                 | 50               | 2.1736                 | 2.1734                 | 31               | 2.1719                 | 2.1725                 | 35               | (250)    |  |
| 14          | -                      | -                      | -                | 2.1315                 | 2.1319                 | 10               | 2.1287                 | 2.1293                 | 10               | (311)    |  |
| 15          | 2.0257                 | 2.0189                 | 17               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (430)    |  |
| 16          | 1.9880                 | 1.9854                 | 18               | 2.0026                 | 2.0027                 | 17               | 2.0016                 | 2.0021                 | 17               | (160)    |  |
| 17          | -                      | -                      | -                | 1.9580                 | 1.9584                 | 5                | 1.9559                 | 1.9567                 | 6                | (241)    |  |
| 18          | -                      | -                      | -                | 1.9247                 | 1.9245                 | 7                | 1.9225                 | 1.9234                 | 6                | (350)    |  |
| 19          | 1.9194                 | 1.9170                 | 11               | 1.9144                 | 1.9145                 | 12               | 1.9120                 | 1.9125                 | 13               | (331)    |  |
| 20          | 1.8639                 | 1.8656                 | 14               | 1.8750                 | 1.8726                 | 7                | 1.8740                 | 1.8713                 | 8                | (151)    |  |
| 21          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.8474                 | 1.8484                 | 2                | (440)    |  |
| 22          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.8291                 | 1.8294                 | 2                | (510)    |  |
| 23          | 1.7694                 | 1.7700                 | 11               | 1.7730                 | 1.7704                 | 6                | 1.7705                 | 1.7687                 | 7                | (341)    |  |
| 24          | 1.7694                 | 1.7696                 | 11               | 1.7640                 | 1.7637                 | 6                | 1.7635                 | 1.7617                 | 7                | (421)    |  |
| 25          | -                      | -                      | -                | 1.7272                 | 1.7273                 | 3                | 1.7267                 | 1.7269                 | 3                | (170)    |  |
| 26          | 1.6989                 | 1.6998                 | 7                | 1.7145                 | 1.7084*                | 7                | 1.7086                 | 1.7075                 | 4                | (360)    |  |
| 27          | -                      | -                      | -                | 1.6716                 | 1.6718                 | 4                | 1.6699                 | 1.6708                 | 5                | (161)    |  |
| 28          | -                      | -                      | -                | 1.5794                 | 1.5798                 | 9                | 1.5777                 | 1.5783                 | 11               | (441)    |  |
| 29          | 1.5328                 | 1.5370                 | 16               | 1.5327                 | 1.5314                 | 8                | 1.5372                 | 1.5297*                | 10               | (521)    |  |
| 30          | 1.5006                 | 1.5041                 | 10               | 1.5173                 | 1.5176                 | 11               | 1.5141                 | 1.5172*                | 7                | (180)    |  |
| 31          | 1.4794                 | 1.4794                 | 20               | 1.4852                 | 1.4799*                | 24               | 1.4741                 | 1.4787*                | 10               | (550)    |  |
| 32          | 1.4794                 | 1.4793                 | 20               | 1.4753                 | 1.4753                 | 10               | 1.4741                 | 1.4738                 | 10               | (531)    |  |
| 33          | -                      | -                      | -                | 1.3288                 | 1.3303                 | 3                | 1.3282                 | 1.3291                 | 2                | (551)    |  |
| 34          | -                      | -                      | -                | 1.3151                 | 1.3153                 | 2                | 1.3144                 | 1.3138                 | 3                | (710)    |  |
| 35          | 1.2498                 | 1.2514                 | 4                | -                      | -                      | -                | 1.2502                 | 1.2512                 | 3                | (561)    |  |
| 36          | 1.2320                 | 1.2328                 | 4                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (660)    |  |
| 37          | -                      | -                      | -                | 1.1891                 | 1.1894                 | 1                | 1.1891                 | 1.1891                 | 1                | (2.10.0) |  |
| 38          | -                      | -                      | -                | 1.1798                 | 1.1800                 | 1                | -                      | -                      | -                | (262)    |  |
| 39          | 1.1237                 | 1.1238                 | 4                | 1.1226                 | 1.1218                 | 2                | -                      | -                      | -                | (1.10.1) |  |
| 40          | -                      | -                      | -                | 1.0505                 | 1.0523*                | 3                | 1.0526                 | 1.0514                 | 3                | (282)    |  |
| 41          | 0.9963                 | 0.9984                 | 5                | 0.9977                 | 0.9941*                | 3                | 0.9973                 | 0.9929*                | 4                | (712)    |  |
|             |                        |                        | a = 9.305(9) Å   |                        |                        | a = 9.260(4) Å   |                        |                        | a = 9.250(3) Å   |          |  |
|             |                        |                        | b = 12.193(9) Å  |                        |                        | b = 12.307(4) Å  |                        |                        | b = 12.304(4) Å  |          |  |
|             |                        |                        | c = 3.048(3) Å   |                        |                        | c = 3.036(2) Å   |                        |                        | c = 3.032(2) Å   |          |  |

\* Monochromatized Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54056$  Å. Number of refining cycles: 6; 4; 5. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

**Table A.11. X-ray powder diffraction data for selected samples of suanite from Pietroasa and Baita Bihor \***

| Crt.<br>no. | Sample 181 P           |                        |                                 | Sample 1672 BB                  |                        |                  | Sample 1937 BB                   |                        |                  | (hkl)  |  |
|-------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------|----------------------------------|------------------------|------------------|--------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub>                | d <sub>meas.</sub> (Å)          | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å)           | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |  |
| 1           | 4.4790                 | 4.4787                 | 34                              | 4.5009                          | 4.4742                 | 52               | 4.4406                           | 4.4546                 | 13               | (201)  |  |
| 2           | 3.2043                 | 3.2095                 | 13                              | 3.2012                          | 3.2128                 | 87               | 3.2117                           | 3.2074                 | 13               | (202)  |  |
| 3           | 3.0344                 | 3.0290                 | 42                              | 3.0343                          | 3.0174                 | 64               | 3.0296                           | 3.0297                 | 16               | (110)  |  |
| 4           | 2.9902                 | 2.9897                 | 29                              | -                               | -                      | -                | -                                | -                      | -                | (400)  |  |
| 5           | 2.8248                 | 2.8205                 | 11                              | -                               | -                      | -                | 2.7984                           | 2.8031                 | 12               | (-402) |  |
| 6           | -                      | -                      | -                               | -                               | -                      | -                | 2.7680                           | 2.7693                 | 12               | (-210) |  |
| 7           | 2.5539                 | 2.5592                 | 100                             | 2.5505                          | 2.5562                 | 100              | 2.5605                           | 2.5664                 | 19               | (012)  |  |
| 8           | 2.4336                 | 2.4333                 | 100                             | 2.4328                          | 2.4302                 | 67               | 2.4307                           | 2.4378                 | 22               | (112)  |  |
| 9           | 2.2711                 | 2.2714                 | 41                              | 2.2843                          | 2.2814                 | 56               | 2.2791                           | 2.2847                 | 17               | (-204) |  |
| 10          | -                      | -                      | -                               | 2.2353                          | 2.2307                 | 43               | 2.2332                           | 2.2353                 | 29               | (004)  |  |
| 11          | -                      | -                      | -                               | -                               | -                      | -                | 2.1786                           | 2.1816                 | 46               | (-411) |  |
| 12          | -                      | -                      | -                               | -                               | -                      | -                | 2.0843                           | 2.0894                 | 25               | (-412) |  |
| 13          | 2.0557                 | 2.0552                 | 93                              | 2.0480                          | 2.0492                 | 66               | 2.0299                           | 2.0327                 | 9                | (-601) |  |
| 14          | 2.0116                 | 2.0189*                | 18                              | -                               | -                      | -                | 1.9964                           | 1.9933                 | 15               | (-602) |  |
| 15          | 1.9153                 | 1.9152                 | 18                              | 1.9153                          | 1.9140                 | 48               | 1.9163                           | 1.9138                 | 11               | (-413) |  |
| 16          | 1.8839                 | 1.8858                 | 7                               | -                               | -                      | -                | -                                | -                      | -                | (403)  |  |
| 17          | 1.8232                 | 1.8214                 | 8                               | 1.8176                          | 1.8178                 | 38               | 1.8194                           | 1.8156                 | 10               | (412)  |  |
| 18          | 1.7741                 | 1.7768                 | 17                              | 1.7850                          | 1.7845                 | 35               | 1.7931                           | 1.7882                 | 13               | (005)  |  |
| 19          | 1.7611                 | 1.7630                 | 21                              | 1.7593                          | 1.7611                 | 35               | 1.7615                           | 1.7584                 | 9                | (-513) |  |
| 20          | -                      | -                      | -                               | 1.7315                          | 1.7299                 | 40               | 1.7305                           | 1.7298                 | 100              | (-405) |  |
| 21          | 1.7082                 | 1.7078                 | 12                              | -                               | -                      | -                | 1.7066                           | 1.7099                 | 9                | (-414) |  |
| 22          | 1.6819                 | 1.6814                 | 13                              | 1.6766                          | 1.6757                 | 35               | 1.6721                           | 1.6686                 | 18               | (610)  |  |
| 23          | -                      | -                      | -                               | 1.6696                          | 1.6689                 | 38               | 1.6572                           | 1.6594                 | 9                | (602)  |  |
| 24          | -                      | -                      | -                               | 1.6313                          | 1.6326                 | 39               | -                                | -                      | -                | (512)  |  |
| 25          | 1.6008                 | 1.5997                 | 17                              | 1.6135                          | 1.6045*                | 33               | 1.6035                           | 1.6059                 | 10               | (205)  |  |
| 26          | 1.5763                 | 1.5799*                | 17                              | 1.5800                          | 1.5836                 | 36               | 1.5883                           | 1.5878                 | 9                | (-215) |  |
| 27          | -                      | -                      | -                               | -                               | -                      | -                | 1.5633                           | 1.5633                 | 9                | (-315) |  |
| 28          | -                      | -                      | -                               | 1.5477                          | 1.5489                 | 37               | 1.5547                           | 1.5533                 | 12               | (015)  |  |
|             |                        |                        | a = 12.334(12) Å                | a = 12.298(23) Å                |                        |                  | a = 12.200(11) Å                 |                        |                  |        |  |
|             |                        |                        | b = 3.131(3) Å                  | b = 3.119(6) Å                  |                        |                  | b = 3.134(5) Å                   |                        |                  |        |  |
|             |                        |                        | c = 9.163(7) Å                  | c = 9.205(9) Å                  |                        |                  | c = 9.224(6) Å                   |                        |                  |        |  |
|             |                        |                        | β = 104.17(3)°                  | β = 104.23(7)°                  |                        |                  | β = 104.22(5)°                   |                        |                  |        |  |
|             |                        |                        | V = 343.086(339) Å <sup>3</sup> | V = 342.257(627) Å <sup>3</sup> |                        |                  | V = 341.910 (444) Å <sup>3</sup> |                        |                  |        |  |

\* - Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 3; 7. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.12. Selected X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Ocna de Fier \*

| Crt.<br>no. | Sample 1167            |                        |                  | Sample 1168            |                        |                  | Sample 1866            |                        |                  | (hkl)  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |
| 1           | 6.2283                 | 6.2464                 | 31               | 6.1961                 | 6.2360                 | 100              | 6.2151                 | 6.2389                 | 100              | (200)  |
| 2           | 5.1832                 | 5.1985                 | 18               | 5.1608                 | 5.1897                 | 55               | 5.1684                 | 5.1904                 | 37               | (020)  |
| 3           | 3.8536                 | 3.8657                 | 9                | 3.8478                 | 3.8593                 | 38               | 3.8481                 | 3.8609                 | 27               | (310)  |
| 4           | 3.3319                 | 3.3396                 | 10               | 3.3272                 | 3.3339                 | 34               | 3.3271                 | 3.3344                 | 25               | (130)  |
| 5           | 3.2456                 | 3.2501                 | 26               | 3.2351                 | 3.2446                 | 60               | 3.2381                 | 3.2457                 | 60               | (320)  |
| 6           | 3.0261                 | 3.0305                 | 19               | 3.0182                 | 3.0254                 | 55               | 3.0193                 | 3.0260                 | 55               | (230)  |
| 7           | -                      | -                      | -                | 2.9790                 | 2.9816                 | 36               | 2.9744                 | 2.9799                 | 33               | (011)  |
| 8           | -                      | -                      | -                | 2.9150                 | 2.9082                 | 30               | 2.8959                 | 2.9031                 | 26               | (-201) |
| 9           | 2.8554                 | 2.8562                 | 6                | -                      | -                      | -                | 2.8459                 | 2.8372                 | 16               | (111)  |
| 10          | 2.6631                 | 2.6659                 | 31               | 2.6562                 | 2.6592                 | 85               | 2.6572                 | 2.6566                 | 90               | (-121) |
| 11          | -                      | -                      | -                | 2.5887                 | 2.5917                 | 38               | 2.5870                 | 2.5934                 | 30               | (211)  |
| 12          | 2.5294                 | 2.5391                 | 100              | 2.5329                 | 2.5370                 | 50               | 2.5324                 | 2.5337                 | 60               | (-221) |
| 13          | 2.4284                 | 2.4294                 | 6                | 2.4238                 | 2.4253                 | 80               | 2.4245                 | 2.4264                 | 90               | (510)  |
| 14          | -                      | -                      | -                | 2.3791                 | 2.3787                 | 33               | 2.3756                 | 2.3801                 | 30               | (221)  |
| 15          | -                      | -                      | -                | 2.3438                 | 2.3430                 | 28               | 2.3403                 | 2.3396                 | 17               | (-321) |
| 16          | 2.3158                 | 2.3226                 | 14               | 2.3103                 | 2.3141                 | 46               | 2.3113                 | 2.3134                 | 45               | (031)  |
| 17          | -                      | -                      | -                | 2.3103                 | 2.3074                 | 46               | 2.3113                 | 2.3058                 | 45               | (-131) |
| 18          | 2.2040                 | 2.2050                 | 45               | 2.1999                 | 2.2013                 | 90               | 2.2006                 | 2.2017                 | 100              | (340)  |
| 19          | -                      | -                      | -                | 2.1587                 | 2.1606                 | 30               | 2.1672                 | 2.1625                 | 24               | (321)  |
| 20          | 2.0961                 | 2.0916                 | 13               | -                      | -                      | -                | 2.0892                 | 2.0983                 | 14               | (-331) |
| 21          | 2.0825                 | 2.0821                 | 40               | 2.0876                 | 2.0787                 | 85               | 2.0792                 | 2.0796                 | 90               | (600)  |
| 22          | 2.0252                 | 2.0268                 | 7                | 2.0217                 | 2.0237                 | 32               | -                      | -                      | -                | (530)  |
| 23          | 1.9975                 | 1.9979                 | 18               | 1.9935                 | 1.9945                 | 50               | 1.9952                 | 1.9950                 | 55               | (440)  |
| 24          | 1.9745                 | 1.9730                 | 12               | 1.9691                 | 1.9696                 | 35               | 1.9693                 | 1.9699                 | 22               | (250)  |
| 25          | 1.9336                 | 1.9329                 | 12               | 1.9293                 | 1.9296                 | 34               | 1.9304                 | 1.9304                 | 22               | (620)  |
| 26          | -                      | -                      | -                | 1.9059                 | 1.9092                 | 24               | -                      | -                      | -                | (-521) |
| 27          | -                      | -                      | -                | 1.8188                 | 1.8179                 | 23               | -                      | -                      | -                | (-601) |
| 28          | -                      | -                      | -                | 1.7913                 | 1.7906                 | 30               | -                      | -                      | -                | (-611) |
| 29          | 1.7601                 | 1.7590                 | 8                | 1.7581                 | 1.7560                 | 30               | 1.7582                 | 1.7568                 | 20               | (710)  |
| 30          | 1.7296                 | 1.7319                 | 11               | 1.7271                 | 1.7271                 | 35               | -                      | -                      | -                | (051)  |
| 31          | -                      | -                      | -                | 1.6897                 | 1.6896                 | 31               | -                      | -                      | -                | (-251) |
| 32          | -                      | -                      | -                | 1.6245                 | 1.6223                 | 27               | 1.6237                 | 1.6229                 | 20               | (640)  |
| 33          | 1.6070                 | 1.6072                 | 22               | 1.6099                 | 1.6093                 | 33               | 1.6041                 | 1.6076                 | 26               | (-631) |
| 34          | 1.5991                 | 1.5999                 | 8                | 1.5964                 | 1.5972                 | 29               | 1.5975                 | 1.5974                 | 23               | (360)  |
| 35          | 1.5144                 | 1.5132                 | 10               | 1.5117                 | 1.5102                 | 36               | 1.5109                 | 1.5099                 | 27               | (-161) |
| 36          | 1.4995                 | 1.4992                 | 10               | 1.4927                 | 1.4903                 | 35               | 1.4936                 | 1.4920                 | 33               | (631)  |
| 37          | 1.4757                 | 1.4749                 | 10               | 1.4736                 | 1.4724                 | 32               | 1.4731                 | 1.4726                 | 28               | (170)  |
|             | a = 12.549(9) Å        |                        |                  | a = 12.540(6) Å        |                        |                  | a = 12.542(7) Å        |                        |                  |        |
|             | b = 10.397(6) Å        |                        |                  | b = 10.379(5) Å        |                        |                  | b = 10.381(5) Å        |                        |                  |        |
|             | c = 3.143(4) Å         |                        |                  | c = 3.130(2) Å         |                        |                  | c = 3.127(2) Å         |                        |                  |        |
|             | β = 95.40(7)°          |                        |                  | β = 95.95(3)°          |                        |                  | β = 95.78(4)°          |                        |                  |        |

\* Ni -filtered (1168) or monochromatized (1167; 1866) Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 7; 6; 6.

Table A.13. Selected X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Cacova Ierii \*

| Crt.<br>no. | Sample 1302            |                        |                  | Sample 1821            |                        |                  | Sample 2194            |                        |                  | (hkl)  |  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |  |
| 1           | 6.1939                 | 6.2419                 | 75               | 6.2104                 | 6.2450                 | 100              | 6.2032                 | 6.2419                 | 90               | (200)  |  |
| 2           | 5.1585                 | 5.1893                 | 46               | 5.1697                 | 5.1978                 | 60               | 5.1627                 | 5.1958                 | 42               | (020)  |  |
| 3           | -                      | -                      | -                | 3.9933                 | 3.9951                 | 41               | 3.9753                 | 3.9933                 | 12               | (220)  |  |
| 4           | 3.8460                 | 3.8624                 | 37               | 3.8580                 | 3.8649                 | 47               | 3.8522                 | 3.8630                 | 17               | (310)  |  |
| 5           | 3.3252                 | 3.3339                 | 35               | 3.3316                 | 3.3391                 | 44               | 3.3278                 | 3.3378                 | 19               | (130)  |  |
| 6           | 3.2408                 | 3.2464                 | 53               | 3.2418                 | 3.2495                 | 63               | 3.2404                 | 3.2480                 | 44               | (320)  |  |
| 7           | 3.0196                 | 3.0259                 | 52               | 3.0231                 | 3.0300                 | 58               | 3.0226                 | 3.0288                 | 47               | (230)  |  |
| 8           | 2.9778                 | 2.9821                 | 53               | 2.9806                 | 2.9829                 | 60               | 2.9777                 | 2.9857                 | 30               | (011)  |  |
| 9           | 2.6555                 | 2.6558                 | 100              | 2.6597                 | 2.6616                 | 100              | 2.6572                 | 2.6593                 | 100              | (-121) |  |
| 10          | -                      | -                      | -                | 2.5911                 | 2.5923                 | 55               | 2.5950                 | 2.6012                 | 30               | (211)  |  |
| 11          | 2.5350                 | 2.5312                 | 63               | 2.5353                 | 2.5399                 | 68               | 2.5310                 | 2.5344                 | 42               | (-221) |  |
| 12          | 2.4248                 | 2.4275                 | 75               | 2.4272                 | 2.4289                 | 78               | 2.4257                 | 2.4277                 | 77               | (510)  |  |
| 13          | 2.3874                 | 2.3847                 | 43               | 2.3838                 | 2.3798                 | 46               | -                      | -                      | -                | (221)  |  |
| 14          | 2.3129                 | 2.3142                 | 70               | 2.3147                 | 2.3161                 | 73               | 2.3134                 | 2.3171                 | 60               | (031)  |  |
| 15          | 2.2010                 | 2.2017                 | 78               | 2.2034                 | 2.2046                 | 81               | 2.2020                 | 2.2037                 | 100              | (340)  |  |
| 16          | 2.1181                 | 2.1167                 | 32               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-421) |  |
| 17          | 2.0807                 | 2.0806                 | 73               | 2.0824                 | 2.0817                 | 77               | 2.0808                 | 2.0806                 | 85               | (600)  |  |
| 18          | 2.0271                 | 2.0246                 | 35               | 2.0290                 | 2.0264                 | 39               | 2.0239                 | 2.0254                 | 16               | (530)  |  |
| 19          | 1.9923                 | 1.9951                 | 55               | 1.9953                 | 1.9975                 | 57               | 1.9957                 | 1.9967                 | 50               | (440)  |  |
| 20          | 1.9707                 | 1.9697                 | 37               | 1.9715                 | 1.9727                 | 43               | 1.9707                 | 1.9718                 | 26               | (250)  |  |
| 21          | -                      | -                      | -                | 1.9333                 | 1.9325                 | 37               | 1.9313                 | 1.9315                 | 15               | (620)  |  |
| 22          | 1.9302                 | 1.9259                 | 34               | -                      | -                      | -                | 1.9313                 | 1.9279                 | 15               | (-431) |  |
| 23          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.8150                 | 1.8134                 | 10               | (-601) |  |
| 24          | -                      | -                      | -                | 1.7948                 | 1.7937                 | 36               | -                      | -                      | -                | (-611) |  |
| 25          | 1.7590                 | 1.7576                 | 31               | 1.7588                 | 1.7586                 | 36               | 1.7587                 | 1.7576                 | 17               | (710)  |  |
| 26          | 1.7251                 | 1.7271                 | 47               | 1.7302                 | 1.7291                 | 47               | 1.7278                 | 1.7292                 | 35               | (051)  |  |
| 27          | -                      | -                      | -                | 1.6927                 | 1.6919                 | 39               | 1.6892                 | 1.6899                 | 21               | (-251) |  |
| 28          | 1.6403                 | 1.6422                 | 30               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (251)  |  |
| 29          | 1.6149                 | 1.6053                 | 33               | 1.6110                 | 1.6120                 | 37               | -                      | -                      | -                | (-631) |  |
| 30          | 1.5975                 | 1.5973                 | 35               | 1.6022                 | 1.5996                 | 37               | 1.5988                 | 1.5990                 | 17               | (360)  |  |
| 31          | -                      | -                      | -                | 1.5536                 | 1.5514                 | 46               | 1.5507                 | 1.5482                 | 27               | (-451) |  |
| 32          | 1.5104                 | 1.5095                 | 35               | 1.5127                 | 1.5123                 | 41               | 1.5141                 | 1.5114                 | 23               | (-161) |  |
| 33          | 1.4966                 | 1.4951                 | 35               | 1.4946                 | 1.4915                 | 39               | 1.4959                 | 1.4955                 | 24               | (631)  |  |
| 34          | 1.4744                 | 1.4723                 | 33               | 1.4738                 | 1.4747                 | 38               | 1.4744                 | 1.4741                 | 26               | (170)  |  |
|             |                        |                        | a = 12.542(12) Å |                        |                        | a = 12.559(6) Å  |                        |                        | a = 12.543(8) Å  |        |  |
|             |                        |                        | b = 10.379(6) Å  |                        |                        | b = 10.396(5) Å  |                        |                        | b = 10.392(6) Å  |        |  |
|             |                        |                        | c = 3.128(4) Å   |                        |                        | c = 3.131(3) Å   |                        |                        | c = 3.132(3) Å   |        |  |
|             |                        |                        | β = 95.51(6)°    |                        |                        | β = 96.02(5)°    |                        |                        | β = 95.55(5)°    |        |  |

\* Ni -filtered (1302; 1821) or monochromatized (2194) Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 6; 5.

Table A.14. X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Masca-Baisoara \*

| Crt. no. | Sample 1826            |                        |                  | Sample 1836            |                        |                  | Sample 2142            |                        |                  | (hkl)  |  |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|--|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |  |
| 1        | 6.2181                 | 6.2473                 | 100              | 6.2153                 | 6.2544                 | 100              | 6.1963                 | 6.2391                 | 100              | (200)  |  |
| 2        | 5.1690                 | 5.1889                 | 81               | 5.1796                 | 5.1958                 | 78               | 5.1624                 | 5.1839                 | 80               | (020)  |  |
| 3        | 3.9725                 | 3.9916                 | 66               | -                      | -                      | -                | 3.9814                 | 3.9873                 | 59               | (220)  |  |
| 4        | 3.8621                 | 3.8652                 | 71               | 3.8511                 | 3.8697                 | 69               | -                      | -                      | -                | (310)  |  |
| 5        | -                      | -                      | -                | 3.3361                 | 3.3382                 | 56               | -                      | -                      | -                | (130)  |  |
| 6        | -                      | -                      | -                | 3.2440                 | 3.2519                 | 66               | 3.2360                 | 3.2442                 | 61               | (320)  |  |
| 7        | 3.1186                 | 3.1223                 | 47               | 3.1028                 | 3.1090                 | 50               | -                      | -                      | -                | (001)  |  |
| 8        | 3.0259                 | 3.0263                 | 43               | 3.0247                 | 3.0302                 | 61               | 3.0149                 | 3.0232                 | 58               | (230)  |  |
| 9        | 2.8525                 | 2.8528                 | 55               | 2.8265                 | 2.8363                 | 48               | 2.8500                 | 2.8507                 | 50               | (111)  |  |
| 10       | 2.6996                 | 2.6977                 | 52               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (201)  |  |
| 11       | 2.6586                 | 2.6582                 | 65               | 2.6584                 | 2.6566                 | 67               | 2.6540                 | 2.6658                 | 75               | (-121) |  |
| 12       | -                      | -                      | -                | 2.5922                 | 2.5935                 | 52               | -                      | -                      | -                | (211)  |  |
| 13       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.5857                 | 2.5738                 | 55               | (121)  |  |
| 14       | 2.5297                 | 2.5307                 | 51               | 2.5351                 | 2.5345                 | 61               | 2.5332                 | 2.5411                 | 63               | (-221) |  |
| 15       | 2.4234                 | 2.4295                 | 69               | 2.4273                 | 2.4323                 | 75               | 2.4234                 | 2.4263                 | 68               | (510)  |  |
| 16       | 2.3865                 | 2.3936                 | 41               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (221)  |  |
| 17       | 2.3114                 | 2.3178                 | 50               | 2.3163                 | 2.3137                 | 53               | -                      | -                      | -                | (031)  |  |
| 18       | 2.3114                 | 2.3066                 | 50               | -                      | -                      | -                | 2.3083                 | 2.3110                 | 62               | (-131) |  |
| 19       | 2.2040                 | 2.2031                 | 59               | 2.2031                 | 2.2049                 | 60               | 2.2007                 | 2.1998                 | 70               | (340)  |  |
| 20       | 2.0809                 | 2.0824                 | 45               | 2.0814                 | 2.0848                 | 63               | 2.0786                 | 2.0797                 | 65               | (600)  |  |
| 21       | -                      | -                      | -                | 2.0309                 | 2.0281                 | 41               | -                      | -                      | -                | (530)  |  |
| 22       | 1.9948                 | 1.9958                 | 39               | 1.9959                 | 1.9983                 | 50               | 1.9930                 | 1.9936                 | 48               | (440)  |  |
| 23       | 1.9710                 | 1.9703                 | 37               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (331)  |  |
| 24       | -                      | -                      | -                | 1.9333                 | 1.9307                 | 32               | 1.9329                 | 1.9309                 | 38               | (-431) |  |
| 25       | 1.9350                 | 1.9326                 | 38               | 1.9333                 | 1.9349                 | 32               | 1.9329                 | 1.9302                 | 38               | (620)  |  |
| 26       | -                      | -                      | -                | 1.7921                 | 1.7914                 | 46               | 1.7915                 | 1.7903                 | 39               | (-611) |  |
| 27       | 1.8110                 | 1.8090                 | 38               | 1.8234                 | 1.8186*                | 30               | -                      | -                      | -                | (-601) |  |
| 28       | 1.7587                 | 1.7591                 | 29               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (710)  |  |
| 29       | 1.7257                 | 1.7285                 | 39               | 1.7251                 | 1.7278                 | 35               | 1.7270                 | 1.7283                 | 43               | (051)  |  |
| 30       | -                      | -                      | -                | 1.6909                 | 1.6900                 | 31               | -                      | -                      | -                | (-251) |  |
| 31       | 1.6455                 | 1.6450                 | 32               | 1.6425                 | 1.6419                 | 28               | 1.6434                 | 1.6424                 | 33               | (251)  |  |
| 32       | 1.6354                 | 1.6394                 | 17               | 1.6307                 | 1.6337                 | 33               | -                      | -                      | -                | (441)  |  |
| 33       | -                      | -                      | -                | 1.6105                 | 1.6102                 | 33               | 1.6102                 | 1.6087                 | 37               | (-631) |  |
| 34       | -                      | -                      | -                | 1.5963                 | 1.5994                 | 34               | 1.5935                 | 1.5958                 | 34               | (360)  |  |
| 35       | 1.5487                 | 1.5453                 | 39               | 1.5539                 | 1.5496                 | 38               | -                      | -                      | -                | (-451) |  |
| 36       | 1.5118                 | 1.5099                 | 38               | 1.5106                 | 1.5109                 | 40               | 1.5106                 | 1.5103                 | 37               | (-161) |  |
| 37       | 1.5026                 | 1.5001                 | 40               | 1.4964                 | 1.4939                 | 39               | 1.4941                 | 1.4943                 | 35               | (631)  |  |
| 38       | 1.4703                 | 1.4722                 | 36               | 1.4750                 | 1.4742                 | 33               | 1.4728                 | 1.4708                 | 34               | (170)  |  |
|          |                        |                        | a = 12.545(9) Å  |                        |                        | a = 12.571(9) Å  |                        |                        | a = 12.541(11) Å |        |  |
|          |                        |                        | b = 10.378(7) Å  |                        |                        | b = 10.396(7) Å  |                        |                        | b = 10.368(7) Å  |        |  |
|          |                        |                        | c = 3.135(3) Å   |                        |                        | c = 3.124(4) Å   |                        |                        | c = 3.144(5) Å   |        |  |
|          |                        |                        | β = 95.15(5)°    |                        |                        | β = 95.94(5)°    |                        |                        | β = 95.73(6)°    |        |  |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 10; 6. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.15. X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Pietroasa ( Dealul Gruiului ) \*

