

DECOUVERTE DE BRUSHITE

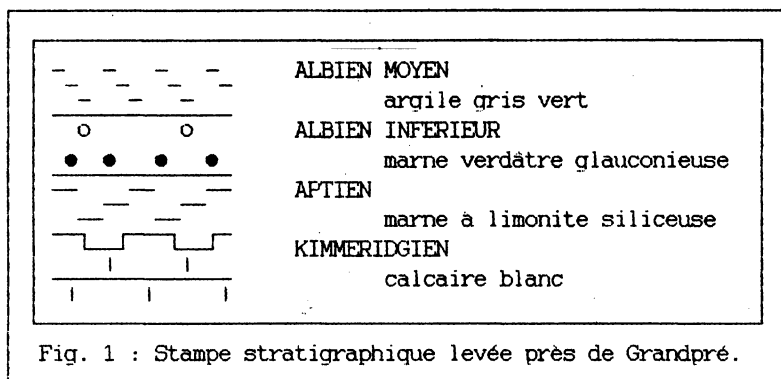
DANS DES NODULES PHOSPHATES DE GRANDPRE

par O. ROUFOSSE *

=====

Au cours de l'observation d'une coupe géologique présentée par P.L. Maubeuge lors d'une excursion de l'Académie Lorraine des Sciences en Argonne, une minéralisation particulière a été récoltée dans des nodules phosphatés. Cette minéralisation, examinée aux rayons X., s'est révélée être de la *brushite*.

Bien que récente (automne 1985), la coupe offerte par la rectification de la route nationale de Verdun, à l'est de Grandpré, a déjà livré d'intéressantes informations géologiques sur le contact des systèmes Jurassique et Crétacé. Le Crétacé, ici argilo-marneux, repose en discordance sur le Jurassique représenté par des calcaires blancs réputés d'âge Kimméridgien (Maubeuge, 1986) (Fig.1).



La marne verdâtre glauconieuse, attribuée à l'Albien inférieur, abrite deux niveaux de nodules phosphatés.

Au sommet de la formation se trouve un niveau plus sableux qui contient quelques rares nodules phosphatés. Ils ont une croûte blanchâtre et sont d'un gris très clair. Ces nodules, qui n'ont pas encore été signalés à cet endroit, correspondent peut-être aux gallets phosphatés gris noir décrits dans la coupe de Laimont au sommet des « Sables verts » d'âge Albien inférieur (Maubeuge, 1971).

*. Communication présentée lors de la séance du 14 mars 1991.

C'est à la base de la marne verdâtre glauconieuse que se trouvent les nodules phosphatés à brushite. Ils ont déjà été reconnus sur une épaisseur de 0,20 m. (Maubeuge, 1986).

Les nodules phosphatés à brushite sont noirs à bleu noir. Ils sont généralement arrondis, allongés ou légèrement aplatis. Ils sont rugueux, parfois incrustés de grains de quartz coloré. Les nodules ont un diamètre compris entre deux et six centimètres.

Ces nodules sont composés d'une matrice fine, de couleur vert bleu. Ils présentent une couche claire à l'extérieur (sans toutefois permettre une confusion avec les nodules du sommet de l'Albien inférieur). La couleur verte est due à un minéral pustuleux observable à fort grossissement. Il s'agit sans doute de glauconie. Des éléments plus grossiers (1 à 2 mm) se trouvent dans la matrice. Il s'agit soit de débris organiques (du bois, des fragments d'ammonites, de bivalves,...); soit d'éléments minéraux anguleux (du quartz surtout).

Trois structures ont été observées.

1) De nombreux nodules sont massifs et pleins.

2) D'autres sont pleins, mais présentent une structure concentrique. Cette structure, bien visible en lame mince, est perceptible grâce au granoclassement de la matrice. C'est un granoclassement "intérieur": c'est-à-dire que les éléments grossiers sont plus proches du centre que les éléments fins de la même séquence. Cette structure évoque un mode de formation en milieu agité.