| Crt.<br>no. | Sample 179             |                        |                  | Sample 1865            |                        |                  | Sample 1877            |                        |                  | (hkl)  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |
| 1           | 6.2903                 | 6.2654                 | 57               | 6.1710                 | 6.2380                 | 100              | 6.2234                 | 6.2490                 | 100              | (200)  |
| 2           | 5.2253                 | 5.2062                 | 35               | 5.1443                 | 5.1949                 | 72               | 5.1832                 | 5.2005                 | 87               | (020)  |
| 3           | 4.0140                 | 4.0042                 | 19               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (220)  |
| 4           | 3.8818                 | 3.8767                 | 25               | 3.8564                 | 3.8609                 | 60               | -                      | -                      | -                | (310)  |
| 5           | 3.3501                 | 3.3448                 | 26               | 3.2317                 | 3.3371*                | 70               | 3.3350                 | 3.3408                 | 66               | (130)  |
| 6           | 3.2617                 | 3.2580                 | 60               | -                      | -                      | -                | 3.2473                 | 3.2514                 | 72               | (320)  |
| 7           | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 3.1238                 | 3.1146                 | 77               | (001)  |
| 8           | 3.0406                 | 3.0361                 | 55               | 3.0170                 | 3.0279                 | 68               | 3.0298                 | 3.0316                 | 66               | (230)  |
| 9           | 2.9927                 | 2.9985                 | 37               | 2.9753                 | 2.9822                 | 59               | 2.9762                 | 2.9837                 | 60               | (011)  |
| 10          | -                      | -                      | -                | 2.8882                 | 2.9016                 | 49               | 2.8671                 | 2.9082*                | 66               | (-201) |
| 11          | -                      | -                      | -                | 2.8535                 | 2.8408                 | 54               | -                      | -                      | -                | (111)  |
| 12          | 2.8090                 | 2.8059                 | 28               | 2.7835                 | 2.7946                 | 51               | -                      | -                      | -                | (-211) |
| 13          | 2.6721                 | 2.6686                 | 95               | 2.6541                 | 2.6574                 | 87               | 2.6621                 | 2.6609                 | 87               | (-121) |
| 14          | 2.6030                 | 2.6138*                | 36               | -                      | -                      | -                | 2.5947                 | 2.5960                 | 54               | (211)  |
| 15          | -                      | -                      | -                | 2.5803                 | 2.5675                 | 58               | -                      | -                      | -                | (121)  |
| 16          | 2.5456                 | 2.5426                 | 55               | 2.5291                 | 2.5332                 | 92               | 2.5404                 | 2.5382                 | 66               | (-221) |
| 17          | 2.4360                 | 2.4366                 | 85               | 2.4242                 | 2.4262                 | 81               | 2.4311                 | 2.4304                 | 76               | (510)  |
| 18          | 2.3867                 | 2.3970*                | 31               | 2.3711                 | 2.3835*                | 52               | 2.3824                 | 2.3828                 | 56               | (221)  |
| 19          | 2.3208                 | 2.3249                 | 52               | 2.3096                 | 2.3153                 | 61               | 2.3147                 | 2.3170                 | 53               | (031)  |
| 20          | 2.2103                 | 2.2092                 | 100              | 2.1986                 | 2.2031                 | 80               | 2.2064                 | 2.2058                 | 83               | (340)  |
| 21          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.1232                 | 2.1244                 | 39               | (-421) |
| 22          | 2.0871                 | 2.0884                 | 88               | 2.0771                 | 2.0794                 | 78               | 2.0826                 | 2.0830                 | 63               | (600)  |
| 23          | 2.0313                 | 2.0318                 | 25               | 2.0263                 | 2.0245                 | 49               | 2.0435                 | 2.0275*                | 42               | (530)  |
| 24          | 2.0016                 | 2.0021                 | 44               | 1.9914                 | 1.9960                 | 60               | 1.9997                 | 1.9987                 | 54               | (440)  |
| 25          | -                      | -                      | -                | 1.9271                 | 1.9275                 | 47               | 1.9310                 | 1.9324                 | 38               | (-431) |
| 26          | 1.9765                 | 1.9732                 | 28               | -                      | -                      | -                | 1.9310                 | 1.9319                 | 38               | (331)  |
| 27          | 1.9370                 | 1.9383                 | 25               | -                      | -                      | -                | 1.9310                 | 1.9337                 | 38               | (620)  |
| 28          | -                      | -                      | -                | 1.9031                 | 1.9048                 | 45               | 1.9155                 | 1.9105*                | 53               | (-521) |
| 29          | 1.7956                 | 1.7919                 | 20               | 1.7878                 | 1.7862                 | 46               | -                      | -                      | 37               | (-611) |
| 30          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.7982                 | 1.7972                 | 37               | (431)  |
| 31          | 1.7627                 | 1.7642                 | 17               | 1.7576                 | 1.7566                 | 43               | 1.7586                 | 1.7597                 | 32               | (710)  |
| 32          | 1.7321                 | 1.7340                 | 28               | 1.7307                 | 1.7283                 | 49               | 1.7304                 | 1.7298                 | 42               | (051)  |
| 33          | 1.6941                 | 1.6928                 | 21               | 1.6894                 | 1.6858                 | 45               | 1.6910                 | 1.6887                 | 36               | (720)  |
| 34          | 1.6275                 | 1.6421*                | 17               | 1.6352                 | 1.6344                 | 44               | 1.6311                 | 1.6345*                | 38               | (441)  |
| 35          | 1.6145                 | 1.6111*                | 21               | 1.6095                 | 1.6063                 | 46               | 1.6121                 | 1.6108                 | 34               | (-631) |
| 36          | 1.6014                 | 1.6026                 | 19               | 1.5971                 | 1.5986                 | 45               | 1.6018                 | 1.6005                 | 33               | (360)  |
| 37          | -                      | -                      | -                | 1.5502                 | 1.5479                 | 44               | -                      | -                      | -                | (-451) |
| 38          | 1.5147                 | 1.5151                 | 24               | 1.5107                 | 1.5109                 | 52               | 1.5155                 | 1.5127                 | 36               | (-161) |
| 39          | -                      | -                      | -                | 1.4920                 | 1.4939                 | 48               | -                      | -                      | -                | (631)  |
| 40          | 1.4774                 | 1.4771                 | 24               | 1.4759                 | 1.4739                 | 44               | 1.4754                 | 1.4755                 | 38               | (170)  |
|             | a = 12.588(6) Å        |                        |                  | a = 12.536(10) Å       |                        |                  | a = 12.563(5) Å        |                        |                  |        |
|             | b = 10.412(4) Å        |                        |                  | b = 10.390(8) Å        |                        |                  | b = 10.401(4) Å        |                        |                  |        |
|             | c = 3.145(3) Å         |                        |                  | c = 3.128(4) Å         |                        |                  | c = 3.131(2) Å         |                        |                  |        |
|             | β = 95.45(7)°          |                        |                  | β = 95.62(6)°          |                        |                  | β = 95.84(3)°          |                        |                  |        |

\* Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54056$  Å. Number of refining cycles: 3; 4; 4. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.16. X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Baita Bihor (Bolfu-Tony) \*

| Crt. no. | Sample 1043            |                        |                  | Sample 1394            |                        |                  | Sample 1406            |                        |                  | (hkl)  |  |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|--|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |  |
| 1        | 6.2938                 | 6.2618                 | 100              | 6.2378                 | 6.2480                 | 100              | 6.2816                 | 6.2607                 | 21               | (200)  |  |
| 2        | 5.2298                 | 5.2149                 | 45               | 5.1881                 | 5.2014                 | 60               | 5.2224                 | 5.2063                 | 12               | (020)  |  |
| 3        | 4.0153                 | 4.0072                 | 16               | -                      | -                      | -                | 4.0133                 | 4.0030                 | 6                | (220)  |  |
| 4        | 3.8835                 | 3.8756                 | 25               | 3.8569                 | 3.8669                 | 39               | 3.8564                 | 3.8742                 | 12               | (310)  |  |
| 5        | 3.3524                 | 3.3499                 | 28               | 3.3394                 | 3.3414                 | 100              | 3.3492                 | 3.3448                 | 8                | (130)  |  |
| 6        | -                      | -                      | -                | 3.2455                 | 3.2513                 | 75               | 3.2607                 | 3.2565                 | 19               | (320)  |  |
| 7        | 3.1157                 | 3.1167                 | 16               | 3.1241                 | 3.1161                 | 50               | 3.1281                 | 3.1303                 | 9                | (001)  |  |
| 8        | 3.0398                 | 3.0396                 | 55               | 3.0288                 | 3.0320                 | 55               | 3.0361                 | 3.0356                 | 100              | (230)  |  |
| 9        | 2.9895                 | 2.9863                 | 25               | 2.9825                 | 2.9851                 | 40               | 2.9940                 | 2.9978                 | 19               | (011)  |  |
| 10       | -                      | -                      | -                | 2.8439                 | 2.8397                 | 32               | 2.8396                 | 2.8572*                | 25               | (111)  |  |
| 11       | 2.7833                 | 2.7865                 | 13               | 2.7979                 | 2.8052                 | 33               | 2.8091                 | 2.8048                 | 11               | (-211) |  |
| 12       | 2.6735                 | 2.6569*                | 85               | 2.6647                 | 2.6634                 | 80               | 2.6723                 | 2.6680                 | 45               | (-121) |  |
| 13       | 2.6069                 | 2.6127                 | 15               | 2.5938                 | 2.5941                 | 41               | 2.5994                 | 2.6130*                | 15               | (211)  |  |
| 14       | 2.5251                 | 2.5289                 | 20               | 2.5401                 | 2.5417                 | 63               | 2.5441                 | 2.5418                 | 27               | (-221) |  |
| 15       | 2.4360                 | 2.4355                 | 80               | 2.4314                 | 2.4301                 | 70               | 2.4358                 | 2.4349                 | 30               | (510)  |  |
| 16       | 2.4057                 | 2.3969*                | 12               | 2.3805                 | 2.3814                 | 36               | 2.3874                 | 2.3964*                | 12               | (221)  |  |
| 17       | 2.3191                 | 2.3207                 | 23               | 2.3161                 | 2.3178                 | 51               | 2.3209                 | 2.3246                 | 26               | (031)  |  |
| 18       | 2.2538                 | 2.2562                 | 8                | 2.2775                 | 2.2753                 | 34               | 2.2824                 | 2.2705*                | 28               | (-411) |  |
| 19       | 2.2101                 | 2.2115                 | 80               | 2.2067                 | 2.2060                 | 80               | 2.2096                 | 2.2088                 | 36               | (340)  |  |
| 20       | 2.1825                 | 2.1802                 | 16               | 2.1630                 | 2.1630                 | 28               | -                      | -                      | -                | (321)  |  |
| 21       | 2.0872                 | 2.0873                 | 75               | -                      | -                      | -                | 2.0881                 | 2.0869                 | 36               | (600)  |  |
| 22       | 2.0735                 | 2.0768                 | 10               | 2.0590                 | 2.0575                 | 25               | -                      | -                      | -                | (411)  |  |
| 23       | 2.0134                 | 2.0322                 | 15               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (530)  |  |
| 24       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.0179                 | 2.0140                 | 11               | (-511) |  |
| 25       | 2.0021                 | 2.0036                 | 30               | 1.9990                 | 1.9987                 | 48               | 2.0011                 | 2.0015                 | 19               | (440)  |  |
| 26       | -                      | -                      | -                | 1.9751                 | 1.9740                 | 30               | 1.9775                 | 1.9761                 | 10               | (250)  |  |
| 27       | 1.9773                 | 1.9751                 | 16               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (331)  |  |
| 28       | 1.9216                 | 1.9001*                | 9                | 1.9160                 | 1.9134                 | 29               | 1.9095                 | 1.9097                 | 16               | (-521) |  |
| 29       | 1.8078                 | 1.8095                 | 65               | -                      | -                      | -                | 1.8074                 | 1.8064                 | 14               | (431)  |  |
| 30       | 1.7793                 | 1.7814                 | 70               | 1.7935                 | 1.7947                 | 29               | 1.7882                 | 1.7907                 | 15               | (-611) |  |
| 31       | 1.7627                 | 1.7633                 | 11               | 1.7607                 | 1.7594                 | 22               | 1.7625                 | 1.7630                 | 7                | (710)  |  |
| 32       | 1.7321                 | 1.7294                 | 15               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-441) |  |
| 33       | -                      | -                      | -                | 1.7305                 | 1.7303                 | 35               | 1.7315                 | 1.7339                 | 14               | (051)  |  |
| 34       | -                      | -                      | -                | 1.6943                 | 1.6931                 | 27               | 1.6964                 | 1.6940                 | 8                | (-251) |  |
| 35       | 1.6937                 | 1.6923                 | 9                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (720)  |  |
| 36       | -                      | -                      | -                | 1.6137                 | 1.6129                 | 29               | -                      | -                      | -                | (-631) |  |
| 37       | 1.5948                 | 1.6047*                | 16               | 1.5992                 | 1.6007                 | 24               | 1.6018                 | 1.6024                 | 11               | (360)  |  |
| 38       | 1.5163                 | 1.5148                 | 16               | 1.5136                 | 1.5133                 | 32               | 1.5157                 | 1.5151                 | 12               | (-161) |  |
| 39       | 1.4776                 | 1.4795                 | 15               | 1.4766                 | 1.4757                 | 24               | 1.4765                 | 1.4771                 | 8                | (170)  |  |
|          |                        |                        | a = 12.571(6) Å  | a = 12.565 (6) Å       |                        |                  | a = 12.578(7) Å        |                        |                  |        |  |
|          |                        |                        | b = 10.430(5) Å  | b = 10.403(4) Å        |                        |                  | b = 10.413(4) Å        |                        |                  |        |  |
|          |                        |                        | c = 3.128(3) Å   | c = 3.133(2) Å         |                        |                  | c = 3.144(3) Å         |                        |                  |        |  |
|          |                        |                        | β = 94.95 (4)°   | β = 96.02 (2)°         |                        |                  | β = 95.44 (4)°         |                        |                  |        |  |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 7; 4; 4. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.17. X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Baita Bihor (Baia Rosie) \*

| Crt.<br>no. | Sample 1659            |                        |                  | Sample 1672            |                        |                  | Sample 1797            |                        |                  | (hkl)  |  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |  |
| 1           | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 8.0039                 | 8.0010                 | 43               | (110)  |  |
| 2           | 6.2039                 | 6.2465                 | 100              | 6.2525                 | 6.2516                 | 75               | 6.2500                 | 6.2557                 | 100              | (200)  |  |
| 3           | 5.1687                 | 5.1980                 | 61               | 5.2061                 | 5.2017                 | 60               | 5.2010                 | 5.2037                 | 68               | (020)  |  |
| 4           | 3.8490                 | 3.8657                 | 45               | 3.8658                 | 3.8689                 | 50               | 3.8728                 | 3.8712                 | 47               | (310)  |  |
| 5           | 3.3275                 | 3.3392                 | 40               | 3.3457                 | 3.3417                 | 100              | 3.3448                 | 3.3430                 | 83               | (130)  |  |
| 6           | 3.2416                 | 3.2500                 | 66               | 3.2460                 | 3.2525                 | 68               | 3.2544                 | 3.2543                 | 68               | (320)  |  |
| 7           | -                      | -                      | -                | 3.1212                 | 3.1230                 | 80               | 3.1306                 | 3.1226*                | 100              | (001)  |  |
| 8           | 3.0212                 | 3.0303                 | 58               | 3.0343                 | 3.0325                 | 55               | 3.0329                 | 3.0338                 | 60               | (230)  |  |
| 9           | 2.9771                 | 2.9785                 | 53               | -                      | -                      | -                | 2.9902                 | 2.9909                 | 44               | (011)  |  |
| 10          | 2.7884                 | 2.7981                 | 38               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-211) |  |
| 11          | 2.6633                 | 2.6577                 | 100              | 2.6705                 | 2.6664                 | 87               | -                      | -                      | -                | (-121) |  |
| 12          | 2.5899                 | 2.5909                 | 50               | -                      | -                      | -                | 2.5987                 | 2.6027*                | 43               | (211)  |  |
| 13          | 2.5353                 | 2.5361                 | 72               | 2.5405                 | 2.5433                 | 45               | 2.5415                 | 2.5420                 | 60               | (-221) |  |
| 14          | 2.4261                 | 2.4294                 | 90               | 2.4328                 | 2.4314                 | 59               | 2.4330                 | 2.4329                 | 75               | (510)  |  |
| 15          | 2.3940                 | 2.3787*                | 42               | 2.3865                 | 2.3867                 | 39               | 2.3813                 | 2.3883*                | 42               | (221)  |  |
| 16          | 2.3110                 | 2.3141                 | 100              | 2.3159                 | 2.3207                 | 42               | -                      | -                      | -                | (031)  |  |
| 17          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.3149                 | 2.3131                 | 84               | (-131) |  |
| 18          | 2.2698                 | 2.2704                 | 35               | 2.2843                 | 2.2753*                | 49               | -                      | -                      | -                | (-411) |  |
| 19          | 2.2025                 | 2.2048                 | 95               | 2.2067                 | 2.2065                 | 65               | 2.2076                 | 2.2075                 | 79               | (340)  |  |
| 20          | 2.1222                 | 2.1236                 | 29               | -                      | -                      | -                | 2.1271                 | 2.1265                 | 37               | (-421) |  |
| 21          | 2.0805                 | 2.0822                 | 97               | 2.0830                 | 2.0839                 | 57               | 2.0848                 | 2.0852                 | 72               | (600)  |  |
| 22          | 2.0257                 | 2.0267                 | 38               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (530)  |  |
| 23          | 1.9943                 | 1.9978                 | 57               | 1.9961                 | 1.9993                 | 43               | 1.9987                 | 2.0003                 | 54               | (440)  |  |
| 24          | 1.9732                 | 1.9728                 | 33               | 1.9761                 | 1.9742                 | 37               | 1.9765                 | 1.9750                 | 34               | (250)  |  |
| 25          | 1.9323                 | 1.9317                 | 32               | 1.9341                 | 1.9350                 | 32               | 1.9356                 | 1.9342                 | 36               | (-431) |  |
| 26          | 1.9115                 | 1.9101                 | 28               | 1.9153                 | 1.9132                 | 42               | 1.9181                 | 1.9122*                | 66               | (-521) |  |
| 27          | 1.8190                 | 1.8189                 | 23               | 1.8265                 | 1.8216*                | 33               | 1.8205                 | 1.8206                 | 30               | (-601) |  |
| 28          | 1.7930                 | 1.7946                 | 37               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (431)  |  |
| 29          | 1.7930                 | 1.7917                 | 37               | -                      | -                      | -                | 1.7940                 | 1.7934                 | 32               | (-611) |  |
| 30          | 1.7595                 | 1.7589                 | 28               | 1.7593                 | 1.7604                 | 30               | 1.7617                 | 1.7615                 | 28               | (710)  |  |
| 31          | 1.7281                 | 1.7283                 | 57               | 1.7315                 | 1.7316                 | 35               | 1.7305                 | 1.7319                 | 43               | (051)  |  |
| 32          | 1.6912                 | 1.6908                 | 34               | 1.6926                 | 1.6936                 | 30               | 1.6927                 | 1.5936                 | 32               | (-251) |  |
| 33          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.6450                 | 1.6457                 | 30               | (251)  |  |
| 34          | 1.6110                 | 1.6105                 | 36               | 1.6135                 | 1.6126                 | 29               | 1.6119                 | 1.6121                 | 31               | (-631) |  |
| 35          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.6018                 | 1.6015                 | 30               | (360)  |  |
| 36          | 1.5507                 | 1.5503                 | 72               | -                      | -                      | -                | 1.5511                 | 1.5522                 | 29               | (-451) |  |
| 37          | 1.5133                 | 1.5116                 | 88               | 1.5147                 | 1.5139                 | 70               | 1.5145                 | 1.5142                 | 33               | (-161) |  |
| 38          | 1.4941                 | 1.4919                 | 37               | 1.4964                 | 1.4951                 | 32               | 1.4950                 | 1.4966                 | 34               | (631)  |  |
| 39          | 1.4764                 | 1.4748                 | 42               | 1.4755                 | 1.4758                 | 29               | 1.4770                 | 1.4764                 | 30               | (170)  |  |
|             |                        |                        | a = 12.560(7) Å  |                        |                        | a = 12.569(5) Å  |                        |                        | a = 12.575(3) Å  |        |  |
|             |                        |                        | b = 10.396(6) Å  |                        |                        | b = 10.403(4) Å  |                        |                        | b = 10.407(2) Å  |        |  |
|             |                        |                        | c = 3.126(3) Å   |                        |                        | c = 3.139(2) Å   |                        |                        | c = 3.138(1) Å   |        |  |
|             |                        |                        | β = 95.92(3)°    |                        |                        | β = 95.87(3)°    |                        |                        | β = 95.76(2)°    |        |  |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 6; 7; 5. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.18. X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Baita Bihor (Baia Rosie) \*

| Crt.<br>no.     | Sample 1673            |                        |                  | Sample 1794            |                        |                  | Sample 1848            |                        |                  | (hkl)  |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|
|                 | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |
| 1               | 6.2283                 | 6.2475                 | 100              | 6.2048                 | 6.2425                 | 100              | 6.1909                 | 6.2386                 | 100              | (200)  |
| 2               | 5.1893                 | 5.2025                 | 52               | 5.1682                 | 5.1928                 | 53               | 5.1607                 | 5.1926                 | 53               | (020)  |
| 3               | 3.9801                 | 3.9979*                | 32               | 3.9837                 | 3.9921                 | 27               | 3.9848                 | 3.9910                 | 27               | (220)  |
| 4               | 3.8640                 | 3.8667                 | 37               | 3.8537                 | 3.8631                 | 33               | 3.8460                 | 3.8609                 | 35               | (310)  |
| 5               | 3.3425                 | 3.3420                 | 35               | 3.3312                 | 3.3360                 | 30               | 3.3285                 | 3.3357                 | 30               | (130)  |
| 6               | 3.2486                 | 3.2514                 | 60               | 3.2403                 | 3.2474                 | 59               | 3.2365                 | 3.2462                 | 59               | (320)  |
| 7               | 3.1199                 | 3.1151                 | 34               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (001)  |
| 8               | 3.0291                 | 3.0324                 | 54               | 3.0197                 | 3.0275                 | 65               | 3.0167                 | 3.0270                 | 82               | (230)  |
| 9               | 2.9810                 | 2.9843                 | 38               | 2.9738                 | 2.9857                 | 37               | 2.9723                 | 2.9754                 | 33               | (011)  |
| 10              | 2.7885                 | 2.8043*                | 31               | 2.7919                 | 2.7951                 | 26               | 2.7884                 | 2.7944                 | 26               | (-211) |
| 11              | 2.6674                 | 2.6628                 | 100              | 2.6579                 | 2.6585                 | 88               | 2.6550                 | 2.6546                 | 90               | (-121) |
| 12              | 2.5926                 | 2.5937                 | 36               | 2.5895                 | 2.6023*                | 36               | -                      | -                      | -                | (211)  |
| 13              | -                      | -                      | -                | 2.5343                 | 2.5387                 | 51               | 2.5320                 | 2.5409                 | 49               | (-311) |
| 14              | 2.5387                 | 2.5411                 | 46               | 2.5343                 | 2.5333                 | 51               | 2.5320                 | 2.5328                 | 49               | (-221) |
| 15              | 2.4304                 | 2.4299                 | 85               | 2.4250                 | 2.4278                 | 75               | 2.4241                 | 2.4264                 | 77               | (510)  |
| 16              | 2.3839                 | 2.3812                 | 33               | 2.3901                 | 2.3871                 | 29               | 2.3714                 | 2.3765                 | 28               | (221)  |
| 17              | 2.3165                 | 2.3176                 | 100              | 2.3120                 | 2.3165                 | 48               | 2.3105                 | 2.3117                 | 48               | (031)  |
| 18              | 2.2758                 | 2.2746                 | 28               | -                      | -                      | -                | 2.2710                 | 2.2671                 | 24               | (-411) |
| 19              | 2.2056                 | 2.2063                 | 90               | 2.2011                 | 2.2028                 | 87               | 2.2005                 | 2.2024                 | 90               | (340)  |
| 20              | 2.1736                 | 2.1629*                | 42               | 2.1560                 | 2.1694*                | 22               | 2.1592                 | 2.1593                 | 20               | (321)  |
| 21              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.1192                 | 2.1206                 | 21               | (-421) |
| 22              | 2.0830                 | 2.0825                 | 88               | 2.0797                 | 2.0808                 | 83               | 2.0789                 | 2.0795                 | 85               | (600)  |
| 23              | 2.0274                 | 2.0275                 | 29               | 2.0264                 | 2.0252                 | 22               | 2.0230                 | 2.0243                 | 24               | (530)  |
| 24              | 1.9979                 | 1.9989                 | 48               | 1.9934                 | 1.9960                 | 45               | 1.9927                 | 1.9955                 | 45               | (440)  |
| 25              | 1.9774                 | 1.9744                 | 30               | 1.9694                 | 1.9709                 | 27               | 1.9682                 | 1.9707                 | 28               | (250)  |
| 26              | 1.9347                 | 1.9347                 | 28               | 1.9298                 | 1.9269                 | 25               | 1.9291                 | 1.9290                 | 26               | (-431) |
| 27              | -                      | -                      | -                | 1.9064                 | 1.9042                 | 20               | 1.9046                 | 1.9073                 | 25               | (-521) |
| 28              | 1.7950                 | 1.7956                 | 38               | -                      | -                      | -                | 1.7909                 | 1.7929                 | 25               | (431)  |
| 29              | 1.7604                 | 1.7593                 | 26               | 1.7588                 | 1.7578                 | 22               | 1.7582                 | 1.7567                 | 21               | (710)  |
| 30              | 1.7286                 | 1.7304                 | 52               | 1.7281                 | 1.7285                 | 31               | 1.7264                 | 1.7265                 | 18               | (051)  |
| 31              | 1.6926                 | 1.6931                 | 29               | 1.6903                 | 1.6891                 | 26               | 1.6897                 | 1.6888                 | 27               | (-251) |
| 32              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.6400                 | 1.6401                 | 19               | (251)  |
| 33              | 1.6327                 | 1.6334                 | 29               | 1.6311                 | 1.6361*                | 21               | 1.6306                 | 1.6308                 | 22               | (441)  |
| 34              | 1.6108                 | 1.6126                 | 28               | 1.6106                 | 1.6058*                | 28               | 1.6095                 | 1.6083                 | 28               | (-631) |
| 35              | 1.6007                 | 1.6009                 | 29               | 1.5984                 | 1.5982                 | 24               | 1.5981                 | 1.5980                 | 24               | (360)  |
| 36              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.5498                 | 1.5484                 | 20               | (-451) |
| 37              | 1.5151                 | 1.5134                 | 41               | 1.5126                 | 1.5107                 | 32               | 1.5117                 | 1.5099                 | 33               | (-161) |
| 38              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.4927                 | 1.4905                 | 29               | (631)  |
| 39              | 1.4762                 | 1.4760                 | 30               | 1.4742                 | 1.4733                 | 27               | 1.4737                 | 1.4732                 | 25               | (170)  |
| a = 12.564(4) Å |                        |                        | a = 12.543(7) Å  |                        |                        | a = 12.543(6) Å  |                        |                        |                  |        |
| b = 10.405(3) Å |                        |                        | b = 10.386(5) Å  |                        |                        | b = 10.385(5) Å  |                        |                        |                  |        |
| c = 3.132(2) Å  |                        |                        | c = 3.132(3) Å   |                        |                        | c = 3.122(3) Å   |                        |                        |                  |        |
| β = 96.00(2)°   |                        |                        | β = 95.49(5)°    |                        |                        | β = 95.89(3)°    |                        |                        |                  |        |

\* Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54056$  Å. Number of refining cycles: 7; 4; 4. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.19. X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Baita Bihor (Antoniu) \*

| Crt.<br>no. | Sample 1885            |                        |                  | Sample 1937            |                        |                  | Sample 2141            |                        |                  | (hkl)  |  |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|--|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |  |
| 1           | 6.2212                 | 6.2457                 | 100              | 6.2428                 | 6.2520                 | 100              | 6.1783                 | 6.2366                 | 100              | (200)  |  |
| 2           | 5.1794                 | 5.1960                 | 54               | 5.1927                 | 5.2037                 | 59               | 5.1583                 | 5.1934                 | 55               | (020)  |  |
| 3           | 3.9811                 | 3.9944                 | 31               | -                      | -                      | -                | 3.9797                 | 3.9909                 | 31               | (220)  |  |
| 4           | 3.8620                 | 3.8651                 | 37               | 3.9967                 | 3.8692*                | 47               | 3.8462                 | 3.8600                 | 40               | (310)  |  |
| 5           | 3.3350                 | 3.3380                 | 33               | 3.3265                 | 3.3428                 | 41               | 3.3243                 | 3.3362                 | 33               | (130)  |  |
| 6           | 3.2449                 | 3.2492                 | 58               | 3.2498                 | 3.2531                 | 65               | 3.2385                 | 3.2457                 | 58               | (320)  |  |
| 7           | 3.1065                 | 3.1114                 | 28               | 3.1228                 | 3.1249                 | 75               | -                      | -                      | -                | (001)  |  |
| 8           | 3.0255                 | 3.0293                 | 52               | 3.0296                 | 3.0334                 | 54               | 3.0186                 | 3.0271                 | 100              | (230)  |  |
| 9           | 2.9819                 | 2.9806                 | 41               | 2.9865                 | 2.9929                 | 50               | -                      | -                      | -                | (011)  |  |
| 10          | 2.7912                 | 2.8018*                | 32               | 2.7984                 | 2.7981                 | 43               | 2.7974                 | 2.7906                 | 28               | (-211) |  |
| 11          | 2.6612                 | 2.6694*                | 96               | 2.6728                 | 2.6790                 | 100              | 2.6575                 | 2.6635                 | 93               | (021)  |  |
| 12          | 2.6612                 | 2.6599                 | 96               | 2.6728                 | 2.6633                 | 100              | 2.6575                 | 2.6522                 | 93               | (-121) |  |
| 13          | 2.5903                 | 2.5906                 | 43               | 2.5961                 | 2.6107*                | 48               | 2.5897                 | 2.5878                 | 37               | (211)  |  |
| 14          | 2.5363                 | 2.5386                 | 62               | 2.5405                 | 2.5365                 | 65               | 2.5331                 | 2.5301                 | 54               | (-221) |  |
| 15          | 2.4284                 | 2.4291                 | 76               | 2.4307                 | 2.4316                 | 76               | 2.4248                 | 2.4256                 | 80               | (510)  |  |
| 16          | 2.3792                 | 2.3784                 | 35               | 2.3947                 | 2.3945                 | 45               | 2.3752                 | 2.3760                 | 32               | (221)  |  |
| 17          | 2.3139                 | 2.3147                 | 57               | 2.3174                 | 2.3218                 | 90               | 2.3105                 | 2.3106                 | 52               | (031)  |  |
| 18          | 2.2037                 | 2.2041                 | 86               | 2.2068                 | 2.2071                 | 80               | 2.2008                 | 2.2025                 | 98               | (340)  |  |
| 19          | 2.1621                 | 2.1605                 | 26               | 2.1786                 | 2.1763                 | 25               | 2.1549                 | 2.1592                 | 25               | (321)  |  |
| 20          | 2.1243                 | 2.1259                 | 26               | -                      | -                      | -                | 2.1194                 | 2.1182                 | 24               | (-421) |  |
| 21          | 2.0821                 | 2.0819                 | 77               | 2.0843                 | 2.0840                 | 83               | 2.0797                 | 2.0789                 | 95               | (600)  |  |
| 22          | 2.0278                 | 2.0263                 | 27               | 2.0299                 | 2.0286                 | 35               | 2.0238                 | 2.0240                 | 29               | (530)  |  |
| 23          | 1.9956                 | 1.9972                 | 49               | 1.9964                 | 1.9998                 | 50               | 1.9932                 | 1.9954                 | 52               | (440)  |  |
| 24          | 1.9708                 | 1.9721                 | 30               | 1.9723                 | 1.9749                 | 34               | 1.9709                 | 1.9709                 | 33               | (250)  |  |
| 25          | 1.9339                 | 1.9325                 | 29               | -                      | -                      | -                | 1.9292                 | 1.9300                 | 30               | (620)  |  |
| 26          | 1.9126                 | 1.9120                 | 22               | 1.9163                 | 1.9052*                | 37               | 1.9034                 | 1.9052                 | 24               | (-521) |  |
| 27          | 1.8200                 | 1.8209                 | 21               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-601) |  |
| 28          | 1.7938                 | 1.7937                 | 29               | 1.7931                 | 1.8053*                | 45               | 1.7930                 | 1.7930                 | 30               | (431)  |  |
| 29          | 1.7599                 | 1.7587                 | 23               | 1.7615                 | 1.7605                 | 31               | 1.7585                 | 1.7562                 | 24               | (710)  |  |
| 30          | 1.7296                 | 1.7283                 | 34               | 1.7410                 | 1.7324*                | 39               | 1.7274                 | 1.7262                 | 37               | (051)  |  |
| 31          | 1.6916                 | 1.6912                 | 29               | 1.6955                 | 1.6920                 | 34               | 1.6893                 | 1.6882                 | 30               | (-251) |  |
| 32          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.6412                 | 1.6400                 | 23               | (251)  |  |
| 33          | 1.6309                 | 1.6317                 | 25               | 1.6404                 | 1.6408                 | 35               | 1.6285                 | 1.6309                 | 25               | (441)  |  |
| 34          | 1.6309                 | 1.6315                 | 25               | -                      | -                      | -                | 1.6285                 | 1.6310                 | 25               | (611)  |  |
| 35          | 1.6119                 | 1.6118                 | 29               | 1.6035                 | 1.6069                 | 34               | 1.6106                 | 1.6068                 | 35               | (-631) |  |
| 36          | 1.5993                 | 1.5992                 | 25               | 1.6035                 | 1.6014                 | 35               | 1.5985                 | 1.5981                 | 32               | (360)  |  |
| 37          | 1.5129                 | 1.5116                 | 33               | 1.5152                 | 1.5137                 | 60               | 1.5117                 | 1.5097                 | 36               | (-161) |  |
| 38          | 1.4946                 | 1.4911                 | 32               | -                      | -                      | -                | 1.4931                 | 1.4906                 | 36               | (631)  |  |
| 39          | 1.4763                 | 1.4742                 | 27               | 1.4801                 | 1.4764*                | 30               | 1.4739                 | 1.4735                 | 30               | (170)  |  |
|             |                        |                        | a = 12.561(3) Å  |                        |                        | a = 12.558(10) Å |                        |                        | a = 12.537(8) Å  |        |  |
|             |                        |                        | b = 10.391(3) Å  |                        |                        | b = 10.407(7) Å  |                        |                        | b = 10.387(6) Å  |        |  |
|             |                        |                        | c = 3.129(2) Å   |                        |                        | c = 3.138(3) Å   |                        |                        | c = 3.119(3) Å   |        |  |
|             |                        |                        | β = 96.03(2)°    |                        |                        | β = 95.32(6)°    |                        |                        | β = 95.81(4)°    |        |  |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 9; 3; 8. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

Table A.20. X-ray powder diffraction data for szaibelyite from Baita Bihor (Antoniu) \*

| Crt.<br>no.     | Sample 1055            |                        |                  | Sample 1396            |                        |                  | Sample 1839            |                        |                  | (hkl)  |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|
|                 | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |
| 1               | 6.2305                 | 6.2531                 | 100              | 6.2375                 | 6.2526                 | 100              | 6.1973                 | 6.2358                 | 100              | (200)  |
| 2               | 5.1898                 | 5.2055                 | 60               | 5.1915                 | 5.2003                 | 55               | 5.1675                 | 5.1935                 | 50               | (020)  |
| 3               | 3.9700                 | 4.0007*                | 50               | 3.9776                 | 3.9982                 | 46               | 3.9866                 | 3.9907                 | 34               | (220)  |
| 4               | 3.8723                 | 3.8700                 | 46               | 3.8608                 | 3.8692                 | 44               | 3.8489                 | 3.8595                 | 38               | (310)  |
| 5               | 3.3462                 | 3.3440                 | 43               | 3.3375                 | 3.3408                 | 39               | 3.3287                 | 3.3361                 | 35               | (130)  |
| 6               | 3.2478                 | 3.2539                 | 68               | 3.2505                 | 3.2525                 | 65               | 3.2382                 | 3.2455                 | 60               | (320)  |
| 7               | 3.0303                 | 3.0344                 | 60               | 3.0298                 | 3.0320                 | 54               | 3.0208                 | 3.0270                 | 52               | (230)  |
| 8               | 2.9830                 | 2.9826                 | 51               | 2.9883                 | 2.9967                 | 47               | 2.9813                 | 2.9908                 | 35               | (011)  |
| 9               | 2.8365                 | 2.8385                 | 39               | 2.8700                 | 2.8596                 | 31               | -                      | -                      | -                | (111)  |
| 10              | 2.7955                 | 2.8021                 | 43               | 2.7883                 | 2.7967                 | 39               | -                      | -                      | -                | (-211) |
| 11              | 2.6676                 | 2.6615                 | 100              | 2.6656                 | 2.6655                 | 100              | 2.6607                 | 2.6630                 | 100              | (-121) |
| 12              | 2.5399                 | 2.5397                 | 72               | 2.5376                 | 2.5352                 | 57               | 2.5335                 | 2.5376                 | 41               | (-221) |
| 13              | 2.4315                 | 2.4320                 | 85               | 2.4311                 | 2.4317                 | 80               | 2.4236                 | 2.4254                 | 80               | (510)  |
| 14              | 2.3158                 | 2.3173                 | 90               | 2.3182                 | 2.3230                 | 90               | -                      | -                      | -                | (031)  |
| 15              | 2.2723                 | 2.2735                 | 47               | 2.2734                 | 2.2616*                | 50               | 2.2674                 | 2.2669                 | 30               | (-411) |
| 16              | 2.2060                 | 2.2078                 | 90               | 2.2052                 | 2.2061                 | 75               | 2.2002                 | 2.2024                 | 80               | (340)  |
| 17              | 2.1793                 | 2.1639*                | 90               | 2.1805                 | 2.1809                 | 62               | 2.1753                 | 2.1693                 | 95               | (321)  |
| 18              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.1213                 | 2.1204                 | 24               | (-421) |
| 19              | 2.0823                 | 2.0844                 | 95               | 2.0826                 | 2.0842                 | 80               | 2.0789                 | 2.0786                 | 85               | (600)  |
| 20              | 2.0554                 | 2.0587                 | 34               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (411)  |
| 21              | 2.0274                 | 2.0291                 | 40               | 2.0274                 | 2.0283                 | 34               | 2.0237                 | 2.0238                 | 31               | (530)  |
| 22              | 1.9973                 | 2.0003                 | 58               | 1.9967                 | 1.9991                 | 47               | 1.9942                 | 1.9954                 | 42               | (440)  |
| 23              | 1.9875                 | 1.9925                 | 55               | 1.9967                 | 1.9925                 | 47               | 1.9942                 | 1.9911                 | 42               | (-141) |
| 24              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.9685                 | 1.9709                 | 30               | (250)  |
| 25              | 1.9336                 | 1.9350                 | 35               | 1.9338                 | 1.9346                 | 30               | -                      | -                      | -                | (620)  |
| 26              | 1.9336                 | 1.9343                 | 35               | 1.9338                 | 1.9264*                | 30               | 1.9312                 | 1.9290                 | 28               | (-431) |
| 27              | 1.9123                 | 1.9126                 | 30               | -                      | -                      | -                | 1.9093                 | 1.9060                 | 22               | (-521) |
| 28              | 1.8206                 | 1.8212                 | 30               | 1.8219                 | 1.8105*                | 25               | -                      | -                      | -                | (-601) |
| 29              | 1.7972                 | 1.7940                 | 47               | 1.7917                 | 1.7836*                | 35               | 1.7861                 | 1.7870                 | 28               | (-611) |
| 30              | 1.7590                 | 1.7609                 | 30               | 1.7625                 | 1.7607                 | 26               | 1.7560                 | 1.7560                 | 26               | (710)  |
| 31              | 1.7303                 | 1.7307                 | 85               | 1.7309                 | 1.7323                 | 44               | 1.7295                 | 1.7297                 | 90               | (051)  |
| 32              | 1.6926                 | 1.6932                 | 37               | 1.6916                 | 1.6910                 | 30               | 1.6908                 | 1.6905                 | 27               | (-251) |
| 33              | 1.6429                 | 1.6439                 | 32               | 1.6431                 | 1.6487*                | 25               | -                      | -                      | -                | (251)  |
| 34              | -                      | -                      | -                | 1.6265                 | 1.6262                 | 26               | 1.6253                 | 1.6227                 | 23               | (640)  |
| 35              | -                      | -                      | -                | 1.6120                 | 1.6048*                | 29               | 1.6057                 | 1.6068                 | 29               | (-631) |
| 36              | 1.5893                 | 1.6019*                | 30               | 1.5997                 | 1.6006                 | 30               | 1.5969                 | 1.5981                 | 27               | (360)  |
| 37              | -                      | -                      | -                | 1.5505                 | 1.5479                 | 62               | 1.5507                 | 1.5485                 | 22               | (-451) |
| 38              | 1.5156                 | 1.5138                 | 58               | 1.5148                 | 1.5131                 | 50               | 1.5139                 | 1.5117                 | 53               | (-161) |
| 39              | 1.4968                 | 1.4936                 | 35               | 1.4957                 | 1.5029*                | 30               | 1.4943                 | 1.4949                 | 29               | (631)  |
| 40              | 1.4775                 | 1.4769                 | 36               | 1.4756                 | 1.4754                 | 55               | 1.4748                 | 1.4735                 | 30               | (170)  |
| a = 12.570(5) Å |                        |                        | a = 12.555(7) Å  |                        |                        | a = 12.531(7) Å  |                        |                        |                  |        |
| b = 10.411(5) Å |                        |                        | b = 10.401(7) Å  |                        |                        | b = 10.387(5) Å  |                        |                        |                  |        |
| c = 3.129(2) Å  |                        |                        | c = 3.142(3) Å   |                        |                        | c = 3.138(3) Å   |                        |                        |                  |        |
| β = 96.00(3)°   |                        |                        | β = 95.10(7)°    |                        |                        | β = 95.60(3)°    |                        |                        |                  |        |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 10; 3; 4. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

**Table A.21. X-ray powder diffraction data of Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained after szaibelyite dehydration (samples from Cacova Ierii and Masca-Baisoara) \***

| Crt. no. | Sample 1302 CI         |                        |                  | Sample 1821 CI         |                        |                  | Sample 2142 MB         |                        |                  | (hkl)   |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|---------|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |         |
| 1        | 4.4459                 | 4.4604                 | 64               | 4.4562                 | 4.4516                 | 72               | 4.4639                 | 4.4859                 | 76               | (201)   |
| 2        | 4.0916                 | 4.0863                 | 48               | 4.0637                 | 4.0809                 | 58               | 4.0907                 | 4.0815                 | 58               | (-202)  |
| 3        | 2.9648                 | 2.9783*                | 49               | 2.9751                 | 2.9771                 | 59               | 2.9786                 | 2.9887                 | 58               | (400)   |
| 4        | 2.8181                 | 2.8220                 | 70               | 2.8242                 | 2.8216                 | 68               | 2.8238                 | 2.8202                 | 78               | (-402)  |
| 5        | 2.5594                 | 2.5577                 | 100              | 2.5568                 | 2.5571                 | 100              | 2.5621                 | 2.5574                 | 100              | (012)   |
| 6        | 2.2318                 | 2.2365                 | 40               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (212)   |
| 7        | 2.0084                 | 2.0096                 | 63               | 2.0105                 | 2.0098                 | 61               | -                      | -                      | -                | (-602)  |
| 8        | 1.9137                 | 1.9167                 | 45               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-413)  |
| 9        | 1.8385                 | 1.8411                 | 43               | 1.8371                 | 1.8389                 | 46               | 1.8463                 | 1.8403                 | 46               | (-214)  |
| 10       | 1.7102                 | 1.7143                 | 37               | -                      | -                      | -                | 1.7128                 | 1.7158                 | 41               | (-611)  |
| 11       | 1.7102                 | 1.7104                 | 37               | 1.7099                 | 1.7094                 | 43               | 1.7055                 | 1.7082                 | 39               | (-414)  |
| 12       | 1.6912                 | 1.6905                 | 33               | 1.6941                 | 1.6913                 | 40               | 1.6954                 | 1.6903                 | 35               | (-612)  |
| 13       | 1.6797                 | 1.6761                 | 31               | 1.6702                 | 1.6763*                | 41               | 1.6671                 | 1.6795*                | 32               | (610)   |
| 14       | 1.6676                 | 1.6667                 | 32               | 1.6702                 | 1.6667*                | 41               | 1.6671                 | 1.6663                 | 32               | (-703)  |
| 15       | 1.5605                 | 1.5598                 | 46               | 1.5579                 | 1.5576                 | 50               | 1.5578                 | 1.5589                 | 42               | (-315)  |
| 16       | -                      | -                      | -                | 1.5416                 | 1.5427                 | -                | -                      | -                      | -                | (015)   |
| 17       | 1.5131                 | 1.5185*                | 47               | 1.5131                 | 1.5148                 | 51               | 1.5167                 | 1.5188                 | 47               | (-306)  |
| 18       | 1.5131                 | 1.5122                 | 47               | 1.5131                 | 1.5139                 | 51               | 1.5113                 | 1.5103                 | 50               | (220)   |
| 19       | 1.4058                 | 1.4047                 | 30               | 1.4073                 | 1.4054                 | 35               | 1.4051                 | 1.4045                 | 31               | (222)   |
| 20       | -                      | -                      | -                | 1.3813                 | 1.3837*                | 37               | 1.3807                 | 1.3812                 | 30               | (-223)  |
| 21       | 1.3712                 | 1.3656*                | 32               | 1.3618                 | 1.3625                 | 38               | 1.3607                 | 1.3673                 | 29               | (-116)  |
| 22       | 1.3246                 | 1.3255                 | 27               | 1.3214                 | 1.3224                 | 33               | 1.3222                 | 1.3331*                | 28               | (604)   |
| 23       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.3074                 | 1.3071                 | 29               | (520)   |
| 24       | -                      | -                      | -                | 1.2692                 | 1.2690                 | 32               | -                      | -                      | -                | (521)   |
| 25       | 1.2492                 | 1.2478                 | 27               | -                      | -                      | -                | 1.2525                 | 1.2519                 | 27               | (216)   |
| 26       | 1.2432                 | 1.2416                 | 27               | -                      | -                      | -                | 1.2457                 | 1.2399*                | 27               | (-424)  |
| 27       | 1.2175                 | 1.2150                 | 30               | 1.2180                 | 1.2144                 | 34               | 1.2164                 | 1.2161                 | 29               | (224)   |
| 28       | 1.1897                 | 1.1802                 | 25               | 1.1795                 | 1.1799                 | 30               | 1.1790                 | 1.1791                 | 26               | (-325)  |
| 29       | 1.1531                 | 1.1533                 | 26               | 1.1537                 | 1.1538                 | 30               | 1.1552                 | 1.1517*                | 26               | (-624)  |
| 30       | 1.1479                 | 1.1502*                | 26               | 1.1493                 | 1.1492                 | 31               | 1.1497                 | 1.1512                 | 27               | (125)   |
| 31       | 1.0685                 | 1.0689                 | 23               | 1.0665                 | 1.0664                 | 29               | 1.0699                 | 1.0739                 | 26               | (516)   |
| 32       | 1.0209                 | 1.0234                 | 27               | 1.0231                 | 1.0231                 | 29               | -                      | -                      | -                | (11.10) |
| 33       | 1.0160                 | 1.0160                 | 26               | 1.0172                 | 1.0171                 | 29               | -                      | -                      | -                | (-132)  |
| 34       | 1.0075                 | 1.0070                 | 26               | -                      | -                      | -                | 1.0050                 | 1.0093                 | 26               | (822)   |
| 35       | -                      | -                      | -                | 0.9379                 | 0.9333                 | 30               | 0.9320                 | 0.9326                 | 24               | (134)   |
| 36       | -                      | -                      | -                | 0.8995                 | 0.9044*                | 29               | 0.9081                 | 0.9077                 | 25               | (923)   |
| 37       | 0.8992                 | 0.8992                 | 25               | 0.8995                 | 0.8993                 | 29               | -                      | -                      | -                | (035)   |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 8; 6; 3. Asterisks in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections. Refined cell parameters given in Table 32.

**Table A.22. X-ray powder diffraction data of Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained after szaibelyite dehydration (samples from Baita Bihor) \***

| Crt. no. | Sample 1043 BB         |                        |                  | Sample 1402 BB         |                        |                  | Sample 1848 BB         |                        |                  | (hkl)   |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|---------|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |         |
| 1        | 4.4676                 | 4.4558                 | 100              | 4.4522                 | 4.4662                 | 100              | 4.4531                 | 4.4856                 | 100              | (201)   |
| 2        | -                      | -                      | -                | 4.0931                 | 4.0876                 | 66               | 4.0858                 | 4.0821                 | 58               | (-202)  |
| 3        | -                      | -                      | -                | 3.1215                 | 3.1222                 | 58               | -                      | -                      | -                | (010)   |
| 4        | -                      | -                      | -                | 2.9708                 | 2.9776                 | 63               | 2.9756                 | 2.9857                 | 56               | (400)   |
| 5        | 2.8285                 | 2.8221                 | 81               | 2.8192                 | 2.8201                 | 83               | 2.8177                 | 2.8180                 | 84               | (-402)  |
| 6        | 2.5569                 | 2.5561                 | 73               | 2.5589                 | 2.5571                 | 90               | 2.5572                 | 2.5603                 | 100              | (012)   |
| 7        | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.4234                 | 2.4223                 | 41               | (-403)  |
| 8        | -                      | -                      | -                | 2.2365                 | 2.2370                 | 41               | -                      | -                      | -                | (212)   |
| 9        | 2.1550                 | 2.1557                 | 45               | 2.1526                 | 2.1548                 | 44               | 2.1580                 | 2.1589                 | 41               | (410)   |
| 10       | 2.0115                 | 2.0096                 | 55               | 2.0082                 | 2.0079                 | 69               | 2.0076                 | 2.0084                 | 69               | (-602)  |
| 11       | 1.9160                 | 1.9163                 | 44               | 1.9133                 | 1.9154                 | 46               | -                      | -                      | -                | (-413)  |
| 12       | 1.7984                 | 1.8399*                | 35               | -                      | -                      | -                | 1.8377                 | 1.8421                 | 39               | (-214)  |
| 13       | 1.7154                 | 1.7138                 | 36               | 1.7076                 | 1.7127                 | 38               | 1.7212                 | 1.7150*                | 29               | (-611)  |
| 14       | -                      | -                      | -                | 1.7076                 | 1.7100                 | 38               | 1.7080                 | 1.7089                 | 32               | (-414)  |
| 15       | 1.6792                 | 1.6755                 | 31               | 1.6751                 | 1.6752                 | 31               | -                      | -                      | -                | (610)   |
| 16       | 1.5592                 | 1.5589                 | 35               | 1.5607                 | 1.5606                 | 36               | 1.5590                 | 1.5602                 | 38               | (-315)  |
| 17       | 1.5425                 | 1.5445                 | 33               | 1.5526                 | 1.5481                 | 36               | 1.5528                 | 1.5504                 | 33               | (015)   |
| 18       | 1.5259                 | 1.5295*                | 34               | 1.5359                 | 1.5335                 | 35               | 1.5328                 | 1.5338                 | 33               | (-206)  |
| 19       | 1.5183                 | 1.5174                 | 38               | 1.5216                 | 1.5206                 | 45               | -                      | -                      | -                | (-306)  |
| 20       | 1.5183                 | 1.5116*                | 38               | 1.5090                 | 1.5101*                | 45               | 1.5132                 | 1.5119                 | 44               | (220)   |
| 21       | 1.3948                 | 1.4039*                | 26               | -                      | -                      | -                | 1.4072                 | 1.4060                 | 22               | (222)   |
| 22       | 1.3823                 | 1.3824                 | 26               | -                      | -                      | -                | 1.3909                 | 1.3827*                | 21               | (-223)  |
| 23       | 1.3648                 | 1.3644                 | 26               | 1.3684                 | 1.3675                 | 28               | 1.3689                 | 1.3688                 | 25               | (-116)  |
| 24       | -                      | -                      | -                | 1.3118                 | 1.3057                 | 23               | 1.3074                 | 1.3078                 | 22               | (520)   |
| 25       | 1.2668                 | 1.2678                 | 22               | 1.2685                 | 1.2674                 | 25               | -                      | -                      | -                | (521)   |
| 26       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.2556                 | 1.2532                 | 19               | (216)   |
| 27       | 1.2402                 | 1.2412                 | 22               | -                      | -                      | -                | 1.2407                 | 1.2408                 | 19               | (-424)  |
| 28       | 1.2349                 | 1.2336                 | 22               | -                      | -                      | -                | 1.2349                 | 1.2334                 | 20               | (-622)  |
| 29       | 1.2143                 | 1.2141                 | 23               | -                      | -                      | -                | 1.2154                 | 1.2175                 | 22               | (224)   |
| 30       | 1.1781                 | 1.1797                 | 21               | 1.1789                 | 1.1799                 | 24               | 1.1788                 | 1.1802                 | 18               | (-325)  |
| 31       | 1.1715                 | 1.1734*                | 20               | 1.1730                 | 1.1744                 | 20               | 1.1721                 | 1.1760*                | 17               | (025)   |
| 32       | 1.1501                 | 1.1493                 | 20               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (125)   |
| 33       | 1.0677                 | 1.0677                 | 19               | 1.0752                 | 1.0707*                | 20               | 1.0788                 | 1.0746*                | 16               | (516)   |
| 34       | 1.0269                 | 1.0262                 | 17               | 1.0260                 | 1.0252                 | 22               | 1.0288                 | 1.0264                 | 15               | (230)   |
| 35       | 1.0239                 | 1.0230                 | 20               | 1.0214                 | 1.0230                 | 22               | 1.0245                 | 1.0256                 | 17               | (11.10) |
| 36       | 1.0160                 | 1.0156                 | 19               | 1.0122                 | 1.0147                 | 21               | -                      | -                      | -                | (-132)  |
| 37       | 1.0048                 | 1.0064*                | 19               | 1.0076                 | 1.0068                 | 21               | -                      | -                      | -                | (822)   |
| 38       | -                      | -                      | -                | 0.9326                 | 0.9323                 | 21               | 0.9354                 | 0.9336                 | 18               | (134)   |
| 39       | 0.9033                 | 0.9043                 | 18               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (923)   |
| 40       | 0.8975                 | 0.8987                 | 18               | -                      | -                      | -                | 0.8984                 | 0.8999                 | 18               | (035)   |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 7; 5; 6. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections. Refined cell parameters given in Table 32.