3) Les derniers, enfin, sont fissurés et creux en partie. Les fentes n'atteignent pas la croûte blanchâtre externe. Les fissures de ces nodules sont tapissées de brushite.

Ce minéral se présente en une mince croûte blanche fragile et friable, en petites boules blanches à incolores, ainsi qu'en rares cristaux millimétriques. Une analyse par diffraction des rayons X, a permis d'identifier la brushite (Table 1).

Table I : Comparaison des diagrammes de diffraction de la brushite

- À gauche, données du catalogue;
 - À droite, mesures de la brushite de Grandpré avec λ Cu K α = 1.538 Å, et intensités estimées visuellement.

fiche 9-77		brushite de Grandpré	
I	d (Å)	I	d (Å)
10	7.57	100	7.69
10	4.24	100	4.28
8	3.05	100	3.05
5	2.93	90	2.86
5	2.62	80	2.71
3	2.60	60	2.48
2	2.17	60	2.21
		60	2.08
2	1.82	60	1.89
		60	1.79

La brushite fut découverte par G.E. Moore et A. Julien dans les guanos des Petites Antilles (Julien, 1865). Elle est dédiée à George Jarvis Brush, minéralogiste américain et professeur à l'université de Yale. Né à Brooklin en 1831, il est mort à New Haven en 1912 après avoir découvert et décrit avec J.D. Dana de nombreuses nouvelles espèces minérales.

La brushite est un hydrogénophosphate de calcium dihydraté, de formule $\text{Ca H PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ (Gautier, 1894) appartenant au système monoclinique. La structure du minéral est restée longtemps mystérieuse. Les paramètres de la maille ont été découverts petit à petit : $\beta = 116^\circ 26'$ (Lacroix, 1910) et $a = 5.8\text{Å}$; $b = 15.4\text{Å}$; $c = 6.4\text{Å}$. (Terpstra, 1937). Seule la position de l'hydrogène, qui détermine la centrosymétrie de la brushite, reste inconnue (Beevers, 1958). Ce n'est que grâce à une analyse par diffraction que les paramètres ont été affinés et que l'appartenance de la brushite au groupe spatial Ia, non-centrosymétrique, a été démontrée (Curry, 1971). La brushite est un minéral très fragile (Des Cloizeaux, 1893) dont la

dureté est comprise entre 2 et 2.5. On admet généralement 2.28 à 2.33 pour limites en ce qui concerne la densité (Van Tassel,1944).

La brushite est un intermédiaire significatif dans le procédé de fabrication des matériaux fluorescents. Son utilisation, par contre, semble être restreinte à cause de la fragilité de ses cristaux. De plus la brushite ne présente pas de propriétés physiques particulières comme la ferroélectricité qui caractérise d'autres phosphates (Ohta,1982).

Ce minéral est utilisé comme abrasif dans les pâtes dentifrices ou comme additif alimentaire pour le bétail. Il trouve aussi un usage en médecine où il sert de complément de calcium. C'est un constituant des fertilisants. D'ailleurs, les nodules de Grandpré -appelés coquins- étaient exploités par les habitants de la région pour amender leurs terres.

Ce phosphate a un grand intérêt car il participe à de nombreux systèmes biologiques. La brushite, et d'autres sels de calcium, sont considérés comme des précurseurs dans la formation de l'hydroxyapatite dentaire et osseuse (MacGregor,1965). D'autre part, les calculs rénaux et dentaires sont en partie constitués de brushite. En fait, l'hydroxyapatite est le phosphate de calcium le plus stable. Cependant, dans les calculs rénaux, le rapport caractéristique de l'hydroxyapatite entre le calcium et le phosphate n'est jamais atteint. Ce rapport qui devrait être de 1.67 se rapproche plus de l'unité qui caractérise la brushite. D'autres sels de calcium peuvent être présents dans les calculs rénaux comme l'oxalate ou le carbonate de calcium (Ohta,1982).