**Table A.23. X-ray powder diffraction data of Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained after szaibelyite dehydration \***

| Crt. no. | Sample 1168 OF         |                        |                  | Sample 1672 BB         |                        |                  | Sample 1877 P          |                        |                  | (hkl)  |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |        |
| 1        | 4.4535                 | 4.4651                 | 100              | 4.4562                 | 4.4684                 | 55               | 5.9607                 | 5.9639                 | 75               | (201)  |
| 2        | 4.0759                 | 4.0784                 | 64               | 4.0919                 | 4.0933                 | 18               | 4.0984                 | 4.0979                 | 16               | (-202) |
| 3        | -                      | -                      | -                | 3.2002                 | 3.2083                 | 13               | 3.2085                 | 3.2098                 | 16               | (202)  |
| 4        | 2.9758                 | 2.9797                 | 66               | 2.9746                 | 2.9801                 | 35               | -                      | -                      | -                | (400)  |
| 5        | 2.8208                 | 2.8182                 | 95               | 2.8217                 | 2.8239                 | 60               | 2.8310                 | 2.8268                 | 75               | (-402) |
| 6        | -                      | -                      | -                | 2.6285                 | 2.6361                 | 20               | 2.6374                 | 2.6374                 | 30               | (401)  |
| 7        | 2.5589                 | 2.5550                 | 90               | 2.5642                 | 2.5601                 | 100              | 2.5484                 | 2.5497                 | 100              | (012)  |
| 8        | -                      | -                      | -                | 2.4279                 | 2.4327                 | 12               | -                      | -                      | -                | (112)  |
| 9        | 2.2840                 | 2.2886                 | 45               | 2.2846                 | 2.2837                 | 9                | -                      | -                      | -                | (-204) |
| 10       | 2.2887                 | 2.2359                 | 45               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (212)  |
| 11       | -                      | -                      | -                | 2.2314                 | 2.2301                 | 25               | 2.2302                 | 2.2318                 | 13               | (004)  |
| 12       | 2.0058                 | 2.0080                 | 80               | 2.0087                 | 2.0104                 | 65               | 2.0123                 | 2.0122                 | 55               | (-602) |
| 13       | 1.9203                 | 1.9136                 | 51               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-413) |
| 14       | -                      | -                      | -                | 1.8484                 | 1.8441                 | 14               | 1.8387                 | 1.8412                 | 23               | (-214) |
| 15       | 1.7864                 | 1.7831                 | 39               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (511)  |
| 16       | -                      | -                      | -                | 1.7857                 | 1.7841                 | 12               | 1.7891                 | 1.7855                 | 14               | (005)  |
| 17       | -                      | -                      | -                | 1.7677                 | 1.7647                 | 4                | 1.7621                 | 1.7624                 | 18               | (-513) |
| 18       | -                      | -                      | -                | 1.7135                 | 1.7124                 | 12               | -                      | -                      | -                | (-414) |
| 19       | 1.6740                 | 1.6761                 | 36               | 1.6794                 | 1.6768                 | 9                | 1.6758                 | 1.6744                 | 13               | (610)  |
| 20       | 1.5610                 | 1.5573                 | 41               | 1.5593                 | 1.5626                 | 27               | 1.5598                 | 1.5613                 | 32               | (-315) |
| 21       | 1.5436                 | 1.5448                 | 41               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (015)  |
| 22       | -                      | -                      | -                | 1.5322                 | 1.5305                 | 14               | 1.5281                 | 1.5290                 | 16               | (-711) |
| 23       | 1.5295                 | 1.5287                 | 46               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-206) |
| 24       | 1.5109                 | 1.5104                 | 48               | 1.5127                 | 1.5121                 | 40               | 1.4998                 | 1.5031                 | 23               | (220)  |
| 25       | 1.4048                 | 1.4035                 | 33               | 1.4024                 | 1.4053                 | 6                | 1.4013                 | 1.3981                 | 10               | (222)  |
| 26       | 1.3674                 | 1.3642                 | 34               | 1.3639                 | 1.3689                 | 10               | 1.3668                 | 1.3681                 | 16               | (-116) |
| 27       | 1.3294                 | 1.3268                 | 30               | 1.3308                 | 1.3282                 | 5                | 1.3242                 | 1.3288                 | 9                | (604)  |
| 28       | 1.3063                 | 1.3062                 | 33               | -                      | -                      | -                | 1.2969                 | 1.3016                 | 15               | (520)  |
| 29       | -                      | -                      | -                | 1.2689                 | 1.2688                 | 5                | 1.2648                 | 1.2637                 | 8                | (521)  |
| 30       | -                      | -                      | -                | 1.2532                 | 1.2509                 | 4                | 1.2506                 | 1.2503                 | 8                | (216)  |
| 31       | 1.2143                 | 1.2142                 | 33               | 1.2146                 | 1.2163                 | 9                | -                      | -                      | -                | (224)  |
| 32       | 1.1785                 | 1.1780                 | 28               | -                      | -                      | -                | 1.1735                 | 1.1776                 | 7                | (-325) |
| 33       | 1.1718                 | 1.1731                 | 27               | -                      | -                      | -                | 1.1735                 | 1.1719                 | 7                | (025)  |
| 34       | 1.1476                 | 1.1493                 | 29               | 1.1509                 | 1.1518                 | 7                | 1.1489                 | 1.1481                 | 8                | (125)  |
| 35       | 1.0698                 | 1.0694                 | 26               | -                      | -                      | -                | 1.0691                 | 1.0711                 | 7                | (516)  |
| 36       | 1.0312                 | 1.0254*                | 27               | 1.0261                 | 1.0266                 | 5                | 1.0202                 | 1.0202                 | 7                | (230)  |
| 37       | 1.0146                 | 1.0147                 | 28               | -                      | -                      | -                | 1.0022                 | 1.0099                 | 7                | (-132) |
| 38       | 0.9323                 | 0.9320                 | 29               | 0.9365                 | 0.9335                 | 5                | 0.9356                 | 0.9288*                | 8                | (134)  |
| 39       | -                      | -                      | -                | 0.9085                 | 0.9058                 | 4                | -                      | -                      | -                | (923)  |

\* Ni-filtered (1168) or monochromatized (1672, 1877) Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 10; 4; 4. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections. Refined cell parameters given in Table 32.

**Table A.24. X-ray powder diffraction data for selected samples of calcite found in association with szaibelyite (samples from Baita Bihor) \***

| Crt. no. | Sample 1797            |                        |                  | Sample 1848            |                        |                  | Sample 2141            |                        |                  | (hkl)   |  |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|---------|--|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |         |  |
| 1        | 3.8286                 | 3.8431                 | 15               | 3.8367                 | 3.8460                 | 11               | 3.8273                 | 3.8428                 | 11               | (012)   |  |
| 2        | 3.0169                 | 3.0278                 | 100              | 3.0180                 | 3.0284                 | 100              | 3.0150                 | 3.0260                 | 100              | (104)   |  |
| 3        | 2.8305                 | 2.8385                 | 9                | 2.8277                 | 2.8366                 | 8                | 2.8324                 | 2.8343                 | 7                | (006)   |  |
| 4        | 2.4829                 | 2.4864                 | 14               | 2.4834                 | 2.4892                 | 11               | 2.4821                 | 2.4871                 | 10               | (110)   |  |
| 5        | 2.2754                 | 2.2776                 | 18               | 2.2753                 | 2.2794                 | 17               | 2.2731                 | 2.2775                 | 16               | (113)   |  |
| 6        | 2.0835                 | 2.0876                 | 17               | 2.0842                 | 2.0897                 | 17               | 2.0825                 | 2.0880                 | 15               | (202)   |  |
| 7        | -                      | -                      | -                | 1.9194                 | 1.9230                 | 8                | 1.9181                 | 1.9214                 | 7                | (024)   |  |
| 8        | 1.9061                 | 1.9084                 | 18               | 1.9048                 | 1.9078                 | 16               | 1.9038                 | 1.9063                 | 16               | (018)   |  |
| 9        | 1.8684                 | 1.8703                 | 18               | 1.8680                 | 1.8710                 | 16               | 1.8668                 | 1.8694                 | 14               | (116)   |  |
| 10       | 1.6195                 | 1.6203                 | 6                | 1.6220                 | 1.6221                 | 5                | 1.6198                 | 1.6207                 | 5                | (211)   |  |
| 11       | 1.5998                 | 1.5988                 | 9                | 1.5987                 | 1.6005                 | 8                | 1.5985                 | 1.5992                 | 8                | (122)   |  |
| 12       | 1.5834                 | 1.5838                 | 5                | -                      | -                      | -                | 1.5817                 | 1.5818                 | 4                | (10.10) |  |
| 13       | 1.5231                 | 1.5204                 | 6                | 1.5207                 | 1.5218                 | 6                | 1.5190                 | 1.5205                 | 6                | (214)   |  |
| 14       | 1.5140                 | 1.5139                 | 8                | 1.5139                 | 1.5142                 | 6                | 1.5129                 | 1.5130                 | 7                | (208)   |  |
| 15       | -                      | -                      | -                | 1.5079                 | 1.5058                 | 4                | 1.5024                 | 1.5046                 | 4                | (119)   |  |
| 16       | 1.4660                 | 1.4687                 | 4                | 1.4731                 | 1.4698                 | 4                | 1.4685                 | 1.4686                 | 4                | (125)   |  |
| 17       | 1.4351                 | 1.4355                 | 7                | 1.4363                 | 1.4371                 | 5                | 1.4359                 | 1.4359                 | 5                | (300)   |  |
| 18       | 1.4173                 | 1.4193                 | 5                | 1.4178                 | 1.4183                 | 5                | 1.4169                 | 1.4171                 | 4                | (00.12) |  |
| 19       | 1.3519                 | 1.3529                 | 4                | -                      | -                      | -                | 1.3527                 | 1.3525                 | 3                | (217)   |  |
| 20       | 1.3364                 | 1.3358                 | 5                | 1.3368                 | 1.3358                 | 4                | 1.3338                 | 1.3347                 | 4                | (02.10) |  |
| 21       | 1.2947                 | 1.2931                 | 4                | 1.2946                 | 1.2937                 | 4                | 1.2933                 | 1.2926                 | 3                | (128)   |  |
| 22       | -                      | -                      | -                | 1.2814                 | 1.2820                 | 3                | 1.2813                 | 1.2809                 | 3                | (306)   |  |
| 23       | 1.2412                 | 1.2432                 | 4                | 1.2414                 | 1.2446                 | 2                | 1.2435                 | 1.2436                 | 3                | (220)   |  |
| 24       | 1.2328                 | 1.2326                 | 4                | 1.2312                 | 1.2323                 | 3                | 1.2315                 | 1.2313                 | 3                | (11.12) |  |
| 25       | -                      | -                      | -                | 1.1829                 | 1.1841                 | 3                | -                      | -                      | -                | (312)   |  |
| 26       | -                      | -                      | -                | 1.1773                 | 1.1770                 | 3                | 1.1763                 | 1.1761                 | 3                | (21.10) |  |
| 27       | 1.1690                 | 1.1707                 | 3                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (01.14) |  |
| 28       | 1.1513                 | 1.1500                 | 4                | 1.1517                 | 1.1512                 | 4                | 1.1502                 | 1.1502                 | 3                | (134)   |  |
| 29       | 1.1392                 | 1.1388                 | 3                | 1.1400                 | 1.1397                 | 3                | -                      | -                      | -                | (226)   |  |
| 30       | -                      | -                      | -                | 1.0596                 | 1.0589                 | 3                | 1.0604                 | 1.0580                 | 2                | (20.14) |  |
| 31       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.0444                 | 1.0440                 | 3                | (404)   |  |
| 32       | 1.0422                 | 1.0417                 | 6                | 1.0433                 | 1.0424                 | 4                | 1.0422                 | 1.0415                 | 4                | (318)   |  |
| 33       | 1.0342                 | 1.0334                 | 4                | 1.0326                 | 1.0328                 | 3                | 1.0322                 | 1.0319                 | 3                | (10.16) |  |
| 34       | 1.0099                 | 1.0093                 | 4                | 1.0099                 | 1.0095                 | 3                | 1.0093                 | 1.0087                 | 4                | (30.12) |  |
| 35       | -                      | -                      | -                | 0.9834                 | 0.9874                 | 3                | 0.9870                 | 0.9866                 | 2                | (321)   |  |
| 36       | 0.9751                 | 0.9744                 | 4                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (12.14) |  |
| 37       | -                      | -                      | -                | 0.9636                 | 0.9634                 | 3                | -                      | -                      | -                | (324)   |  |
|          |                        |                        | a = 4.973(2) Å   |                        |                        | a = 4.978(1) Å   |                        |                        | a = 4.974(1) Å   |         |  |
|          |                        |                        | c = 17.031(7) Å  |                        |                        | c = 17.020(7) Å  |                        |                        | c = 17.006(5) Å  |         |  |

\* Ni-filtered Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54056$  Å. Number of refining cycles: 6; 3; 7.

**Table A.25. X-ray powder diffraction data for selected samples of calcite found in association with szaibelyite (samples from Pietroasa) \***

| Crt..<br>no.    | Sample 1026            |                        |                  | Sample 1865            |                        |                  | Sample 1877            |                        |                  | (hkl)   |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|---------|
|                 | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |         |
| 1               | 3.8293                 | 3.8484                 | 13               | 3.8416                 | 3.8439                 | 9                | 3.8221                 | 3.8445                 | 16               | (012)   |
| 2               | 3.0164                 | 3.0310                 | 100              | 3.0179                 | 3.0268                 | 100              | 3.0131                 | 3.0299                 | 100              | (104)   |
| 3               | 2.8270                 | 2.8399                 | 10               | 2.8326                 | 2.8352                 | 8                | 2.8459                 | 2.8419                 | 5                | (006)   |
| 4               | 2.4809                 | 2.4905                 | 12               | 2.4819                 | 2.4878                 | 9                | 2.4783                 | 2.4868                 | 14               | (110)   |
| 5               | 2.2728                 | 2.2808                 | 16               | 2.2752                 | 2.2782                 | 12               | 2.2726                 | 2.2783                 | 17               | (113)   |
| 6               | 2.0938                 | 2.0909                 | 17               | 2.0841                 | 2.0885                 | 14               | 2.0809                 | 2.0880                 | 17               | (202)   |
| 7               | -                      | -                      | -                | 1.9213                 | 1.9219                 | 7                | -                      | -                      | -                | (024)   |
| 8               | 1.9049                 | 1.9099                 | 19               | 1.9029                 | 1.9068                 | 20               | 1.9031                 | 1.9103                 | 22               | (018)   |
| 9               | 1.8681                 | 1.8724                 | 17               | 1.8683                 | 1.8699                 | 14               | 1.8677                 | 1.8715                 | 16               | (116)   |
| 10              | 1.6275                 | 1.6230                 | 6                | 1.6195                 | 1.6212                 | 6                | 1.6196                 | 1.6206                 | 7                | (211)   |
| 11              | 1.5988                 | 1.6013                 | 9                | 1.5982                 | 1.5996                 | 6                | 1.5981                 | 1.5991                 | 10               | (122)   |
| 12              | -                      | -                      | -                | 1.5825                 | 1.5823                 | 4                | -                      | -                      | -                | (10.10) |
| 13              | 1.5194                 | 1.5227                 | 7                | 1.5194                 | 1.5209                 | 5                | 1.5201                 | 1.5208                 | 9                | (214)   |
| 14              | 1.5194                 | 1.5155                 | 7                | 1.5118                 | 1.5134                 | 5                | -                      | -                      | -                | (208)   |
| 15              | 1.5112                 | 1.5072                 | 8                | 1.5047                 | 1.5050                 | 5                | 1.4991                 | 1.5071                 | 4                | (119)   |
| 16              | 1.4725                 | 1.4707                 | 6                | 1.4711                 | 1.4690                 | 5                | 1.4715                 | 1.4692                 | 8                | (125)   |
| 17              | 1.4362                 | 1.4379                 | 7                | 1.4364                 | 1.4690                 | 6                | 1.4367                 | 1.4357                 | 6                | (300)   |
| 18              | 1.4203                 | 1.4199                 | 6                | 1.4171                 | 1.4176                 | 13               | 1.4188                 | 1.4210                 | 8                | (00.12) |
| 19              | 1.3545                 | 1.3546                 | 4                | 1.3529                 | 1.3529                 | 3                | 1.3539                 | 1.3535                 | 6                | (217)   |
| 20              | 1.3380                 | 1.3370                 | 5                | 1.3337                 | 1.3351                 | 4                | 1.3353                 | 1.3368                 | 6                | (02.10) |
| 21              | -                      | -                      | -                | 1.2931                 | 1.2930                 | 5                | 1.2962                 | 1.2938                 | 7                | (128)   |
| 22              | 1.2822                 | 1.2828                 | 4                | 1.2815                 | 1.2813                 | 4                | -                      | -                      | -                | (306)   |
| 23              | 1.2333                 | 1.2335                 | 5                | 1.2311                 | 1.2317                 | 4                | 1.2328                 | 1.2337                 | 6                | (11.12) |
| 24              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.1847                 | 1.1831                 | 5                | (312)   |
| 25              | 1.1776                 | 1.1780                 | 4                | 1.1768                 | 1.1764                 | 4                | 1.1773                 | 1.1775                 | 6                | (21.10) |
| 26              | 1.1719                 | 1.1714                 | 4                | 1.1700                 | 1.1695                 | 3                | -                      | -                      | -                | (01.14) |
| 27              | 1.1508                 | 1.1518                 | 5                | 1.1513                 | 1.1505                 | 4                | 1.1504                 | 1.1503                 | 6                | (134)   |
| 28              | -                      | -                      | -                | 1.1391                 | 1.1391                 | 4                | 1.1393                 | 1.1391                 | 5                | (226)   |
| 29              | 1.0603                 | 1.0600                 | 4                | 1.0585                 | 1.0584                 | 3                | 1.0615                 | 1.0602                 | 5                | (20.14) |
| 30              | 1.0435                 | 1.0431                 | 6                | 1.0421                 | 1.0418                 | 4                | -                      | -                      | -                | (318)   |
| 31              | 1.0331                 | 1.0339                 | 4                | -                      | -                      | -                | 1.0345                 | 1.0345                 | 6                | (10.16) |
| 32              | -                      | -                      | -                | 1.0098                 | 1.0089                 | 4                | 1.0092                 | 1.0100                 | 7                | (30.12) |
| 33              | 0.9880                 | 0.9879                 | 4                | -                      | -                      | -                | 0.9840                 | 0.9865                 | 6                | (321)   |
| 34              | 0.9836                 | 0.9830                 | 4                | 0.9820                 | 0.9819                 | 3                | -                      | -                      | -                | (232)   |
| 35              | 0.9783                 | 0.9791                 | 4                | 0.9784                 | 0.9779                 | 3                | -                      | -                      | -                | (13.10) |
| 36              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 0.9759                 | 0.9752                 | 6                | (12.14) |
| 37              | 0.9633                 | 0.9639                 | 4                | 0.9629                 | 0.9629                 | 3                | 0.9632                 | 0.9626                 | 7                | (324)   |
| 38              | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 0.9359                 | 0.9357                 | 6                | (22.12) |
| a = 4.981(2) Å  |                        |                        | a = 4.976(1) Å   |                        |                        | a = 4.974(2) Å   |                        |                        |                  |         |
| c = 17.039(9) Å |                        |                        | c = 17.011(5) Å  |                        |                        | c = 17.051(9) Å  |                        |                        |                  |         |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 5; 7; 7.

**Table A.26. X-ray powder diffraction data for selected samples of magnesite found in association with magnesian borates (samples from Baita Bihor) \***

| Crt. no. | Sample 2183            |                        |                  | Sample 2186            |                        |                  | Sample 2188            |                        |                  | (hkl)   |  |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|---------|--|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |         |  |
| 1        | 2.7507                 | 2.7477                 | 100              | 2.7457                 | 2.7462                 | 100              | 2.7515                 | 2.7471                 | 100              | (104)   |  |
| 2        | 2.5098                 | 2.5091                 | 13               | 2.5069                 | 2.5069                 | 14               | 2.5108                 | 2.5078                 | 11               | (006)   |  |
| 3        | 2.3248                 | 2.3215                 | 6                | 2.3169                 | 2.3210                 | 6                | 2.3244                 | 2.3216                 | 6                | (110)   |  |
| 4        | 2.1078                 | 2.1070                 | 50               | 2.1065                 | 2.1062                 | 43               | 2.1096                 | 2.1069                 | 45               | (113)   |  |
| 5        | 1.9433                 | 1.9424                 | 14               | 1.9410                 | 1.9418                 | 13               | 1.9451                 | 1.9424                 | 13               | (202)   |  |
| 6        | 1.7739                 | 1.7733                 | 5                | 1.7727                 | 1.7727                 | 14               | 1.7744                 | 1.7732                 | 4                | (024)   |  |
| 7        | 1.7044                 | 1.7040                 | 30               | 1.7020                 | 1.7031                 | 27               | 1.7042                 | 1.7037                 | 29               | (116)   |  |
| 8        | 1.5127                 | 1.5121                 | 5                | -                      | -                      | -                | 1.5125                 | 1.5122                 | 5                | (211)   |  |
| 9        | 1.4900                 | 1.4897                 | 5                | 1.4901                 | 1.4893                 | 5                | 1.4916                 | 1.4898                 | 5                | (122)   |  |
| 10       | 1.4088                 | 1.4092                 | 5                | 1.4075                 | 1.4088                 | 7                | 1.4103                 | 1.4092                 | 4                | (214)   |  |
| 11       | -                      | -                      | -                | 1.3723                 | 1.3731                 | 1                | 1.3748                 | 1.3735                 | 2                | (208)   |  |
| 12       | 1.3568                 | 1.3571                 | 6                | 1.3569                 | 1.3562                 | 8                | 1.3565                 | 1.3567                 | 6                | (119)   |  |
| 13       | 1.3407                 | 1.3403                 | 10               | 1.3413                 | 1.3400                 | 8                | 1.3415                 | 1.3404                 | 7                | (300)   |  |
| 14       | 1.2547                 | 1.2545                 | 3                | 1.2534                 | 1.2534                 | 2                | 1.2534                 | 1.2539                 | 3                | (00.12) |  |
| 15       | 1.2404                 | 1.2411                 | 2                | -                      | -                      | -                | 1.2415                 | 1.2410                 | 2                | (217)   |  |
| 16       | 1.2047                 | 1.2050                 | 2                | -                      | -                      | -                | 1.2039                 | 1.2046                 | 2                | (02.10) |  |
| 17       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.1825                 | 1.1821                 | 3                | (128)   |  |
| 18       | -                      | -                      | -                | 1.1305                 | 1.1306                 | 3                | 1.1298                 | 1.1309                 | 1                | (223)   |  |
| 19       | 1.0695                 | 1.0693                 | 7                | 1.0689                 | 1.0690                 | 6                | 1.0692                 | 1.0693                 | 4                | (134)   |  |
| 20       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.0529                 | 1.0534                 | 2                | (226)   |  |
| 21       | 0.9477                 | 0.9482                 | 2                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (20.14) |  |
| 22       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 0.9709                 | 0.9712                 | 3                | (404)   |  |
| 23       | -                      | -                      | -                | 0.9593                 | 0.9590                 | 5                | 0.9592                 | 0.9593                 | 1                | (318)   |  |
| 24       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 0.9206                 | 0.9208                 | 3                | (321)   |  |
| 25       | 0.9154                 | 0.9156                 | 7                | 0.9155                 | 0.9154                 | 5                | 0.9149                 | 0.9157                 | 3                | (232)   |  |
| 26       | 0.8838                 | 0.8867                 | 3                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (048)   |  |
|          |                        |                        | a = 4.643(1) Å   |                        |                        | a = 4.642(6) Å   |                        |                        | a = 4.643(1) Å   |         |  |
|          |                        |                        | c = 15.054(3) Å  |                        |                        | c = 15.041(5) Å  |                        |                        | c = 15.047(6) Å  |         |  |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 6; 3.

Table A.27. X-ray powder diffraction data of magnetite found in association with ludwigite

## 1. Samples from Cacova Ierii \*

| Crt.<br>no.    | Sample 998             |                        |                  | Sample 1058            |                        |                  | Sample 1431            |                        |                  | (hkl) |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1              | 4.8665                 | 4.8479                 | 8                | 4.8455                 | 4.8489                 | 8                | 4.7889                 | 4.8331                 | 8                | (111) |
| 2              | 2.9734                 | 2.9687                 | 27               | 2.9816                 | 2.9693                 | 6                | 2.9467                 | 2.9597                 | 28               | (220) |
| 3              | 2.5340                 | 2.5317                 | 100              | 2.5350                 | 2.5321                 | 100              | 2.5181                 | 2.5240                 | 100              | (311) |
| 4              | 2.4258                 | 2.4239                 | 7                | 2.4264                 | 2.4245                 | 3                | 2.4098                 | 2.4166                 | 6                | (222) |
| 5              | 2.1001                 | 2.0992                 | 21               | 2.0963                 | 2.0996                 | 2                | 2.0890                 | 2.0928                 | 22               | (400) |
| 6              | 1.7134                 | 1.7140                 | 10               | 1.7174                 | 1.7143                 | 5                | 1.7086                 | 1.7088                 | 11               | (422) |
| 7              | 1.6162                 | 1.6160                 | 24               | 1.6162                 | 1.6163                 | 4                | 1.6097                 | 1.6110                 | 25               | (511) |
| 8              | 1.4844                 | 1.4844                 | 36               | 1.4819                 | 1.4847                 | 17               | 1.4796                 | 1.4798                 | 29               | (440) |
| 9              | 1.3285                 | 1.3276                 | 3                | 1.3290                 | 1.3279                 | 8                | -                      | -                      | -                | (620) |
| 10             | 1.2809                 | 1.2805                 | 8                | 1.2797                 | 1.2808                 | 4                | 1.2780                 | 1.2766                 | 7                | (533) |
| 11             | 1.2665                 | 1.2659                 | 4                | 1.2654                 | 1.2661                 | 2                | -                      | -                      | -                | (622) |
| 12             | 1.2114                 | 1.2120                 | 3                | 1.2113                 | 1.2122                 | 3                | 1.2059                 | 1.2083                 | 3                | (444) |
| 13             | 1.1216                 | 1.1221                 | 3                | 1.1267                 | 1.1223                 | 2                | -                      | -                      | -                | (642) |
| 14             | 1.0931                 | 1.0932                 | 9                | 1.0936                 | 1.0934                 | 2                | 1.0911                 | 1.0898                 | 3                | (731) |
| 15             | 1.0496                 | 1.0496                 | 4                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (800) |
| 16             | 0.9693                 | 0.9696                 | 5                | -                      | -                      | -                | 0.9666                 | 0.9666                 | 4                | (751) |
| 17             | -                      | -                      | -                | 0.9395                 | 0.9390                 | 4                | -                      | -                      | -                | (840) |
| a = 8.397(9) Å |                        |                        | a = 8.399(3) Å   |                        |                        | a = 8.371(4) Å   |                        |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 3; 5.

| Crt.<br>no.    | Sample 1477            |                        |                  | Sample 1835            |                        |                  | Sample 2194            |                        |                  | (hkl) |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1              | 4.8576                 | 4.8496                 | 10               | 4.8044                 | 4.8407                 | 12               | 4.8182                 | 4.8411                 | 8                | (111) |
| 2              | 2.9715                 | 2.9698                 | 32               | 2.9830                 | 2.9643                 | 34               | 2.9557                 | 2.9645                 | 26               | (220) |
| 3              | 2.5385                 | 2.5326                 | 100              | 2.5183                 | 2.5280                 | 100              | 2.5235                 | 2.5282                 | 100              | (311) |
| 4              | 2.4240                 | 2.4248                 | 7                | 2.4127                 | 2.4204                 | 5                | 2.4241                 | 2.4205                 | 16               | (222) |
| 5              | 2.1002                 | 2.1000                 | 21               | 2.0905                 | 2.0961                 | 18               | 2.0924                 | 2.0962                 | 18               | (400) |
| 6              | -                      | -                      | -                | 1.7097                 | 1.7115                 | 9                | 1.7089                 | 1.7116                 | 8                | (422) |
| 7              | 1.6166                 | 1.6166                 | 25               | 1.6124                 | 1.6136                 | 23               | 1.6132                 | 1.6136                 | 25               | (511) |
| 8              | 1.4844                 | 1.4849                 | 27               | 1.4806                 | 1.4822                 | 46               | 1.4812                 | 1.4823                 | 30               | (440) |
| 9              | 1.3287                 | 1.3281                 | 6                | 1.3254                 | 1.3257                 | 10               | 1.3263                 | 1.3258                 | 8                | (620) |
| 10             | 1.2819                 | 1.2810                 | 18               | 1.2780                 | 1.2786                 | 10               | 1.2799                 | 1.2787                 | 10               | (533) |
| 11             | 1.2665                 | 1.2663                 | 6                | 1.2623                 | 1.2640                 | 4                | 1.2649                 | 1.2641                 | 5                | (622) |
| 12             | -                      | -                      | -                | 1.2116                 | 1.2102                 | 5                | -                      | -                      | -                | (444) |
| 13             | -                      | -                      | -                | 1.1215                 | 1.1204                 | 4                | 1.1200                 | 1.1205                 | 4                | (642) |
| 14             | 1.0934                 | 1.0936                 | 7                | 1.0916                 | 1.0916                 | 3                | 1.0920                 | 1.0916                 | 13               | (731) |
| 15             | -                      | -                      | -                | 1.0480                 | 1.0405                 | 5                | 1.0477                 | 1.0481                 | 4                | (800) |
| 16             | 0.9695                 | 0.9699                 | 7                | 0.9690                 | 0.9681                 | 8                | 0.9688                 | 0.9682                 | 5                | (751) |
| 17             | -                      | -                      | -                | 0.9391                 | 0.9374                 | 4                | 0.9363                 | 0.9374                 | 6                | (840) |
| a = 8.400(2) Å |                        |                        | a = 8.384(3) Å   |                        |                        | a = 8.385(2) Å   |                        |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 3; 3.

Table A.27. (continued) \*

| Crt.<br>no. | Sample 2198            |                        |                  | Sample 2222            |                        |                  | Sample 2223            |                        |                  | (hkl) |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1           | 4.8354                 | 4.8470                 | 10               | 4.8234                 | 4.8455                 | 7                | 4.8371                 | 4.8382                 | 8                | (111) |
| 2           | 2.9659                 | 2.9682                 | 36               | 2.9602                 | 2.9673                 | 29               | 2.9706                 | 2.9628                 | 29               | (220) |
| 3           | 2.5291                 | 2.5313                 | 100              | 2.5267                 | 2.5305                 | 100              | 2.5147                 | 2.5266                 | 100              | (311) |
| 4           | 2.4220                 | 2.4235                 | 25               | 2.4269                 | 2.4228                 | 19               | 2.4182                 | 2.4191                 | 30               | (222) |
| 5           | 2.0985                 | 2.0988                 | 22               | 2.0956                 | 2.0982                 | 23               | 2.0876                 | 2.0950                 | 27               | (400) |
| 6           | 1.7136                 | 1.7137                 | 11               | 1.7129                 | 1.7132                 | 10               | 1.7080                 | 1.7105                 | 10               | (422) |
| 7           | 1.6142                 | 1.6157                 | 29               | 1.6137                 | 1.6152                 | 29               | 1.6084                 | 1.6127                 | 35               | (511) |
| 8           | 1.4837                 | 1.4841                 | 33               | 1.4825                 | 1.4836                 | 37               | 1.4799                 | 1.4814                 | 48               | (440) |
| 9           | 1.3253                 | 1.3274                 | 5                | 1.3265                 | 1.3270                 | 5                | 1.3235                 | 1.3250                 | 8                | (620) |
| 10          | 1.2808                 | 1.2803                 | 9                | 1.2796                 | 1.2799                 | 11               | 1.2767                 | 1.2779                 | 9                | (533) |
| 11          | 1.2660                 | 1.2656                 | 5                | 1.2652                 | 1.2652                 | 4                | 1.2640                 | 1.2633                 | 6                | (622) |
| 12          | 1.2114                 | 1.2117                 | 4                | 1.2120                 | 1.2114                 | 4                | 1.2103                 | 1.2095                 | 5                | (444) |
| 13          | 1.1234                 | 1.1219                 | 3                | -                      | -                      | -                | 1.1201                 | 1.1198                 | 6                | (642) |
| 14          | 1.0929                 | 1.0930                 | 8                | 1.0923                 | 1.0926                 | 10               | 1.0905                 | 1.0910                 | 5                | (731) |
| 15          | 1.0494                 | 1.0494                 | 4                | 1.0494                 | 1.0491                 | 5                | 1.0455                 | 1.00475                | 5                | (800) |
| 16          | 0.9694                 | 0.9694                 | 3                | 0.9667                 | 0.9691                 | 6                | 0.9686                 | 0.9676                 | 10               | (751) |
| 17          | 0.9385                 | 0.9386                 | 4                | 0.9387                 | 0.9383                 | 4                | 0.9379                 | 0.9369                 | 6                | (840) |
|             | a = 8.395(1) Å         |                        |                  | a = 8.393(1) Å         |                        |                  | a = 8.380(3) Å         |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 5; 3; 6.

## 2. Samples from Masca-Baisoara

| Crt.<br>no. | Sample 1305            |                        |                  | Sample 1487            |                        |                  | Sample 1562            |                        |                  | (hkl) |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1           | 4.8478                 | 4.8414                 | 5                | 4.8637                 | 4.8506                 | 7                | 4.7998                 | 4.8488                 | 11               | (111) |
| 2           | 2.9732                 | 2.9448                 | 8                | 2.9750                 | 2.9704                 | 23               | 2.9700                 | 2.9693                 | 19               | (220) |
| 3           | 2.5200                 | 2.5284                 | 100              | 2.5370                 | 2.5332                 | 100              | 2.5342                 | 2.5322                 | 100              | (311) |
| 4           | 2.4173                 | 2.4207                 | 5                | 2.4281                 | 2.4253                 | 6                | 2.4217                 | 2.4244                 | 9                | (222) |
| 5           | 2.0892                 | 2.0964                 | 6                | 2.1014                 | 2.1004                 | 17               | 2.1005                 | 2.0996                 | 16               | (400) |
| 6           | 1.7117                 | 1.7117                 | 5                | 1.7145                 | 1.7150                 | 8                | -                      | -                      | -                | (422) |
| 7           | 1.6115                 | 1.6138                 | 8                | 1.6166                 | 1.6169                 | 20               | 1.6157                 | 1.6163                 | 16               | (511) |
| 8           | 1.4808                 | 1.4824                 | 10               | 1.4852                 | 1.4852                 | 27               | 1.4848                 | 1.4846                 | 23               | (440) |
| 9           | 1.3279                 | 1.3259                 | 2                | 1.3288                 | 1.3284                 | 3                | 1.3282                 | 1.3279                 | 4                | (620) |
| 10          | 1.2788                 | 1.2788                 | 4                | 1.2809                 | 1.2812                 | 9                | 1.2805                 | 1.2807                 | 12               | (533) |
| 11          | 1.2610                 | 1.2642                 | 3                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (622) |
| 12          | 1.2103                 | 1.2103                 | 2                | 1.2128                 | 1.2127                 | 2                | -                      | -                      | -                | (444) |
| 13          | 1.1209                 | 1.1206                 | 2                | 1.1226                 | 1.1227                 | 2                | -                      | -                      | -                | (642) |
| 14          | 1.0924                 | 1.0917                 | 4                | 1.0934                 | 1.0938                 | 6                | 1.0932                 | 1.0934                 | 5                | (731) |
| 15          | 1.0452                 | 1.0482                 | 2                | 1.0505                 | 1.0502                 | 3                | -                      | -                      | -                | (800) |
| 16          | -                      | -                      | -                | 0.9699                 | 0.9701                 | 5                | 0.9698                 | 0.9698                 | 5                | (751) |
| 17          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 0.9359                 | 0.9390                 | 3                | (840) |
|             | a = 8.386(4) Å         |                        |                  | a = 8.402(1) Å         |                        |                  | a = 8.398(1) Å         |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 3; 5.

Table A.27. (continued)\*

| Crt.<br>no.    | Sample 1898            |                        |                  | Sample 2202            |                        |                  | Sample 2203            |                        |                  | (hkl) |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1              | 4.8324                 | 4.8439                 | 6                | -                      | -                      | -                | 4.8111                 | 4.8414                 | 12               | (111) |
| 2              | 2.9609                 | 2.9663                 | 17               | 2.9614                 | 2.9662                 | 34               | 2.9540                 | 2.9647                 | 22               | (220) |
| 3              | 2.5290                 | 2.5296                 | 100              | 2.5273                 | 2.5295                 | 100              | 2.5208                 | 2.5284                 | 100              | (311) |
| 4              | 2.4269                 | 2.4219                 | 9                | 2.4242                 | 2.4219                 | 11               | 2.4213                 | 2.4207                 | 17               | (222) |
| 5              | 2.0958                 | 2.0975                 | 18               | 2.0961                 | 2.0974                 | 18               | 2.0930                 | 2.0964                 | 25               | (400) |
| 6              | 1.7135                 | 1.7126                 | 8                | 1.7119                 | 1.7125                 | 12               | 1.7101                 | 1.7117                 | 12               | (422) |
| 7              | 1.6136                 | 1.6146                 | 19               | 1.6150                 | 1.6146                 | 24               | 1.6128                 | 1.6138                 | 35               | (511) |
| 8              | 1.4830                 | 1.4831                 | 25               | 1.4835                 | 1.4831                 | 43               | 1.4818                 | 1.4824                 | 33               | (440) |
| 9              | 1.3274                 | 1.3266                 | 7                | 1.3275                 | 1.3265                 | 7                | 1.3260                 | 1.3259                 | 8                | (620) |
| 10             | -                      | -                      | -                | 1.2784                 | 1.2794                 | 13               | 1.2778                 | 1.2788                 | 12               | (533) |
| 11             | -                      | -                      | -                | 1.2654                 | 1.2648                 | 7                | -                      | -                      | -                | (622) |
| 12             | -                      | -                      | -                | 1.2105                 | 1.2155                 | 6                | 1.2086                 | 1.2104                 | 6                | (444) |
| 13             | -                      | -                      | -                | 1.1209                 | 1.1211                 | 7                | 1.1205                 | 1.1205                 | 6                | (642) |
| 14             | -                      | -                      | -                | 1.0927                 | 1.0922                 | 11               | 1.0923                 | 1.0917                 | 10               | (731) |
| 15             | 0.9687                 | 0.9688                 | 5                | -                      | -                      | -                | 0.9674                 | 1.9683                 | 6                | (751) |
| 16             | 0.9361                 | 0.9380                 | 4                | 0.9356                 | 0.9380                 | 6                | 0.9374                 | 1.9375                 | 6                | (840) |
| a = 8.390(2) Å |                        |                        | a = 8.390(2) Å   |                        |                        | a = 8.386(2) Å   |                        |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 5; 3.

### 3. Samples from Ocna de Fier

| Crt.<br>no.    | Sample 1168            |                        |                  | Sample 1867            |                        |                  | Sample 1872            |                        |                  | (hkl) |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1              | 4.8678                 | 4.8495                 | 7                | 4.8478                 | 4.8431                 | 2                | 4.8516                 | 4.8461                 | 4                | (111) |
| 2              | 2.9753                 | 2.9697                 | 22               | 2.9544                 | 2.9658                 | 11               | 2.9662                 | 2.9676                 | 13               | (220) |
| 3              | 2.5359                 | 2.5326                 | 100              | 2.5286                 | 2.5292                 | 100              | 2.5293                 | 2.5308                 | 100              | (311) |
| 4              | 2.4289                 | 2.4274                 | 6                | 2.4207                 | 2.4215                 | 3                | 2.4271                 | 2.4231                 | 10               | (222) |
| 5              | 2.1008                 | 2.0999                 | 15               | 2.0900                 | 2.0971                 | 8                | 2.0972                 | 2.0984                 | 16               | (400) |
| 6              | 1.7115                 | 1.7146                 | 9                | 1.7123                 | 1.7123                 | 7                | -                      | -                      | -                | (422) |
| 7              | 1.6165                 | 1.6165                 | 17               | 1.6107                 | 1.6144                 | 8                | 1.6157                 | 1.6154                 | 23               | (511) |
| 8              | 1.4845                 | 1.4848                 | 23               | 1.4823                 | 1.4829                 | 9                | 1.4839                 | 1.4838                 | 20               | (440) |
| 9              | 1.3277                 | 1.3281                 | 4                | 1.3291                 | 1.3263                 | 3                | 1.3274                 | 1.3271                 | 5                | (620) |
| 10             | 1.2819                 | 1.2809                 | 9                | 1.2777                 | 1.2792                 | 9                | 1.2801                 | 1.2800                 | 10               | (533) |
| 11             | 1.2664                 | 1.2663                 | 3                | -                      | -                      | -                | 1.2654                 | 1.2654                 | 6                | (622) |
| 12             | 1.0931                 | 1.0935                 | 6                | 1.0914                 | 1.0921                 | 6                | 1.0927                 | 1.0928                 | 8                | (731) |
| 13             | 1.0499                 | 1.0499                 | 3                | 1.0457                 | 1.0486                 | 2                | 1.0450                 | 1.0492                 | 8                | (800) |
| 14             | 0.9670                 | 0.9699                 | 3                | 0.9650                 | 0.9686                 | 3                | 0.9693                 | 0.9692                 | 11               | (751) |
| 15             | -                      | -                      | -                | 0.8948                 | 0.8942                 | 3                | -                      | -                      | -                | (664) |
| a = 8.400(2) Å |                        |                        | a = 8.388(4) Å   |                        |                        | a = 8.394(1) Å   |                        |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 3; 4.

**Table A.28. X-ray powder diffraction data for selected samples of brucite found in association with magnesian borates \***

| Crt. no.       | Sample 2202 MB         |                        |                  | Sample 2194 CI         |                        |                  | Sample 2222 CI         |                        |                  | (hkl) |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1              | 4.7376                 | 4.7630                 | 90               | 4.7637                 | 4.7652                 | 72               | 4.7577                 | 4.7542                 | 63               | (001) |
| 2              | 2.3596                 | 2.3620                 | 100              | 2.3642                 | 2.3635                 | 100              | 2.3613                 | 2.3645                 | 100              | (101) |
| 3              | 1.7909                 | 1.7918                 | 57               | 1.7936                 | 1.7927                 | 45               | 1.7909                 | 1.7915                 | 45               | (102) |
| 4              | 1.5693                 | 1.5704                 | 24               | 1.5712                 | 1.5715                 | 33               | 1.5723                 | 1.5736                 | 27               | (110) |
| 5              | 1.4916                 | 1.4914                 | 15               | 1.4952                 | 1.4924                 | 32               | 1.4944                 | 1.4939                 | 20               | (111) |
| 6              | 1.3708                 | 1.3712                 | 9                | 1.3706                 | 1.3719                 | 18               | 1.3657                 | 1.3699                 | 10               | (103) |
| 7              | 1.3086                 | 1.3077                 | 15               | 1.3073                 | 1.3086                 | 13               | 1.3106                 | 1.3100                 | 11               | (201) |
| 8              | 1.1910                 | 1.1908                 | 8                | 1.1917                 | 1.1913                 | 9                | 1.1839                 | 1.1885                 | 8                | (004) |
| 9              | 1.1051                 | 1.1165*                | 5                | 1.1206                 | 1.1171*                | 7                | 1.1121                 | 1.1166*                | 5                | (113) |
| 10             | 1.0910                 | 1.0908                 | 8                | 1.0916                 | 1.0914                 | 9                | 1.0854                 | 1.0895                 | 7                | (104) |
| a = 3.141(1) Å |                        |                        | a = 3.143(2) Å   |                        |                        | a = 3.147(9) Å   |                        |                        |                  |       |
| c = 4.763(2) Å |                        |                        | c = 4.765(3) Å   |                        |                        | c = 4.754(6) Å   |                        |                        |                  |       |

| Crt. no.       | Sample 1466 CI         |                        |                  | Sample 2198 CI         |                        |                  | Sample 2223 CI         |                        |                  | (hkl) |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1              | 4.7203                 | 4.7692                 | 65               | 4.6893                 | 4.6858                 | 68               | 4.7679                 | 4.7696                 | 70               | (001) |
| 2              | 2.6544                 | 2.7194*                | 88               | 2.7286                 | 2.7301                 | 80               | 2.6539                 | 2.7214*                | 72               | (100) |
| 3              | 2.3549                 | 2.3624                 | 100              | 2.3583                 | 2.3589                 | 100              | 2.3556                 | 2.3637                 | 100              | (101) |
| 4              | 1.7966                 | 1.7929                 | 32               | 1.7785                 | 1.7779                 | 33               | 1.7894                 | 1.7936                 | 45               | (102) |
| 5              | 1.5674                 | 1.5701                 | 36               | 1.5762                 | 1.5762                 | 39               | 1.5692                 | 1.5712                 | 33               | (110) |
| 6              | 1.4898                 | 1.4913                 | 31               | 1.4943                 | 1.4940                 | 23               | 1.4928                 | 1.4923                 | 26               | (111) |
| 7              | 1.3700                 | 1.3724                 | 18               | 1.3570                 | 1.3557                 | 19               | 1.3699                 | 1.3728                 | 11               | (103) |
| 8              | 1.3593                 | 1.3597                 | 15               | 1.3638                 | 1.3650                 | 16               | 1.3599                 | 1.3607                 | 10               | (200) |
| 9              | 1.3076                 | 1.3076                 | 14               | 1.3118                 | 1.3106                 | 14               | 1.3115                 | 1.3085                 | 12               | (201) |
| 10             | 1.1920                 | 1.1923                 | 9                | -                      | -                      | -                | 1.1929                 | 1.1924                 | 6                | (004) |
| 11             | 1.1829                 | 1.1812                 | 12               | -                      | -                      | -                | 1.1794                 | 1.1819*                | 11               | (202) |
| 12             | 1.1183                 | 1.1171                 | 7                | -                      | -                      | -                | 1.1175                 | 1.1175                 | 12               | (113) |
| 13             | 1.0921                 | 1.0919                 | 11               | -                      | -                      | -                | 1.0927                 | 1.0922                 | 5                | (104) |
| a = 3.140(3) Å |                        |                        | a = 3.152(2) Å   |                        |                        | a = 3.142(3) Å   |                        |                        |                  |       |
| c = 4.769(9) Å |                        |                        | c = 4.686(9) Å   |                        |                        | c = 4.770(6) Å   |                        |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Each result represents the product of three refining cycles. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

**Table A.29. X-ray powder diffraction data for selected samples of goethite pseudomorph on ludwigite \***

| Crt. no.                       | Sample 1415 OF         |                        |                  | Sample 1799 OF                 |                        |                  | (hkl) |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------|--------------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                                | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å)         | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1                              | 4.9665                 | 4.9644                 | 18               | 4.9581                         | 4.9799                 | 17               | (020) |
| 2                              | 4.1522                 | 4.1767                 | 100              | 4.1596                         | 4.1755                 | 100              | (110) |
| 3                              | 3.3677                 | 3.3757                 | 13               | 3.3737                         | 3.3787                 | 14               | (120) |
| 4                              | 2.6885                 | 2.6873                 | 45               | 2.6915                         | 2.6919                 | 34               | (130) |
| 5                              | 2.5774                 | 2.5786                 | 18               | 2.5871                         | 2.5831                 | 24               | (021) |
| 6                              | 2.5199                 | 2.5238                 | 14               | -                              | -                      | -                | (101) |
| 7                              | 2.4440                 | 2.4460                 | 50               | 2.4458                         | 2.4478                 | 45               | (111) |
| 8                              | 2.3052                 | 2.3019                 | 16               | 2.3054                         | 2.2996                 | 12               | (200) |
| 9                              | 2.2494                 | 2.2498                 | 32               | 2.2461                         | 2.2522                 | 16               | (121) |
| 10                             | -                      | -                      | -                | 2.1947                         | 2.1896                 | 27               | (140) |
| 11                             | 2.0896                 | 2.0883                 | 5                | 2.0820                         | 2.0877                 | 15               | (220) |
| 12                             | 2.0053                 | 2.0069                 | 11               | 2.0146                         | 2.0099                 | 10               | (131) |
| 13                             | 1.9165                 | 1.9170                 | 4                | 1.9201                         | 1.9215                 | 6                | (041) |
| 14                             | -                      | -                      | -                | 1.7967                         | 1.7997                 | 12               | (211) |
| 15                             | 1.7655                 | 1.7697                 | 5                | -                              | -                      | -                | (141) |
| 16                             | 1.7144                 | 1.7172                 | 28               | 1.7171                         | 1.7176                 | 24               | (221) |
| 17                             | 1.6915                 | 1.6878                 | 4                | 1.6926                         | 1.6893                 | 12               | (240) |
| 18                             | 1.6556                 | 1.6548                 | 4                | 1.6569                         | 1.6600                 | 4                | (060) |
| 19                             | 1.6026                 | 1.6016                 | 4                | 1.6032                         | 1.6026                 | 16               | (231) |
| 20                             | 1.5607                 | 1.5606                 | 14               | 1.5673                         | 1.5639                 | 16               | (151) |
| 21                             | -                      | -                      | -                | 1.5588                         | 1.5614                 | 6                | (160) |
| 22                             | 1.5098                 | 1.5088                 | 8                | 1.5089                         | 1.5107                 | 12               | (002) |
| 23                             | 1.4697                 | 1.4662                 | 6                | 1.4623                         | 1.4652                 | 10               | (320) |
| 24                             | -                      | -                      | -                | 1.4532                         | 1.4548                 | 8                | (061) |
| 25                             | -                      | -                      | -                | 1.4223                         | 1.4206                 | 9                | (112) |
| 26                             | 1.3909                 | 1.3922                 | 2                | 1.3916                         | 1.3918                 | 8                | (330) |
| 27                             | 1.3693                 | 1.3679                 | 6                | 1.3671                         | 1.3671                 | 8                | (301) |
| 28                             | 1.3543                 | 1.3553                 | 3                | 1.3613                         | 1.3593                 | 8                | (170) |
| 29                             | 1.3436                 | 1.3436                 | 2                | 1.3485                         | 1.3459                 | 7                | (260) |
| 30                             | 1.3112                 | 1.3156                 | 3                | 1.3158                         | 1.3174                 | 9                | (132) |
| 31                             | -                      | -                      | -                | 1.2932                         | 1.2916                 | 6                | (042) |
| 32                             | 1.2620                 | 1.2641                 | 2                | 1.2658                         | 1.2641                 | 7                | (331) |
| 33                             | 1.1985                 | 1.1980                 | 2                | -                              | -                      | -                | (341) |
| 34                             | 1.1487                 | 1.1478                 | 3                | 1.1498                         | 1.1511                 | 5                | (081) |
| 35                             | 1.1424                 | 1.1433                 | 3                | 1.1421                         | 1.1422                 | 6                | (410) |
| a = 4.603(2) Å                 |                        |                        |                  | a = 4.599(3) Å                 |                        |                  |       |
| b = 9.929(8) Å                 |                        |                        |                  | b = 9.960(6) Å                 |                        |                  |       |
| c = 3.018(3) Å                 |                        |                        |                  | c = 3.021(2) Å                 |                        |                  |       |
| V = 137.939(15) Å <sup>3</sup> |                        |                        |                  | V = 138.398(12) Å <sup>3</sup> |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 6; 5.

**Table A.30. X-ray powder diffraction data for selected samples of forsterite found in association with magnesian borates \***

| Crt.<br>no.     | Sample 2218 OF         |                        |                  | Sample 2219 OF         |                        |                  | Sample 1431 CI         |                        |                  | (hkl) |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|
|                 | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |
| 1               | 5.0281                 | 5.0970                 | 32               | 5.1021                 | 5.1026                 | 19               | 5.0785                 | 5.0992                 | 25               | (020) |
| 2               | -                      | -                      | -                | 3.8817                 | 3.8824                 | 60               | 3.8704                 | 3.8814                 | 45               | (120) |
| 3               | 3.7196                 | 3.7199                 | 29               | 3.7191                 | 3.7222                 | 30               | 3.7209                 | 3.7206                 | 45               | (101) |
| 4               | 3.4803                 | 3.4755                 | 19               | 3.4861                 | 3.4784                 | 30               | 3.4690                 | 3.4757                 | 32               | (021) |
| 5               | 2.9839                 | 2.9896                 | 25               | 2.9902                 | 2.9915                 | 21               | 2.9858                 | 2.9924                 | 25               | (200) |
| 6               | 2.7636                 | 2.7639                 | 60               | 2.7665                 | 2.7665                 | 95               | 2.7660                 | 2.7645                 | 60               | (031) |
| 7               | 2.5074                 | 2.5088                 | 100              | 2.5111                 | 2.5111                 | 100              | 2.5076                 | 2.5097                 | 80               | (131) |
| 8               | 2.4536                 | 2.4558                 | 90               | 2.4571                 | 2.4575                 | 95               | 2.4522                 | 2.4573                 | 70               | (211) |
| 9               | 2.3417                 | 2.3444                 | 28               | 2.3458                 | 2.3468                 | 20               | 2.3423                 | 2.3457                 | 18               | (140) |
| 10              | 2.3119                 | 2.3137                 | 15               | 2.3135                 | 2.3152                 | 30               | 2.3108                 | 2.3132                 | 26               | (012) |
| 11              | 2.2644                 | 2.2664                 | 24               | 2.2676                 | 2.2681                 | 55               | 2.2650                 | 2.2677                 | 50               | (221) |
| 12              | 2.2434                 | 2.2458                 | 20               | 2.2479                 | 2.2481                 | 45               | 2.2473                 | 2.2465                 | 45               | (041) |
| 13              | 2.1572                 | 2.1578                 | 17               | 2.1576                 | 2.1592                 | 35               | 2.1567                 | 2.1576                 | 50               | (112) |
| 14              | 1.9412                 | 1.9394                 | 8                | -                      | -                      | -                | 1.9448                 | 1.9407                 | 11               | (240) |
| 15              | 1.8745                 | 1.8736                 | 20               | 1.8740                 | 1.8755                 | 11               | -                      | -                      | -                | (051) |
| 16              | 1.7858                 | 1.7879                 | 8                | 1.7896                 | 1.7897                 | 12               | -                      | -                      | -                | (151) |
| 17              | 1.7471                 | 1.7472                 | 95               | 1.7476                 | 1.7484                 | 90               | 1.7496                 | 1.7476                 | 100              | (222) |
| 18              | 1.7388                 | 1.7377                 | 50               | 1.7380                 | 1.7392                 | 35               | 1.7369                 | 1.7379                 | 55               | (042) |
| 19              | 1.6689                 | 1.6687                 | 25               | 1.6703                 | 1.6701                 | 21               | 1.6693                 | 1.6689                 | 20               | (142) |
| 20              | 1.6343                 | 1.6343                 | 50               | 1.6348                 | 1.6360                 | 20               | 1.6345                 | 1.6351                 | 32               | (160) |
| 21              | 1.6167                 | 1.6166                 | 35               | 1.6173                 | 1.6178                 |                  | 1.6181                 | 1.6177                 | 35               | (331) |
| 22              | 1.6000                 | 1.5998                 | 12               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (061) |
| 23              | 1.5886                 | 1.5876                 | 11               | 1.5905                 | 1.5890                 | 7                | 1.5904                 | 1.5884                 | 11               | (251) |
| 24              | 1.5707                 | 1.5700                 | 11               | 1.5713                 | 1.5712                 | 11               | 1.5729                 | 1.5711                 | 23               | (340) |
| 25              | 1.5136                 | 1.5140                 | 15               | 1.5141                 | 1.5150                 | 21               | 1.5120                 | 1.5138                 | 19               | (113) |
| 26              | 1.4947                 | 1.4948                 | 50               | 1.4962                 | 1.4957                 | 25               | 1.4957                 | 1.4962                 | 28               | (400) |
| 27              | 1.4778                 | 1.4771                 | 35               | 1.4786                 | 1.4786                 | 35               | 1.4789                 | 1.4780                 | 45               | (260) |
| 28              | 1.4364                 | 1.4355                 | 14               | 1.4371                 | 1.4365                 | 6                | -                      | -                      | -                | (033) |
| 29              | 1.3947                 | 1.3959                 | 23               | 1.3965                 | 1.3968                 | 23               | 1.3936                 | 1.3957                 | 35               | (133) |
| 30              | 1.3866                 | 1.3865                 | 10               | 1.3869                 | 1.3874                 | 19               | 1.3870                 | 1.3865                 | 17               | (213) |
| 31              | 1.3497                 | 1.3496                 | 37               | 1.3499                 | 1.3505                 | 24               | 1.3491                 | 1.3496                 | 20               | (223) |
| 32              | 1.3146                 | 1.3148                 | 20               | 1.3160                 | 1.3158                 | 15               | -                      | -                      | -                | (431) |
| 33              | 1.2932                 | 1.2930                 | 7                | 1.2946                 | 1.2941                 | 10               | 1.2939                 | 1.2938                 | 12               | (360) |
| 34              | 1.2448                 | 1.2444                 | 10               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (441) |
| 35              | -                      | -                      | -                | 1.2319                 | 1.2317                 | 6                | 1.2324                 | 1.2311                 | 7                | (313) |
| 36              | 1.2274                 | 1.2267                 | 8                | -                      | -                      | -                | 1.2268                 | 1.2269                 | 8                | (243) |
| 37              | 1.2220                 | 1.2221                 | 7                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (352) |
| 38              | 1.2155                 | 1.2156                 | 5                | 1.2165                 | 1.2168                 | 5                | -                      | -                      | -                | (172) |
| a = 5.979(1) Å  |                        |                        | a = 5.983(1) Å   |                        |                        | a = 5.985(3) Å   |                        |                        |                  |       |
| b = 10.194(2) Å |                        |                        | b = 10.205(2) Å  |                        |                        | b = 10.199(4) Å  |                        |                        |                  |       |
| c = 4.751(1) Å  |                        |                        | c = 4.754(1) Å   |                        |                        | c = 4.750(2) Å   |                        |                        |                  |       |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 5; 6; 3.

**Table A.31. X-ray powder diffraction data for selected samples of clinochrysotile found in association with magnesian borates (samples from Pietroasa and Baita Bihor) \***

| Crt.<br>no.   | Sample 1797 BB         |                        |                  | Sample 1886 BB         |                        |                  | Sample 1877 P          |                        |                  | (hkl)     |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-----------|
|               | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |           |
| 1             | 7.0961                 | 7.1316                 | 100              | 7.0938                 | 7.1225                 | 100              | 7.1229                 | 7.1484                 | 100              | (002)     |
| 2             | 4.2646                 | 4.2403                 | 67               | -                      | -                      | -                | 4.2654                 | 4.2411                 | 37               | (111)     |
| 3             | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 4.0833                 | 4.0680                 | 39               | (-112)    |
| 4             | 3.8728                 | 3.8685                 | 65               | 3.8660                 | 3.8888                 | 65               | -                      | -                      | -                | (022)     |
| 5             | 3.5545                 | 3.5658                 | 87               | 3.5542                 | 3.5612                 | 90               | 3.5683                 | 3.5742                 | 85               | (004)     |
| 6             | 3.1306                 | 3.1401                 | 35               | -                      | -                      | -                | 3.1238                 | 3.1419                 | 42               | (113)     |
| 7             | 2.9902                 | 2.9727                 | 37               | 2.9863                 | 2.9720                 | 54               | 2.9762                 | 2.9805                 | 32               | (-114)    |
| 8             | 2.6675                 | 2.6816                 | 69               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (114)     |
| 9             | -                      | -                      | -                | 2.6642                 | 2.6514                 | 85               | 2.6621                 | 2.6482                 | 47               | (200)     |
| 10            | 2.5987                 | 2.5871                 | 59               | 2.5978                 | 2.5892                 | 59               | 2.5947                 | 2.5903                 | 29               | (-202)    |
| 11            | 2.4330                 | 2.4250                 | 64               | 2.4304                 | 2.4281                 | 50               | 2.4311                 | 2.4296                 | 41               | (025)     |
| 12            | 2.3813                 | 2.3817                 | 35               | 2.3835                 | 2.3922                 | 48               | 2.3824                 | 2.3851                 | 30               | (-133)    |
| 13            | 1.9987                 | 2.0061                 | 46               | 2.0177                 | 2.0113                 | 50               | 2.0097                 | 2.0101                 | 29               | (-135)    |
| 14            | 1.7305                 | 1.7333                 | 36               | 1.7312                 | 1.7364                 | 50               | 1.7304                 | 1.7339                 | 23               | (310)     |
| 15            | 1.6724                 | 1.6757                 | 30               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-243)    |
| 16            | -                      | -                      | -                | 1.6725                 | 1.6711                 | 32               | 1.6717                 | 1.6711                 | 19               | (206)     |
| 17            | 1.6356                 | 1.6381                 | 42               | 1.6437                 | 1.6393                 | 34               | -                      | -                      | -                | (-314)    |
| 18            | 1.5421                 | 1.5393                 | 23               | 1.5473                 | 1.5480                 | 33               | 1.5408                 | 1.5405                 | 20               | (154)     |
| 19            | -                      | -                      | -                | 1.5145                 | 1.5120                 | 54               | 1.5025                 | 1.5018                 | 19               | (062)     |
| 20            | 1.4255                 | 1.4263                 | 33               | 1.4246                 | 1.4245                 | 32               | 1.4304                 | 1.4297                 | 17               | (0.0.10)  |
| 21            | 1.4124                 | 1.4121                 | 32               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-335)    |
| 22            | 1.4029                 | 1.4015                 | 35               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (208)     |
| 23            | 1.3331                 | 1.3309                 | 34               | 1.3331                 | 1.3326                 | 32               | 1.3325                 | 1.3319                 | 16               | (-402)    |
| 24            | 1.3223                 | 1.3251                 | 28               | 1.3227                 | 1.3233                 | 24               | -                      | -                      | -                | (-2.0.10) |
| 25            | -                      | -                      | -                | 1.3070                 | 1.3073                 | 27               | -                      | -                      | -                | (-263)    |
| 26            | 1.2945                 | 1.2936                 | 21               | 1.2924                 | 1.2946                 | 32               | 1.2939                 | 1.2952                 | 17               | (-404)    |
| 27            | -                      | -                      | -                | 1.2924                 | 1.2923                 | 23               | 1.2939                 | 1.2936                 | 17               | (-337)    |
| 28            | 1.2706                 | 1.2701                 | 16               | -                      | -                      | -                | 1.2730                 | 1.2716                 | 14               | (-264)    |
| a = 5.3346 Å  |                        |                        | a = 5.3419 Å     |                        |                        | a = 5.3377 Å     |                        |                        |                  |           |
| b = 9.2098 Å  |                        |                        | b = 9.2835 Å     |                        |                        | b = 9.2165 Å     |                        |                        |                  |           |
| c = 14.3711 Å |                        |                        | c = 14.3502 Å    |                        |                        | c = 14.4085 Å    |                        |                        |                  |           |
| β = 96.93 °   |                        |                        | β = 96.94 °      |                        |                        | β = 97.14 °      |                        |                        |                  |           |

\* Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 5; 4; 5.

**Table A.32. X-ray powder diffraction data for selected samples of clinochrysotile found in association with magnesian borates (samples from Masca-Baisoara and Ocna de Fier) \***

| Crt.<br>no.   | Sample 1415 OF         |                        |                  | Sample 1418 OF         |                        |                  | Sample 1832 MB         |                        |                  | (hkl)     |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-----------|
|               | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |           |
| 1             | 7.0976                 | 7.1132                 | 100              | 7.1501                 | 7.1347                 | 100              | 7.0757                 | 7.1136                 | 100              | (002)     |
| 2             | 4.5711                 | 4.5936                 | 35               | -                      | -                      | -                | 4.5641                 | 4.5918                 | 45               | (110)     |
| 3             | -                      | -                      | -                | 4.0338                 | 4.0597                 | 60               | -                      | -                      | -                | (-112)    |
| 4             | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 3.8738                 | 3.8629                 | 50               | (022)     |
| 5             | 3.5645                 | 3.5566                 | 90               | 3.5749                 | 3.5674                 | 99               | 3.5559                 | 3.5568                 | 91               | (004)     |
| 6             | 3.1411                 | 3.1425                 | 28               | 3.1470                 | 3.1481                 | 69               | -                      | -                      | -                | (113)     |
| 7             | 2.6923                 | 2.6823                 | 31               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (114)     |
| 8             | 2.6512                 | 2.6496                 | 25               | 2.6423                 | 2.6516                 | 52               | 2.6488                 | 2.6495                 | 27               | (200)     |
| 9             | 2.5812                 | 2.5849                 | 25               | -                      | -                      | -                | 2.5768                 | 2.5876                 | 32               | (-202)    |
| 10            | 2.3782                 | 2.3789                 | 20               | 2.3851                 | 2.3834                 | 43               | 2.3799                 | 2.3786                 | 31               | (-133)    |
| 11            | 2.3782                 | 2.3711                 | 20               | -                      | -                      | -                | 2.3799                 | 2.3786                 | 31               | (006)     |
| 12            | 2.2581                 | 2.2616                 | 15               | -                      | -                      | -                | 2.2548                 | 2.2585                 | 29               | (133)     |
| 13            | 2.0009                 | 2.0021                 | 25               | 2.0101                 | 2.0067                 | 35               | 2.0043                 | 2.0025                 | 38               | (-135)    |
| 14            | 1.8892                 | 1.8870                 | 12               | -                      | -                      | -                | 1.8845                 | 1.8847                 | 25               | (135)     |
| 15            | -                      | -                      | -                | 1.7484                 | 1.7450                 | 34               | -                      | -                      | -                | (-226)    |
| 16            | -                      | -                      | -                | 1.7342                 | 1.7361                 | 35               | 1.7331                 | 1.7346                 | 21               | (310)     |
| 17            | -                      | -                      | -                | 1.6727                 | 1.6772                 | 33               | -                      | -                      | -                | (-243)    |
| 18            | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.6426                 | 1.6378                 | 20               | (-314)    |
| 19            | 1.5727                 | 1.5714                 | 25               | 1.5738                 | 1.5730                 | 36               | 1.5701                 | 1.5699                 | 32               | (313)     |
| 20            | 1.5374                 | 1.5399                 | 38               | 1.5393                 | 1.5426                 | 51               | 1.5356                 | 1.5378                 | 35               | (154)     |
| 21            | 1.5021                 | 1.5010                 | 15               | 1.5048                 | 1.5035                 | 34               | 1.4996                 | 1.4990                 | 24               | (062)     |
| 22            | 1.4206                 | 1.4226                 | 11               | 1.4254                 | 1.4269                 | 29               | 1.4196                 | 1.4227                 | 20               | (0.0.10)  |
| 23            | 1.4032                 | 1.4099                 | 10               | 1.4132                 | 1.4121                 | 29               | -                      | -                      | -                | (-335)    |
| 24            | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.3998                 | 1.4001                 | 28               | (208)     |
| 25            | -                      | -                      | -                | 1.3318                 | 1.3321                 | 29               | 1.3316                 | 1.3317                 | 18               | (-402)    |
| 26            | 1.3202                 | 1.3201                 | 15               | 1.3228                 | 1.3238                 | 27               | 1.3196                 | 1.3220                 | 21               | (-2.0.10) |
| 27            | 1.3009                 | 1.2995                 | 14               | 1.3022                 | 1.3015                 | 27               | 1.2988                 | 1.2987                 | 20               | (-263)    |
| 28            | -                      | -                      | -                | 1.2943                 | 1.2938                 | 29               | 1.2925                 | 1.2938                 | 21               | (-404)    |
| 29            | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.2905                 | 1.2895                 | 19               | (-337)    |
| 30            | 1.2678                 | 1.2695                 | 13               | 1.2720                 | 1.2716                 | 26               | 1.2773                 | 1.2689                 | 19               | (-264)    |
| a = 5.3366 Å  |                        |                        | a = 5.3408 Å     |                        |                        | a = 5.3383 Å     |                        |                        |                  |           |
| b = 9.2132 Å  |                        |                        | b = 9.2284 Å     |                        |                        | b = 9.2003 Å     |                        |                        |                  |           |
| c = 14.3268 Å |                        |                        | c = 14.3708 Å    |                        |                        | c = 14.3330 Å    |                        |                        |                  |           |
| β = 96.79 °   |                        |                        | β = 96.81 °      |                        |                        | β = 96.96 °      |                        |                        |                  |           |

\* Monochromatized (1415) or Ni-filtered (1418, 1832) Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 3; 4; 4.

**Table A.33. X-ray powder diffraction data for selected samples of lizardite found in association with magnesian borates (samples from Masca-Baisoara and Cacova Ierii) \***

| Crt.<br>no. | Sample 1431 CI         |                        |                  | Sample 1826 MB         |                        |                  | Sample 1836 MB         |                        |                  | (hkl) |                |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------|----------------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |       |                |
| 1           | 7.2370                 | 7.2975                 | 90               | 7.3021                 | 7.3105                 | 85               | 7.2040                 | 7.3217                 | 100              | (001) |                |
| 2           | 4.5715                 | 4.6111                 | 45               | 4.6421                 | 4.6075                 | 90               | 4.5808                 | 4.6078                 | 51               | (100) |                |
| 3           | 3.8704                 | 3.8981                 | 85               | 3.8921                 | 3.8979                 | 40               | 3.8911                 | 3.8998                 | 50               | (101) |                |
| 4           | 3.6309                 | 3.6488                 | 100              | 3.6521                 | 3.6553                 | 100              | 3.6559                 | 3.6608                 | 85               | (002) |                |
| 5           | -                      | -                      | -                | 2.8525                 | 2.8636                 | 55               | 2.8665                 | 2.8663                 | 34               | (102) |                |
| 6           | -                      | -                      | -                | 2.6586                 | 2.6601                 | 50               | 2.6584                 | 2.6603                 | 60               | (110) |                |
| 7           | 2.5053                 | 2.5010                 | 35               | -                      | -                      | -                | 2.4937                 | 2.5004                 | 55               | (111) |                |
| 8           | 2.4323                 | 2.4325                 | 40               | 2.4334                 | 2.4368                 | 55               | -                      | -                      | -                | (003) |                |
| 9           | -                      | -                      | -                | 2.3114                 | 2.3037                 | 42               | -                      | -                      | -                | (200) |                |
| 10          | 2.1567                 | 2.1506                 | 33               | -                      | -                      | -                | 2.1490                 | 2.1521                 | 38               | (112) |                |
| 11          | -                      | -                      | -                | 1.8305                 | 1.8276                 | 37               | 1.8294                 | 1.8304                 | 25               | (004) |                |
| 12          | -                      | -                      | -                | 1.8010                 | 1.7969                 | 36               | 1.8038                 | 1.7984                 | 30               | (113) |                |
| 13          | 1.7469                 | 1.7428                 | 23               | 1.7457                 | 1.7416                 | 39               | -                      | -                      | -                | (210) |                |
| 14          | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.6909                 | 1.6943                 | 27               | (211) |                |
| 15          | -                      | -                      | -                | 1.5769                 | 1.5721                 | 38               | 1.5775                 | 1.5727                 | 25               | (212) |                |
| 16          | 1.5326                 | 1.5370                 | 40               | 1.5335                 | 1.5358                 | 37               | 1.5364                 | 1.5359                 | 34               | (300) |                |
| 17          | 1.5020                 | 1.5040                 | 45               | 1.5018                 | 1.5030                 | 38               | 1.5035                 | 1.5032                 | 33               | (301) |                |
| 18          | -                      | -                      | -                | 1.4607                 | 1.4621                 | 36               | 1.4679                 | 1.4643                 | 23               | (005) |                |
| 19          | 1.4195                 | 1.4165                 | 17               | 1.4147                 | 1.4159                 | 36               | -                      | -                      | -                | (302) |                |
| 20          | 1.3274                 | 1.3311*                | 19               | 1.3287                 | 1.3301                 | 35               | 1.3309                 | 1.3302                 | 23               | (220) |                |
| 21          | 1.3076                 | 1.3095                 | 23               | 1.3073                 | 1.3086                 | 36               | 1.3108                 | 1.3087                 | 24               | (221) |                |
| 22          | 1.2976                 | 1.2994                 | 21               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (303) |                |
| 23          | 1.2778                 | 1.2798                 | 24               | 1.2816                 | 1.2813                 | 35               | 1.2819                 | 1.2828                 | 23               | (115) |                |
| 24          | -                      | -                      | -                | 1.2509                 | 1.2499                 | 35               | 1.2504                 | 1.2502                 | 22               | (222) |                |
| 25          | -                      | -                      | -                | 1.2183                 | 1.2184                 | 35               | 1.2197                 | 1.2203                 | 20               | (006) |                |
| 26          | 1.1758                 | 1.1760                 | 16               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (106) |                |
| 27          | -                      | -                      | -                | 1.1655                 | 1.1675                 | 34               | -                      | -                      | -                | (223) |                |
| 28          | -                      | -                      | -                | 1.1082                 | 1.1078                 | 35               | -                      | -                      | -                | (116) |                |
| 29          | -                      | -                      | -                | 1.0772                 | 1.0771                 | 35               | 1.0790                 | 1.0784                 | 20               | (206) |                |
| 30          | -                      | -                      | -                | 0.9952                 | 0.9983*                | 36               | 0.9989                 | 0.9994                 | 19               | (216) |                |
| 31          | -                      | -                      | -                | 0.9669                 | 0.9694                 | 35               | 0.9691                 | 0.9696                 | 19               | (412) |                |
|             |                        |                        | a = 5.324(6) Å   |                        |                        |                  | a = 5.320(2) Å         |                        |                  |       | a = 5.321(2) Å |
|             |                        |                        | c = 7.298(11) Å  |                        |                        |                  | c = 7.311(4) Å         |                        |                  |       | c = 7.322(4) Å |

\* Monochromatized (1431, 1836) or Ni-filtered (1826) Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.54056$  Å. Number of refining cycles: 3; 6; 3. Asterisk in d<sub>calc.</sub> column refers to rejected reflections.

**Table A.34. X-ray powder diffraction data for selected samples of antigorite found in association with magnesian borates \***

| Crt.<br>no. | Sample 2202 MB         |                        |                  | Sample 2203 MB         |                        |                  | Sample 2210 P          |                        |                  | (hkl)     |                 |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|-----------|-----------------|
|             | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |           |                 |
| 1           | 7.2800                 | 7.2868                 | 100              | 7.2426                 | 7.2683                 | 100              | 7.2524                 | 7.2649                 | 70               | (001)     |                 |
| 2           | 4.6476                 | 4.6512                 | 2                | 4.6765                 | 4.6905                 | 2                | 4.6798                 | 4.6857                 | 42               | (810)     |                 |
| 3           | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 4.5798                 | 4.5682                 | 55               | (020)     |                 |
| 4           | 3.6368                 | 3.6347                 | 22               | 3.6298                 | 3.6298                 | 80               | -                      | -                      | -                | (1.0.-2)  |                 |
| 5           | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 3.5626                 | 3.5686                 | 100              | (202)     |                 |
| 6           | 2.8588                 | 2.8567                 | 3                | 2.8823                 | 2.8864                 | 3                | -                      | -                      | -                | (14.0.-1) |                 |
| 7           | 2.6654                 | 2.6671                 | 5                | 2.6613*                | 2.6694                 | 2                | 2.6766                 | 2.6789                 | 75               | (15.0.1)  |                 |
| 8           | 2.5734                 | 2.5731                 | 3                | 2.6034                 | 2.6024                 | 14               | 2.5760                 | 2.5794                 | 49               | (930)     |                 |
| 9           | 2.5410                 | 2.5443                 | 12               | 2.5711                 | 2.5702                 | 22               | 2.5760                 | 2.5763                 | 49               | (16.0.-1) |                 |
| 10          | 2.5410                 | 2.5424                 | 12               | 2.5711*                | 2.5597                 | 22               | 2.5760                 | 2.5686                 | 49               | (17.0.0)  |                 |
| 11          | -                      | -                      | -                | 2.5203                 | 2.5248                 | 50               | 2.5348                 | 2.5338                 | 75               | (16.0.1)  |                 |
| 12          | 2.4311                 | 2.4319                 | 9                | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (9.3.-1)  |                 |
| 13          | 2.4266                 | 2.4289                 | 10               | 2.4263                 | 2.4228                 | 24               | 2.4264                 | 2.4216                 | 80               | (003)     |                 |
| 14          | -                      | -                      | -                | 2.4163                 | 2.4175                 | 3                | 2.4264                 | 2.4259                 | 80               | (18.0.0)  |                 |
| 15          | 2.3996                 | 2.3903                 | 2                | 2.4013*                | 2.3940                 | 2                | 2.4006                 | 2.4027                 | 36               | (17.0.1)  |                 |
| 16          | 2.3996                 | 2.4005                 | 2                | 2.4013                 | 2.4063                 | 2                | 2.4006                 | 2.3986                 | 36               | (3.0.-3)  |                 |
| 17          | -                      | -                      | -                | 2.1450                 | 2.1496                 | 19               | -                      | -                      | -                | (16.0.2)  |                 |
| 18          | 2.1817                 | 2.1843                 | 6                | -                      | -                      | -                | 2.2057                 | 2.2089                 | 70               | (16.0.-2) |                 |
| 19          | 2.0960                 | 2.0985                 | 13               | 2.1350                 | 2.1307                 | 14               | 2.1213                 | 2.1227                 | 15               | (17.0.-2) |                 |
| 20          | 2.0096*                | 2.0167                 | 5                | -                      | -                      | -                | 2.0268                 | 2.0263                 | 29               | (11.3.-2) |                 |
| 21          | 1.8695                 | 1.8697                 | 9                | -                      | -                      | -                | 1.8861                 | 1.8853                 | 17               | (15.0.-3) |                 |
| 22          | 1.7389                 | 1.7444                 | 5                | 1.7379                 | 1.7362                 | 13               | 1.7358*                | 1.7402                 | 32               | (17.0.3)  |                 |
| 23          | 1.5693                 | 1.5626                 | 8                | 1.5621                 | 1.5664                 | 5                | 1.5620                 | 1.5634                 | 28               | (13.5.1)  |                 |
| 24          | 1.5693*                | 1.5504                 | 8                | -                      | -                      | -                | 1.5620                 | 1.5619                 | 28               | (24.3.0)  |                 |
| 25          | 1.5349                 | 1.5386                 | 7                | 1.5364                 | 1.5360                 | 28               | -                      | -                      | -                | (24.3.-1) |                 |
| 26          | 1.5202                 | 1.5201                 | 7                | -                      | -                      | -                | 1.5229                 | 1.5237                 | 23               | (15.0.4)  |                 |
| 27          | 1.4916                 | 1.4915                 | 5                | 1.5098                 | 1.5102                 | 15               | -                      | -                      | -                | (061)     |                 |
| 28          | 1.4916                 | 1.4905                 | 5                | 1.5010                 | 1.5011                 | 16               | -                      | -                      | -                | (17.0.-4) |                 |
| 29          | 1.4916                 | 1.4920                 | 5                | 1.5010                 | 1.5002                 | 16               | -                      | -                      | -                | (9.3.-4)  |                 |
| 30          | 1.4817                 | 1.4817                 | 8                | -                      | -                      | -                | 1.4750                 | 1.4757                 | 28               | (934)     |                 |
| 31          | 1.4539                 | 1.4554                 | 4                | 1.4537                 | 1.4531                 | 6                | 1.4528                 | 1.4522                 | 26               | (2.0.-5)  |                 |
| 32          | 1.4539                 | 1.4527                 | 4                | 1.4448                 | 1.4478                 | 5                | 1.4428                 | 1.4474                 | 8                | (205)     |                 |
|             |                        |                        | a = 43.225(5) Å  |                        |                        |                  | a = 43.531(6) Å        |                        |                  |           | a = 43.680(3) Å |
|             |                        |                        | b = 9.142(1) Å   |                        |                        |                  | b = 9.264(9) Å         |                        |                  |           | b = 9.137(9) Å  |
|             |                        |                        | c = 7.287(1) Å   |                        |                        |                  | c = 7.271(6) Å         |                        |                  |           | c = 7.267(4) Å  |
|             |                        |                        | β = 90.78(1)°    |                        |                        |                  | β = 91.56(7)°          |                        |                  |           | β = 91.45(5)°   |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 3; 5. Asterisk in d<sub>meas</sub> column refers to rejected reflections.

**Table A.35. X-ray powder diffraction data for selected samples of clinochlore found in association with magnesian borates \***

| Crt. no. | Sample 134 P           |                        |                  | Sample 1866 OF         |                        |                  | Sample 1797 BB         |                        |                  | (hkl)   |  |
|----------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------------|------------------|---------|--|
|          | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> | d <sub>meas.</sub> (Å) | d <sub>calc.</sub> (Å) | I/I <sub>0</sub> |         |  |
| 1        | 14.1137                | 14.2120                | 40               | 14.0091                | 14.2221                | 26               | 14.3445                | 14.2382                | 55               | (001)   |  |
| 2        | 7.0285                 | 7.1060                 | 100              | 7.0752                 | 7.1110                 | 85               | 7.1497                 | 7.1191                 | 80               | (002)   |  |
| 3        | 4.7015                 | 4.7373                 | 25               | 4.7407                 | 4.7406                 | 65               | 4.7549                 | 4.7461                 | 90               | (003)   |  |
| 4        | -                      | -                      | -                | 4.5686                 | 4.5998                 | 35               | -                      | -                      | -                | (020)   |  |
| 5        | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 3.8791                 | 3.8631                 | 60               | (022)   |  |
| 6        | 3.5428                 | 3.5530                 | 65               | 3.5574                 | 3.5555                 | 100              | 3.5609                 | 3.5596                 | 100              | (004)   |  |
| 7        | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 3.1377                 | 3.1343                 | 12               | (113)   |  |
| 8        | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.9756                 | 2.9619                 | 18               | (-114)  |  |
| 9        | 2.8451                 | 2.8424                 | 45               | 2.8459                 | 2.8444                 | 25               | 2.8483                 | 2.8476                 | 55               | (005)   |  |
| 10       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.8092                 | 2.8149                 | 45               | (024)   |  |
| 11       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.6736                 | 2.6773                 | 18               | (114)   |  |
| 12       | 2.5865                 | 2.5786                 | 33               | 2.5870                 | 2.5792                 | 45               | -                      | -                      | -                | (131)   |  |
| 13       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.5464                 | 2.5340                 | 35               | (-132)  |  |
| 14       | 2.5308                 | 2.5334                 | 60               | 2.5512                 | 2.5394                 | 80               | 2.5464                 | 2.5372                 | 35               | (201)   |  |
| 15       | 2.4318                 | 2.4367                 | 36               | 2.4245                 | 2.4358                 | 38               | -                      | -                      | -                | (132)   |  |
| 16       | 2.3743                 | 2.3768                 | 16               | 2.3756                 | 2.3807                 | 30               | 2.3870                 | 2.3801                 | 75               | (202)   |  |
| 17       | -                      | -                      | -                | 2.3756                 | 2.3773                 | 24               | -                      | -                      | -                | (-133)  |  |
| 18       | 2.0618                 | 2.0664                 | 30               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (134)   |  |
| 19       | -                      | -                      | -                | 2.0312                 | 2.0317                 | 55               | 2.0326                 | 2.0340                 | 14               | (007)   |  |
| 20       | 2.0209                 | 2.0182                 | 14               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (-224)  |  |
| 21       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 2.0027                 | 2.0061                 | 35               | (204)   |  |
| 22       | 1.9929                 | 1.9993                 | 28               | 1.9952                 | 2.0019                 | 21               | 2.0027                 | 2.0010                 | 15               | (-135)  |  |
| 23       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.8232                 | 1.8233                 | 13               | (-136)  |  |
| 24       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.8232                 | 1.8280                 | 13               | (205)   |  |
| 25       | 1.7359                 | 1.7324                 | 19               | -                      | -                      | 20               | 1.7332                 | 1.7325                 | 27               | (-240)  |  |
| 26       | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | 1.7209                 | 1.7172                 | 10               | (136)   |  |
| 27       | 1.6607                 | 1.6606                 | 30               | 1.6633                 | 1.6629                 | 19               | -                      | -                      | -                | (-137)  |  |
| 28       | 1.5682                 | 1.5673                 | 37               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (137)   |  |
| 29       | -                      | -                      | -                | 1.5359                 | 1.5346                 | 27               | -                      | -                      | -                | (-331)  |  |
| 30       | -                      | -                      | -                | 1.4956                 | 1.4988                 | 26               | 1.4981                 | 1.4987                 | 19               | (062)   |  |
| 31       | 1.4219                 | 1.4212                 | 55               | 1.4226                 | 1.4222                 | 24               | -                      | -                      | -                | (00.10) |  |
| 32       | -                      | -                      | -                | 1.4056                 | 1.4065                 | 26               | -                      | -                      | -                | (048)   |  |
| 33       | -                      | -                      | -                | 1.3981                 | 1.3972                 | 37               | -                      | -                      | -                | (208)   |  |
| 34       | 1.3444                 | 1.3455                 | 45               | 1.3507                 | 1.3500                 | 21               | -                      | -                      | -                | (-336)  |  |
| 35       | 1.2964                 | 1.2968                 | 9                | 1.2977                 | 1.2976                 | 22               | 1.2951                 | 1.2966                 | 12               | (-263)  |  |
| 36       | 1.2845                 | 1.2833                 | 22               | -                      | -                      | -                | 1.2840                 | 1.2855                 | 21               | (-337)  |  |
| 37       | -                      | -                      | -                | 1.2240                 | 1.2239                 | 22               | -                      | -                      | -                | (422)   |  |
| 38       | 1.1950                 | 1.1945                 | 28               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (248)   |  |
| 39       | 1.1848                 | 1.1843                 | 23               | -                      | -                      | -                | -                      | -                      | -                | (00.12) |  |
|          |                        |                        | a = 5.299(9) Å   |                        |                        | a = 5.318(4) Å   |                        |                        | a = 5.308(7) Å   |         |  |
|          |                        |                        | b = 9.208(23) Å  |                        |                        | b = 9.200(11) Å  |                        |                        | b = 9.198(9) Å   |         |  |
|          |                        |                        | c = 14.313(11) Å |                        |                        | c = 14.330(12) Å |                        |                        | c = 14.341(15) Å |         |  |
|          |                        |                        | β = 96.82(6)°    |                        |                        | β = 97.04(5)°    |                        |                        | β = 96.87(5)°    |         |  |

\* Monochromatized Cu K<sub>α</sub> radiation, λ = 1.54056 Å. Number of refining cycles: 4; 4; 3.

***ANNEX 2. SCANNING ELECTRON MICROSCOPE IMAGES  
OF MAGNESIAN BORATES AND ASSOCIATED MINERALS  
IN ROMANIAN OCCURRENCES***

**ANNEXE 2. IMAGES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A  
BALAYAGE DES BORATES MAGNESIENS ET DES MINERAUX  
ASSOCIES DES OCCURRENCES ROUMAINES**

*La beauté représente la manifestation des lois  
mystérieuses de la nature; en son absence,  
celles-ci resteraient cachées éternellement.*

Johann Wolfgang von Goethe.

**Plate 1****Planche 1**

**Figure 1.** *Scanning electron micrograph of some ovoid grains of kotoite coated by brucite. Sample 1397, Baita Bihor. Scale bar = 100  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 1.** Image au microscope électronique à balayage de quelques grains ovoïdaux de kotoïte enrobées de brucite. Echantillon 1397, Baita Bihor. Barre étalon = 100  $\mu\text{m}$ .

**Figure 2.** *Scanning electron micrograph of brucite-coated crystals of kotoite. A tuft of szaibelyite crystals can be observed on the right side of the photograph. Sample 1055, Baita Bihor. Scale bar = 100  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 2.** Image au microscope électronique à balayage montrant des cristaux de kotoïte enrobées par la brucite. Une touffe de cristaux de szaïbelyite peut être observée dans la partie droite de la photographie. Echantillon 1055, Baita Bihor. Barre étalon = 100  $\mu\text{m}$ .

**Figure 3.** *Scanning electron micrograph showing both coated and uncoated kotoite crystals. Sample 1055, Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 3.** Image au microscope électronique à balayage montrant des cristaux de kotoïte enveloppées ou non par la brucite. Echantillon 1055, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

**Figure 4.** *Scanning electron micrograph showing a group of kotoite grains on calcite with etching morphology. Sample 1396, Baita Bihor. Scale bar = 100  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 4.** Image au microscope électronique à balayage montrant un groupe de cristaux de kotoïte dans la calcite; leur morphologie résulte de l'attaque acide. Echantillon 1396, Baita Bihor. Barre étalon = 100  $\mu\text{m}$ .

**Figure 5.** *Scanning electron micrograph of a group of kotoite grains. It can be observed that small brucite lamellae form the coating. Sample 1937, Baita Bihor. Scale bar = 100  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 5.** Image au microscope électronique à balayage d'un groupe de cristaux de kotoïte. Des fines lamelles de brucite peuvent être observées dans la composition de l'enveloppe. Echantillon 1937, Baita Bihor. Barre étalon = 100  $\mu\text{m}$ .

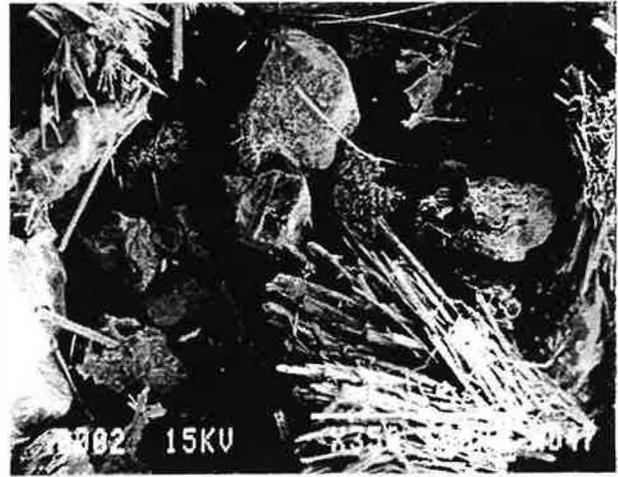
**Figure 6.** *Scanning electron micrograph showing both prismatic and aciculate crystals of ludwigite. Sample 1867, Ocna de Fier. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 6.** Image au microscope électronique à balayage montrant l'habitus prismatique ou aciculaire des cristaux de ludwigite. Echantillon 1867, Ocna de Fier. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

Plate 1



1



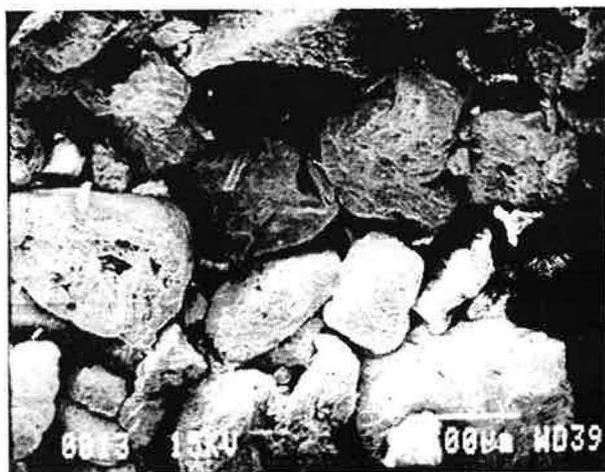
2



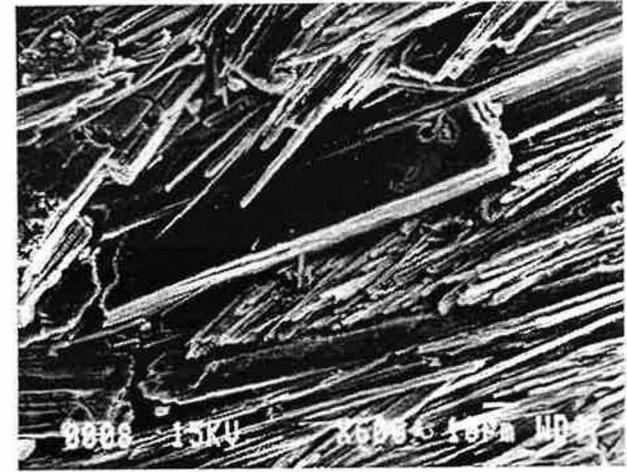
3



4



5



6

**Plate 2****Planche 2**

**Figure 1.** *Scanning electron micrograph of a magnetite octahedron disposed on a ludwigite fissure*  
*Sample 1867 Ocna de Fier. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 1.** Image au microscope électronique à balayage d'un octaèdre de magnétite disposé sur une fissure de la ludwigite. Echantillon 1867, Ocna de Fier. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

**Figure 2.** *Scanning electron micrograph of randomly oriented bunches of ludwigite crystals.*  
*Sample 1417, Ocna de Fier. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 2.** Image au microscope électronique à balayage de bouquets de cristaux de ludwigite orientés de façon quelconque. Echantillon 1417, Ocna de Fier. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

**Figure 3.** *Scanning electron micrograph showing the fibrous nature of ludwigite crystals. Sample*  
*1418, Ocna de Fier. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 3.** Image au microscope électronique à balayage montrant l'apparence fibreuse des cristaux de ludwigite. Echantillon 1418, Ocna de Fier. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

**Figure 4.** *Scanning electron micrograph showing the association between prismatic fluoborite and*  
*aciculate szaibelyite crystals. Sample 1396, Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 4.** Image au microscope électronique à balayage montrant l'association entre des cristaux prismatiques de fluoborite et des cristaux aciculaires de szaïbelyite. Echantillon 1396, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

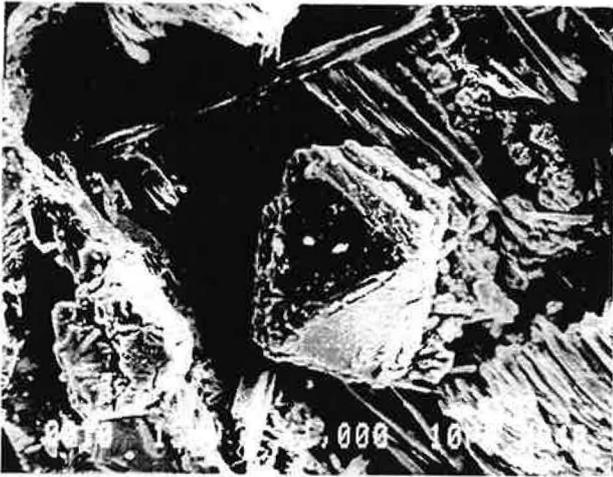
**Figure 5.** *Scanning electron micrograph showing well developed prismatic crystals of fluoborite.*  
*Sample 1396, Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 5.** Image au microscope électronique à balayage montrant des cristaux prismatiques de fluoborite bien développés. Echantillon 1396, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

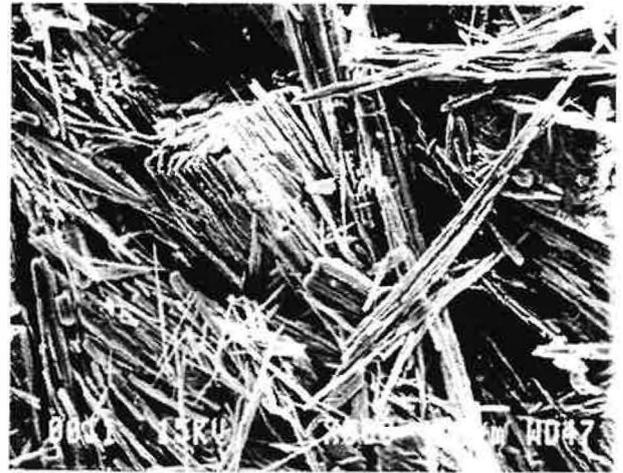
**Figure 6.** *Scanning electron micrograph showing hexagonal prisms of fluoborite associated with*  
*szaibelyite. Sample 1396, Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 6.** Image au microscope électronique à balayage montrant des prismes hexagonaux de fluoborite associés à la szaïbelyite. Echantillon 1396, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

Plate 2



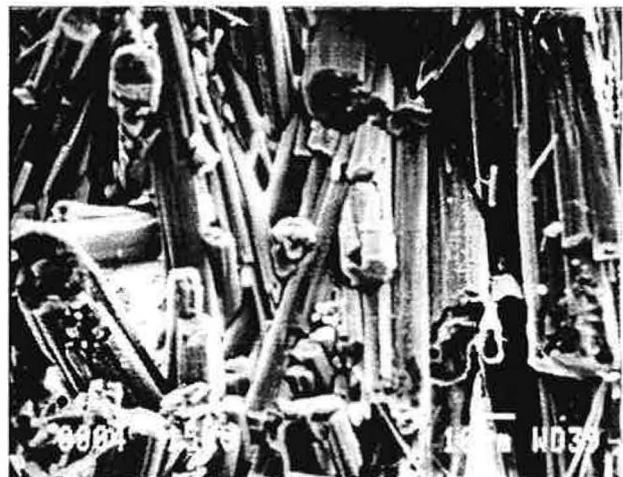
1



2



3



4



5



6

**Plate 3****Planche 3**

**Figure 1.** *Scanning electron micrograph of well developed crystals of fluoborite, which show their hexagonal prismatic morphology. Sample 2226 Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu$ m.*

**Figure 1.** Image au microscope électronique à balayage de cristaux bien développés de fluoborite, montrant leur morphologie en prismes hexagonaux. Echantillon 2226, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu$ m.

**Figure 2.** *Scanning electron micrograph showing the fibrous nature of fluoborite aggregates. Sample 2226, Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu$ m.*

**Figure 2.** Image au microscope électronique à balayage montrant l'apparence fibreuse des agrégats de fluoborite. Echantillon 2226, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu$ m.

**Figure 3.** *Scanning electron micrograph showing a fluoborite crystal (center) surrounded by fibrous szaibelyite. Sample 1396, Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu$ m.*

**Figure 3.** Image au microscope électronique à balayage montrant un cristal de fluoborite (en centre) entouré par la szaibelyite fibreuse. Echantillon 1396, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu$ m.

**Figure 4.** *Scanning electron micrograph showing a detail on a sheaf-like stacking of aciculate szaibelyite crystals. Sample 1027, Pietroasa. Scale bar = 10  $\mu$ m.*

**Figure 4.** Image au microscope électronique à balayage montrant un détail d'une gerbe de cristaux aciculaires de szaibelyite. Echantillon 1027, Pietroasa. Barre étalon = 10  $\mu$ m.

**Figure 5.** *Scanning electron micrograph of a radiating aggregate of aciculate szaibelyite crystals. A clinohumite crystal may be observed on the right side of the photograph. Sample 134, Pietroasa. Scale bar = 100  $\mu$ m.*

**Figure 5.** Image au microscope électronique à balayage d'un agrégat radiaire de cristaux aciculaires de szaibelyite. Un cristal de clinohumite peut être observé à la droite de la photographie. Echantillon 134, Pietroasa. Barre étalon = 100  $\mu$ m.

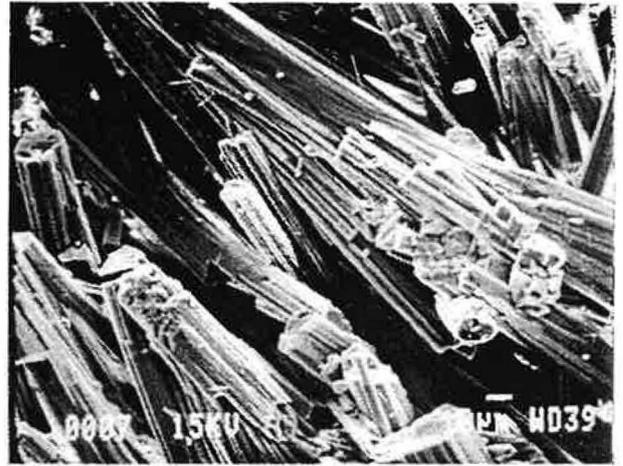
**Figure 6.** *Scanning electron micrograph showing the sheaf-like stacking of szaibelyite crystals. Sample 134, Pietroasa. Scale bar = 100  $\mu$ m.*

**Figure 6.** Image au microscope électronique à balayage montrant l'empilement en gerbes des cristaux de szaibelyite. Echantillon 134, Pietroasa. Barre étalon = 100  $\mu$ m.

Plate 3



1



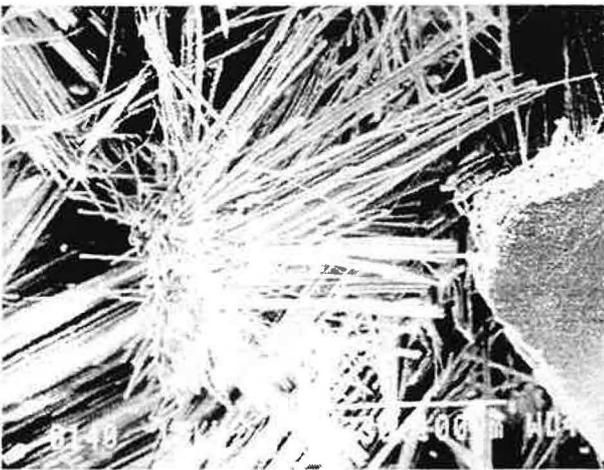
2



3



4



5



6

## Plate 4

## Planche 4

**Figure 1.** *Scanning electron micrograph of a felt-like mass of szaibelyite crystals. Sample 1397 Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 1.** Image au microscope électronique à balayage d'une masse de cristaux de szaïbelyite à aspect cotonneux. Echantillon 1397, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

**Figure 2.** *Scanning electron micrograph of a mass of randomly oriented aciculate crystals of szaibelyite. Sample 1055, Baita Bihor. Scale bar = 1  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 2.** Image au microscope électronique à balayage d'une masse de cristaux aciculaires de szaïbelyite orientés de manière quelconque. Echantillon 1055, Baita Bihor. Barre étalon = 1  $\mu\text{m}$ .

**Figure 3.** *Scanning electron micrograph showing both randomly distributed and radiating fibrous masses of szaibelyite crystals, disposed on carbonate with acid-etching morphology. Sample 1937, Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 3.** Image au microscope électronique à balayage montrant des masses de cristaux de szaïbelyite à orientation quelconque ou groupés en agrégats radiés, disposés sur la surface du carbonate ayant une morphologie qui résulte de l'attaque acide. Echantillon 1937, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

**Figure 4.** *Scanning electron micrograph of some tufts of aciculate crystals of szaibelyite, probably pseudomorphs on kotoite. Sample 1937, Baita Bihor. Scale bar = 100  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 4.** Image au microscope électronique à balayage de quelques touffes de cristaux aciculaires de szaïbelyite, probablement en pseudomorphose sur la kotoïte. Echantillon 1937, Baita Bihor. Barre étalon = 100  $\mu\text{m}$ .

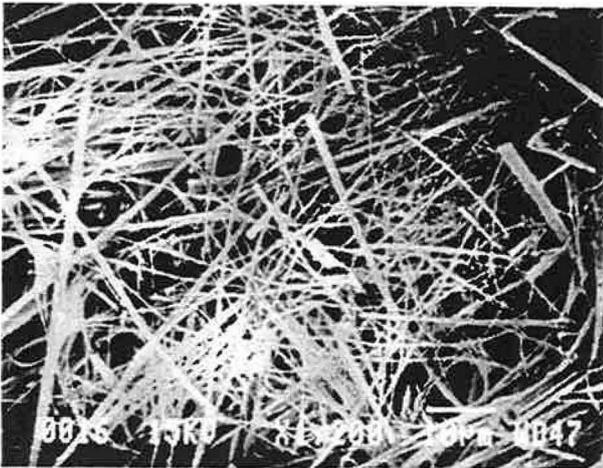
**Figure 5.** *Scanning electron micrograph of sheaf-like aggregates of szaibelyite crystals, pseudomorphs on suanite. Sample 1885, Baita Bihor. Scale bar = 100  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 5.** Image au microscope électronique à balayage de gerbes de cristaux de szaïbelyite en pseudomorphose sur la suanite. Echantillon 1885, Baita Bihor. Barre étalon = 100  $\mu\text{m}$ .

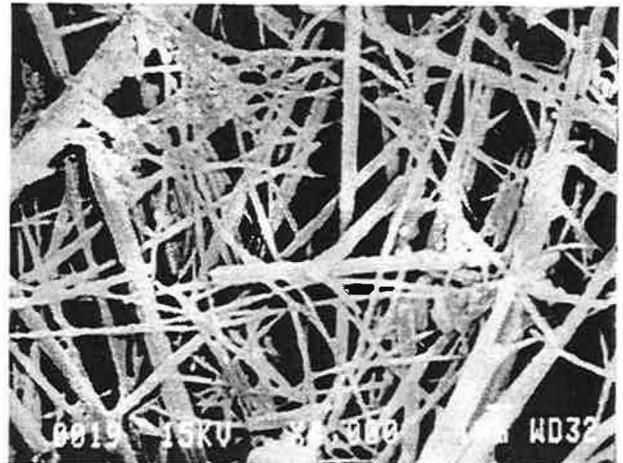
**Figure 6.** *Scanning electron micrograph representing a blow-up of sheaf-like aggregates of szaibelyite in Figure 5. Sample 1885, Baita Bihor. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .*

**Figure 6.** Image au microscope électronique à balayage d'un agrandissement de gerbes de cristaux de szaïbelyite de la Figure 5. Echantillon 1885, Baita Bihor. Barre étalon = 10  $\mu\text{m}$ .

Plate 4



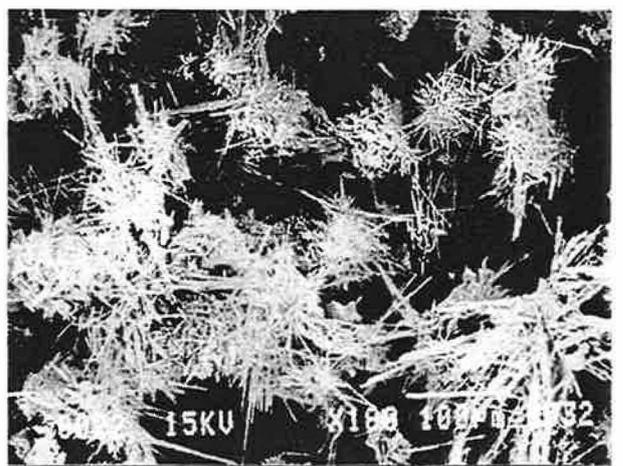
1



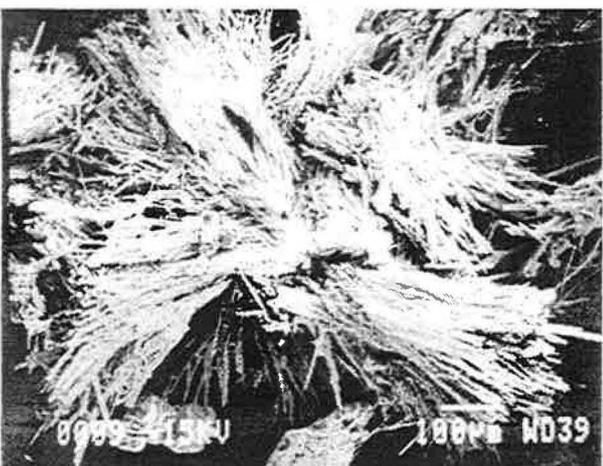
2



3



4



5



6



***ANNEX 3. MICROSCOPE IMAGES  
OF MAGNESIAN BORATES AND ASSOCIATED MINERALS  
IN ROMANIAN OCCURRENCES***

**ANNEXE 3. IMAGES AU MICROSCOPE POLARISANT DES  
BORATES MAGNESIENS ET DES MINERAUX ASSOCIES DES  
OCCURRENCES ROUMAINES**

*Tout ce qui crée se tait. La nature ouvre ses  
fleurs dans le plus profond silence.*

Alexandru Vlahuta.

**Plate 1****Planche 1**

**Figure 1.** *Mesh texture of szaibelyite on kotoite. The kotoite cores are clearly visible. Sample 2198, Cacova Ierii. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 1.** Texture maillée de szaibelyite sur la kotoïte. Les noyaux de kotoïte sont bien visibles. Echantillon 2198, Cacova Ierii. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 2.** *Ghosts of kotoite totally pseudomorphosed by brucite in a mass of calcite. Sample 2212, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 2.** Fantômes de kotoïte entièrement pseudomorphosée en brucite dans une masse de calcite. Echantillon 2212, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 3.** *Mesh texture of szaibelyite on kotoite surrounding ludwigite aggregates (black). Sample 2196, Cacova Ierii. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 3.** Texture maillée de szaibelyite sur la kotoïte développée autour d'agrégats de ludwigite (noir). Echantillon 2196, Cacova Ierii. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 4.** *Focus on some brucite-rimed kotoite grains surrounded by szaibelyite in a mesh-textured aggregate. Sample 2196, Cacova Ierii. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 4.** Détail d'une texture maillée szaibelyite - kotoïte montrant quelques grains de kotoïte entourés de brucite. Echantillon 2196, Cacova Ierii. Lumière transmise, polariseurs croisés.

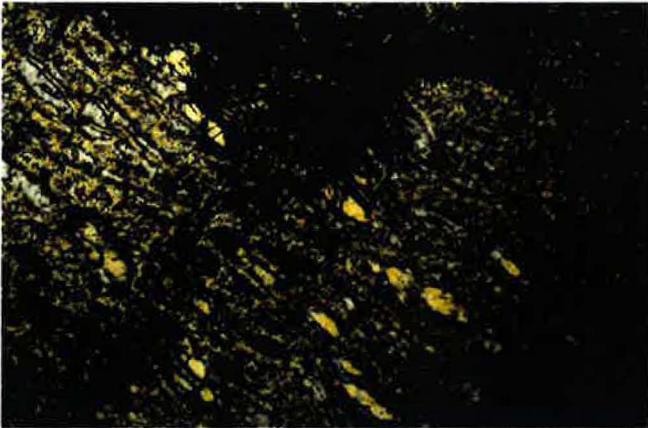
**Figure 5.** *Photomicrograph showing the relations between kotoite (mantled by szaibelyite and rimmed by brucite) and ludwigite (black) at Cacova Ierii. Sample 2194, Cacova Ierii. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 5.** Microphotographie montrant les relations entre la kotoïte (entourée de szaibelyite et enrobée de brucite) et la ludwigite (noire) à Cacova Ierii. Echantillon 2194, Cacova Ierii. Lumière transmise, polariseurs croisés.

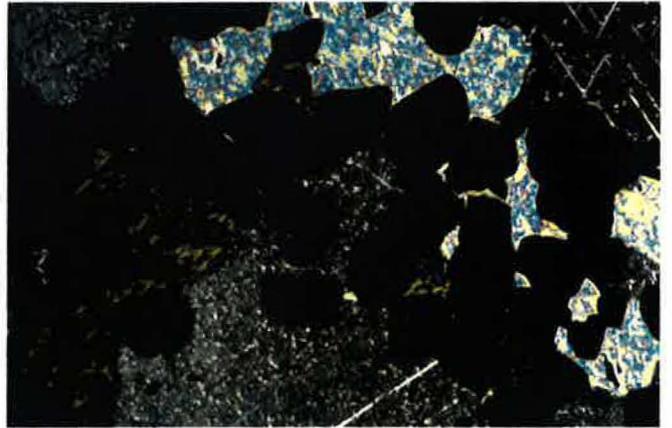
**Figure 6.** *Mesh texture of szaibelyite on kotoite surrounding randomly oriented aggregates of ludwigite crystals. Sample 2194, Cacova Ierii. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 6.** Texture maillée de szaibelyite sur la kotoïte développée autour d'agrégats de cristaux de ludwigite orientés de manière quelconque. Echantillon 2194, Cacova Ierii. Lumière transmise, polariseurs croisés.

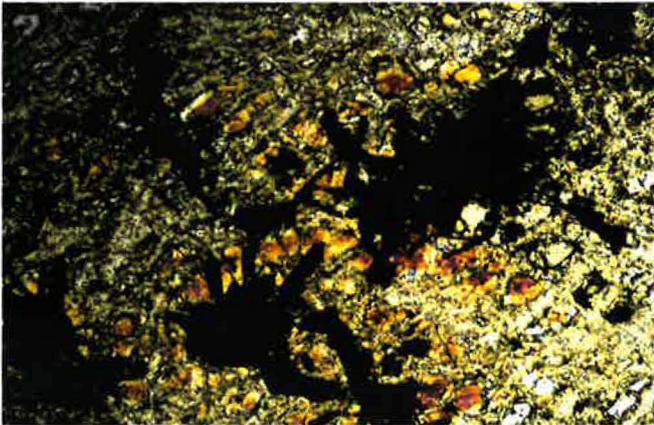
Plate 1



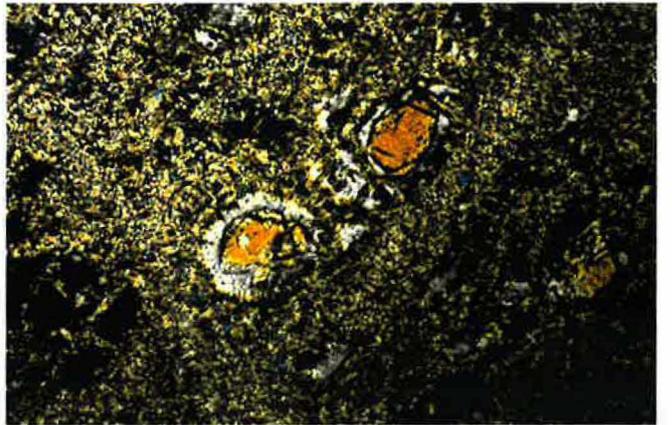
1



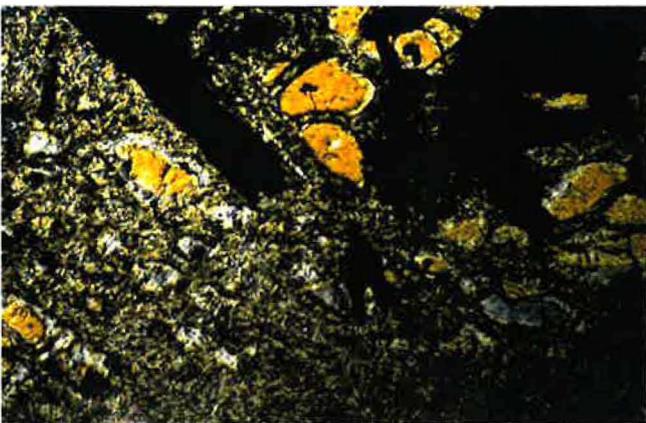
2



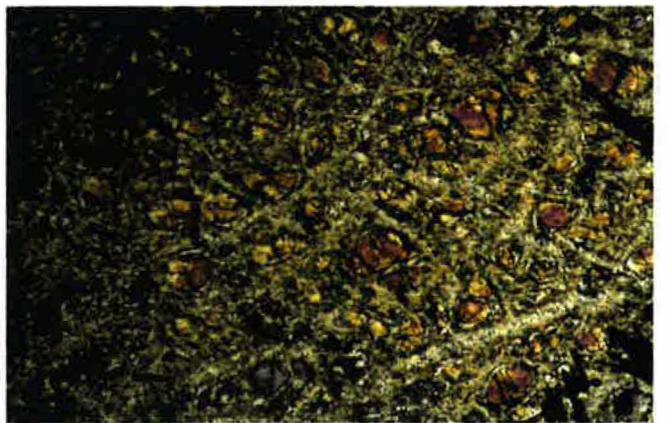
3



4



5



6

**Plate 2**  
**Planche 2**

**Figure 1.** *Grains of kotoite showing simultaneous extinction in the mass of carbonate. Sample 1055 Baita Bihor. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 1.** Grains de kotoïte montrant une extinction simultanée dans la masse de carbonate. Echantillon 1055, Baita Bihor. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 2.** *Kotoite partially or totally coated by brucite (black-grey aggregates in the right side of the photograph) in the vicinity of fibrous aggregates of szaibelyite. Sample 2212 Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 2.** Kotoïte partiellement ou totalement enrobée de brucite (les agrégats noir grisâtre dans la partie droite de la photographie) au voisinage d'agrégats fibreux de szaïbelyite. Echantillon 2212, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 3.** *Classical mesh texture of szaibelyite on kotoite from Cacova Ierii. The kotoite cores are clearly visible. Sample 2198, Cacova Ierii. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 3.** Image classique d'une texture maillée de szaïbelyite développée sur la kotoïte à Cacova Ierii. Les coeurs de kotoïte sont clairement visibles. Echantillon 2198, Cacova Ierii. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 4.** *Cathodoluminescence microphotograph showing the reciprocal relations between kotoite (orange-brown), dolomite (orange-red) calcite (orange) and ludwigite (black). Sample 2185, Baita Bihor.*

**Figure 4.** Microphotographie en cathodoluminescence montrant les relations reciproques entre la kotoïte (orange brunâtre), la dolomite (orange rougeâtre), la calcite (orange) et la ludwigite (noire). Echantillon 2185, Baita Bihor.

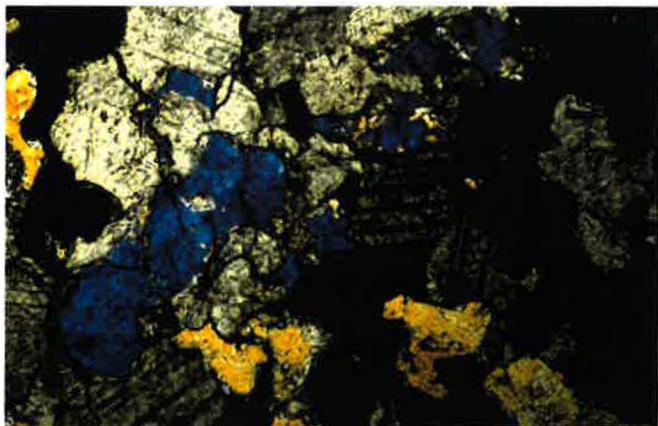
**Figure 5.** *Clinohumite showing a well developed irregular polysynthetic twinning. Sample 181, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 5.** Plage de clinohumite montrant un maclage polysynthétique irrégulier et bien développé. Echantillon 181, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

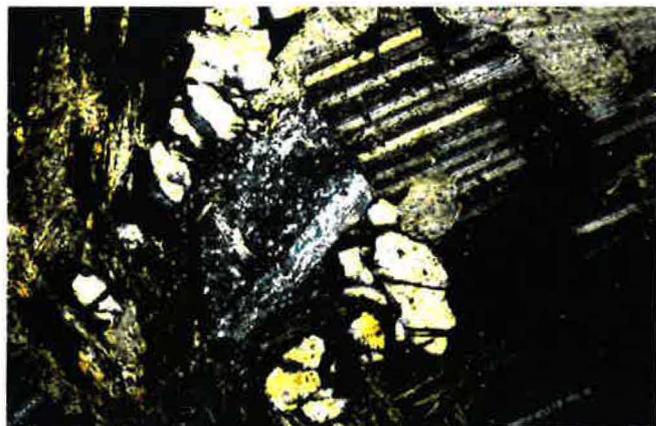
**Figure 6.** *Microphotograph of a forsterite grain showing optical characters close to those of kotoite. Sample 1027, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 6.** Microphotographie d'un grain de forstérite montrant des caractères optiques proches de ceux de la kotoïte. Echantillon 1027, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

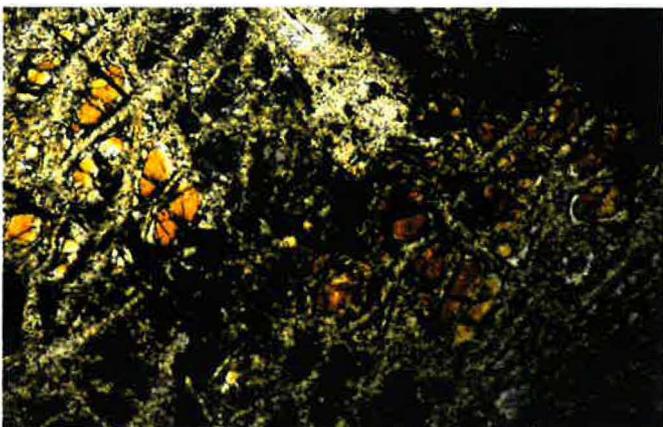
Plate 2



1



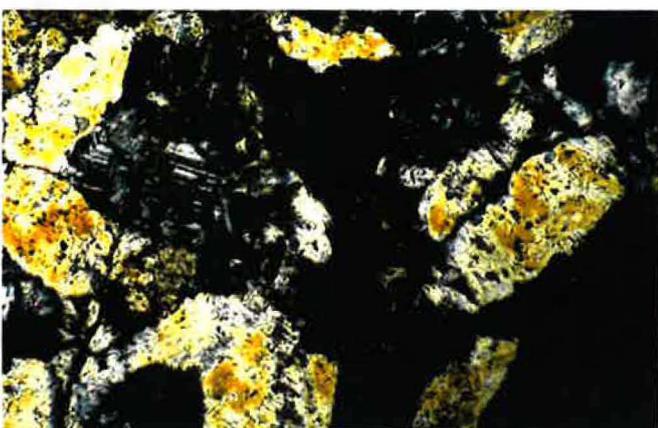
2



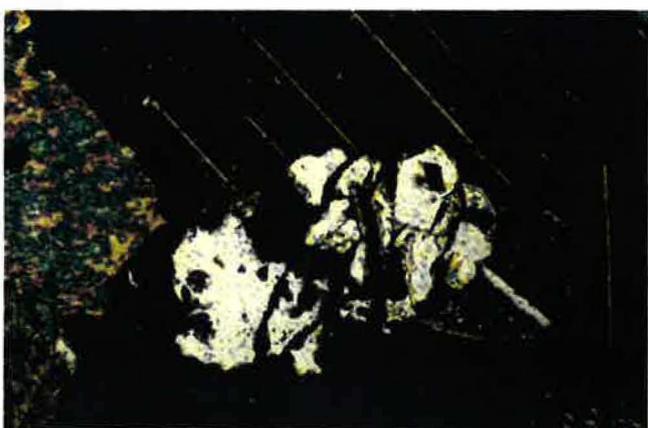
3



4



5



6

**Plate 3**  
**Planche 3**

**Figure 1.** *Semitransparent crystals of ludwigite (olive green) at the periphery of a radiating aggregate. Sample 1027 Pietroasa. Transmitted light, parallel nicols.*

**Figure 1.** Cristaux semi-transparents de ludwigite (vert olive) à la périphérie d'un agrégat nodulaire radial. Echantillon 1027, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs parallèles.

**Figure 2.** *Semitransparent crystals of ludwigite (olive green) at the periphery of a radiating aggregate partially replaced by fibrous szaibelyite. Sample 1027 Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 2.** Cristaux semi-transparents de ludwigite (vert olive) à la périphérie d'un agrégat nodulaire radial, partiellement remplacé par la szaibelyite fibreuse. Echantillon 1027, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 3.** *Contact between fibrous ludwigite (olive-grey) and a szaibelyite - kotoite mesh textured aggregate. Sample 2198, Cacova Ierii. Reflected light, parallel nicols.*

**Figure 3.** Contact entre la ludwigite fibreuse (gris olive) et un agrégat maillé de kotoïte et szaibelyite. Echantillon 2198, Cacova Ierii. Lumière réfléchie, polariseurs parallèles.

**Figure 4.** *Crystal of magnetite (grey) surrounded by a symplectite magnetite - szaibelyite at the periphery of a ludwigite crystal (dark grey). Sample 2198, Cacova Ierii. Reflected light, crossed nicols.*

**Figure 4.** Cristal de magnétite (gris) entouré d'une intercroissance symplectitique magnétite - szaibelyite, à la périphérie d'un cristal de ludwigite (gris foncé). Echantillon 2198, Cacova Ierii. Lumière réfléchie, polariseurs croisés.

**Figure 5.** *Detail of a fibrous mass of ludwigite from type locality. Sample 1418, Ocna de Fier. Reflected light, crossed nicols.*

**Figure 5.** Détail d'une masse fibreuse de ludwigite en provenance de la localité type. Echantillon 1418, Ocna de Fier. Lumière réfléchie, polariseurs croisés.

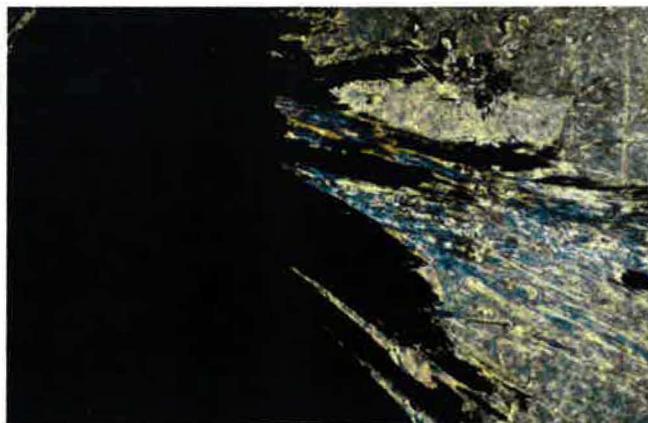
**Figure 6.** *Microphotograph showing sub-parallel intergrowths between ludwigite crystals, explaining their sheaf-like stacking. Sample 1168, Ocna de Fier. Reflected light, crossed nicols.*

**Figure 6.** Microphotographie montrant les intercroissances subparallèles entre les cristaux de ludwigite, qui expliquent leur empilement en gerbes. Echantillon 1168, Ocna de Fier. Lumière réfléchie, polariseurs croisés.

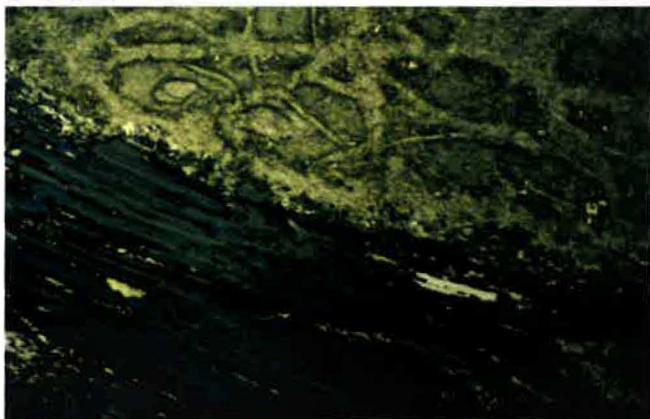
Plate 3



1



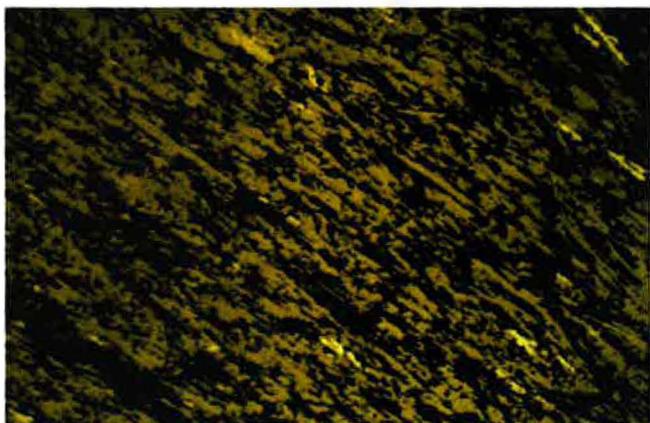
2



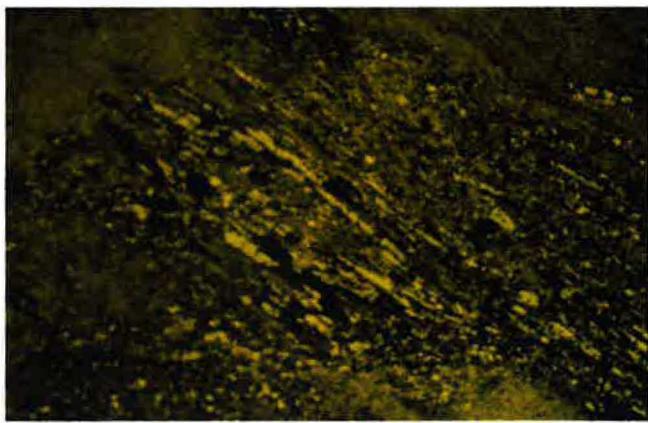
3



4



5



6

## Plate 4

## Planche 4

**Figure 1.** *Fibrous, felt-like mass of fluoborite and szaibelyite. Subparallel intergrowths may be distinguished. Sample 1396 Baita Bihor. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 1.** Masse de cristaux de szaibelyite et fluoborite à aspect cotonneux. Les intercroissances subparallèles peuvent être distinguées. Echantillon 1396, Baita Bihor. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 2.** *Sheaf-like aggregates of fluoborite in a carbonate mass. Fibrous szaibelyite may be observed at the periphery. Sample 1396 Baita Bihor. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 2.** Gerbes de cristaux de fluoborite dans une masse carbonatée. Des cristaux fibreux de szaibelyite peuvent être observés à la périphérie. Echantillon 1396, Baita Bihor. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 3.** *Blow-up of sheaf-like aggregates of fluoborite in Figure 2. Sample 1396 Baita Bihor. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 3.** Agrandissement des agrégats en gerbes de cristaux de fluoborite de la Figure 2. Echantillon 1396, Baita Bihor. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 4.** *Detail of a vein of fluoborite crosscutting the kotoite marble. Sample 2226 A, Baita Bihor. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 4.** Détail d'une veine de fluoborite qui coupe le marbre à kotoïte. Echantillon 2226 A, Baita Bihor. Lumière transmise, polariseurs croisés.

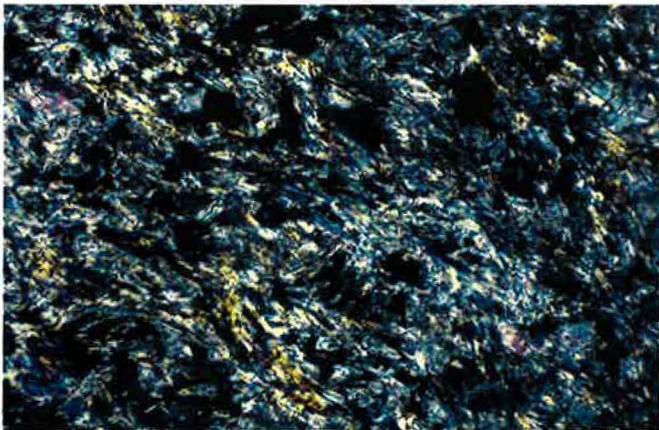
**Figure 5.** *Euhedral crystal of forsterite partially altered and outlined by a rim of chrysotile, in a matrix of carbonate and fibrous szaibelyite. Sample 1027, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 5.** Cristal automorphe de forstérite partiellement altéré et souligné par un liseré de chrysotile, dans une matrice de carbonate et de szaibelyite fibreuse. Echantillon 1027, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

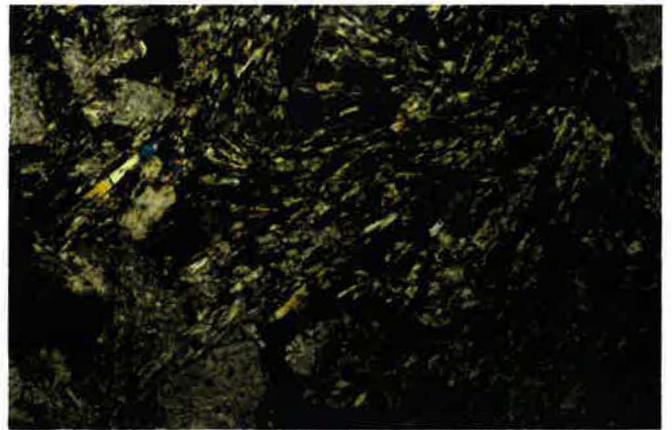
**Figure 6.** *Onion-skin textured pseudomorphs of brucite after periclase in a mass of szaibelyite and calcite. Sample 2210, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 6.** Pseudomorphoses de brucite sur le périclase montrant des textures en feuilles d'oignon, entourées par une masse de szaibelyite et calcite. Echantillon 2210, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

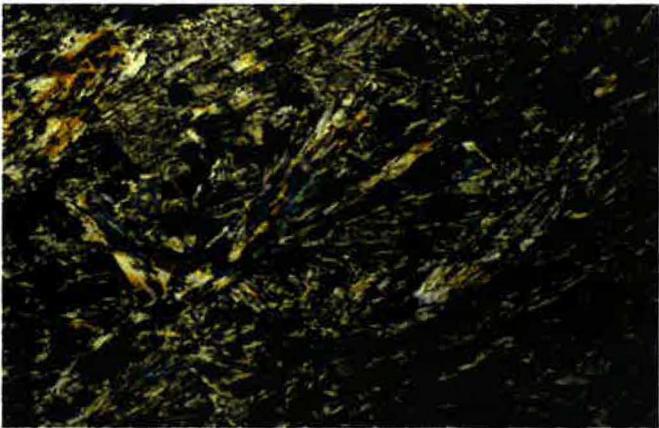
Plate 4



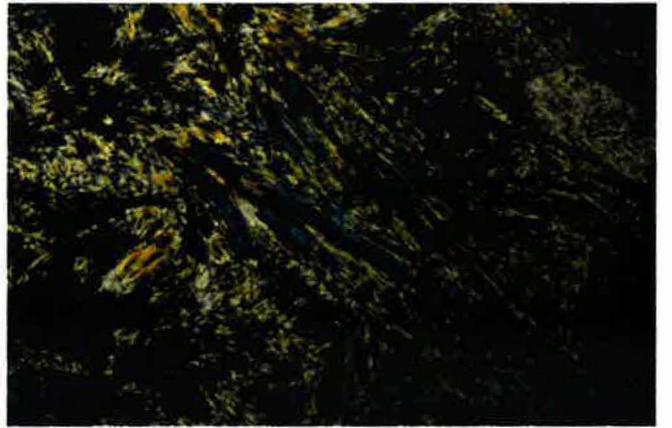
1



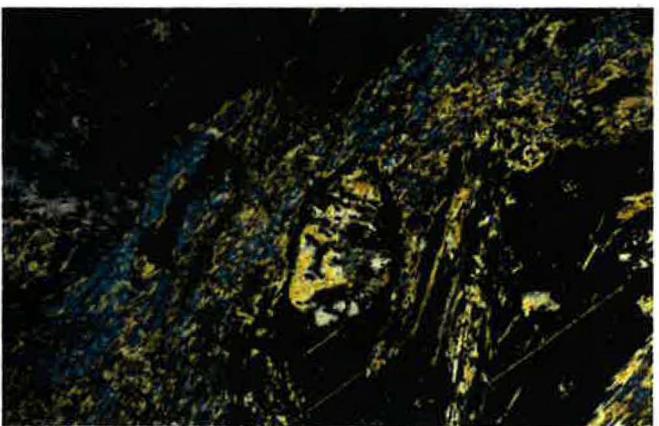
2



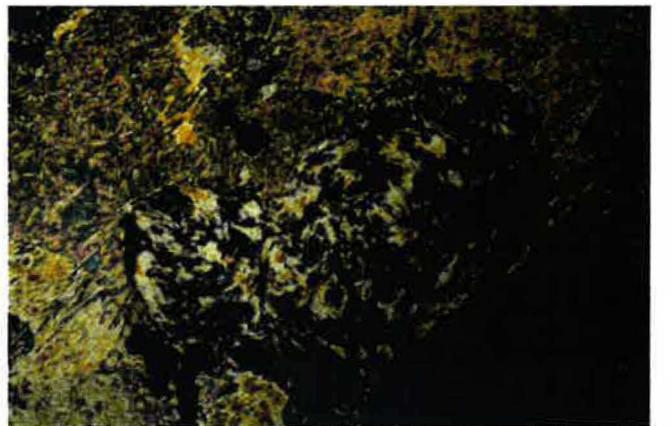
3



4



5



6

**Plate 5**  
**Planche 5**

**Figure 1.** *Chlorite with anomalous birefringence rimming a fibrous radiating aggregate of ludwigite crystals (black). Sample 1027 Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 1.** Chlorite à biréfringence anormale entourant un agrégat fibreux radiaire de cristaux de ludwigite (noirs). Echantillon 1027 Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 2.** *Mass of fibrous szaibelyite in the matrix of carbonate. The sheaf-like disposition of the crystals is obvious. Sample 181, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 2.** Masse de cristaux fibreux de szaibelyite dans une matrice de carbonate. L'arrangement en gerbes des cristaux est évident. Echantillon 181, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 3.** *Sheaf-like aggregate of fibrous szaibelyite crystals in the carbonate mass. Sample 179, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 3.** Gerbe de cristaux fibreux de szaibelyite dans la masse de carbonates. Echantillon 179, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

**Figure 4.** *Suanite relic surrounded by a fibrous mass of pseudomorph szaibelyite. Sample 181, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 4.** Relique d'un cristal de suanite entouré par une masse fibreuse de szaibelyite, développée en pseudomorphose. Echantillon 181, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

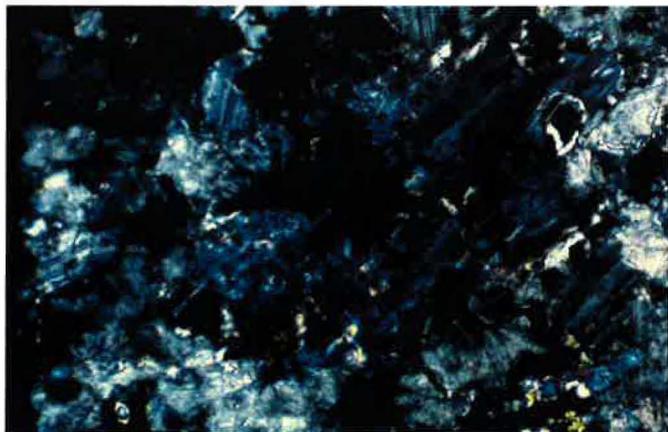
**Figure 5.** *Ghost of a fibrous radiating aggregate of ludwigite outlined by the distribution of opaque minerals (magnetite) in a mass of divergent szaibelyite crystals. Sample 1027, Pietroasa. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 5.** Fantôme d'un agrégat fibreux de ludwigite soulignée par la distribution des minéraux opaques (magnétite) dans une masse de cristaux divergents de szaibelyite. Echantillon 1027, Pietroasa. Lumière transmise, polariseurs croisés.

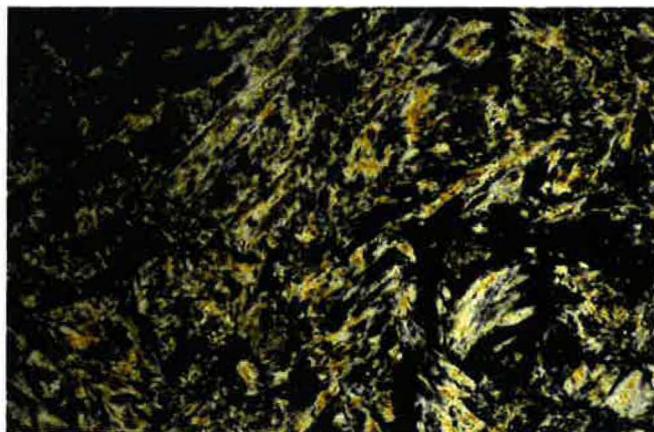
**Figure 6.** *Blow-up on a fibrous szaibelyite mass growing on a partly destabilized ludwigite aggregate (black). Sample 969, Masca-Baisoara. Transmitted light, crossed nicols.*

**Figure 6.** Détail d'une masse fibreuse de szaibelyite développée sur un agrégat de ludwigite partiellement déstabilisée (noir). Echantillon 969, Masca-Baisoara. Lumière transmise, polariseurs croisés.

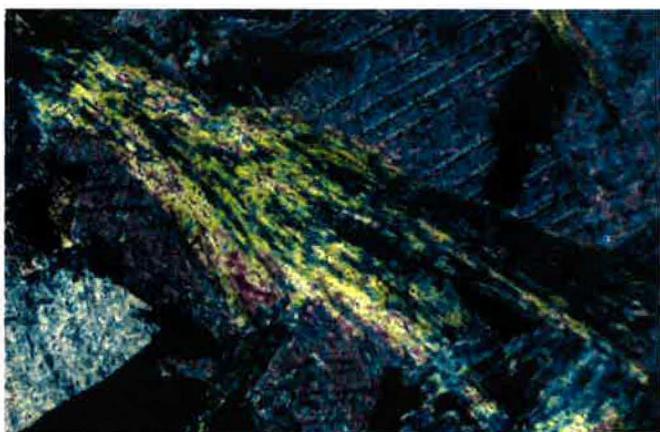
Plate 5



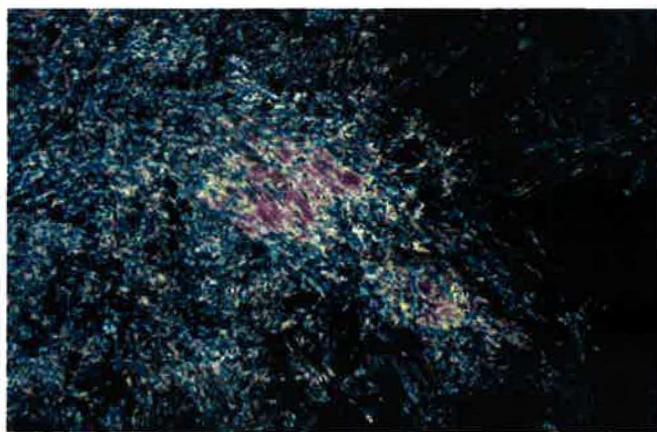
1



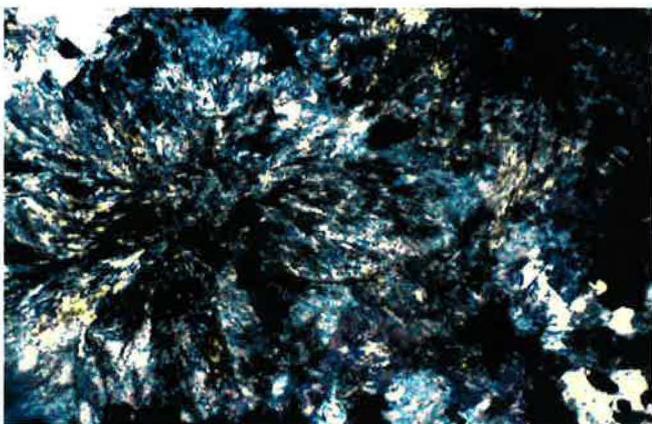
2



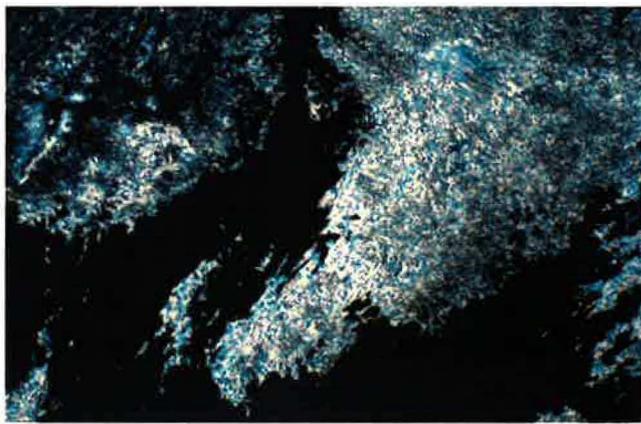
3



4



5



6





1870

1871

1872

1873

1874

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

1883

1884

1885

1886

1887

1888

1889

1890

1891

1892

1893

1894

1895

1896

1897

1898

1899

1900