La brushite se rencontre dans des environnements divers. Cinq types de gisements ont été répertoriés.

1/ La brushite a été découverte dans les gisements de **guano** (Julien,1865).

2/ De nombreuses **cavités karstiques** comptent la brushite parmi leurs minéralisations. Ainsi en est-il de nombreuses grottes des Pyrénées et de la grotte de Minerve (Hérault.- France) (Gautier,1894).

3/ Ce minéral a été signalé dans les phosphorites . Ainsi celles du Quercy et celles de Caylus (Tarn-et-Garonne) (Lacroix.1910).

4/ De nombreux pays comptent des ossuaires préhistoriques ou l'on trouve de la brushite.Par exemple, l'ossuaire de Bitov en Tchécoslovaquie (Sekanina,1935), ou les tombes de Soro au Danemark (Clausen,1949).

5/ Ce minéral a aussi été découvert dans des cercueils de plomb clos. C'est ainsi que la brushite a été signalée en Belgique dans le crâne de l'infante Isabelle, inhumée à l'église Sainte-Gudule de Bruxelles (Van Tassel,1944).

La brushite a une origine organique, comme en témoignent les nombreux restes organiques qui l'accompagnent toujours. La décomposition bactérienne des animaux ou des plantes donne divers composés à partir desquels la brushite peut se former. Deux processus ont été décrits pour expliquer la formation de ce minéral, tout en tenant compte des observations qui ont été faites.

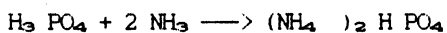
1) Théorie de Gautier.

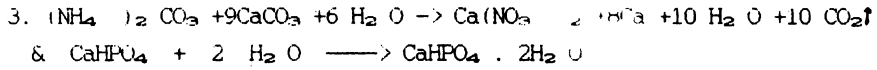
Le premier processus fait intervenir le calcaire, ce qui permet d'expliquer la formation de brushite dans les grottes.

La décomposition bactérienne des tissus organiques mous donne de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque. Ces deux composés réagissent ensemble pour donner du phosphate d'ammoniaque. Ce dernier, entraîné par les eaux souterraines, entre en contact du calcaire avec lequel il réagit pour donner du phosphate de chaux et du carbonate d'ammoniaque. Dans le troisième temps le carbonate d'ammoniaque réagit avec le calcaire pour donner du nitrate de chaux. Le phosphate bibasique de chaux, aisément soluble, est dissout et précipitera plus loin sous forme de brushite (Gautier,1894).

Cette longue réaction pourrait répondre aux formules :

1. La putréfaction produit de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque :





La présence de l'ion NH_4^+ conduit à de faibles taux de croissance (Ohta, 1982)

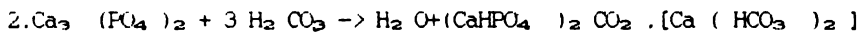
2) Théorie de Barillé.

Dans le second cas, c'est la présence d'acide carbonique sous pression, qui est à l'origine de la formation de la brushite. Ce processus explique la genèse de la brushite au contact des ossements soit dans les ossuaires préhistoriques, soit dans des cercueils clos.

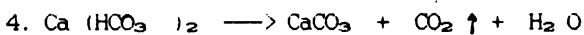
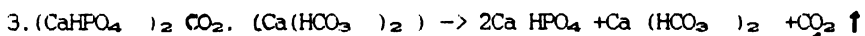
Le gaz carbonique, provenant de la putréfaction du cadavre, et maintenu sous pression (par exemple dans la boîte crânienne) entre en réaction avec l'eau et attaque directement les os. Le phosphate de calcium des os se combine à l'acide carbonique pour former un carbonophosphate. Celui-ci se dissocie rapidement à l'air en donnant naissance à l'hydrogénophosphate et au bicarbonate de calcium. Ce dernier, plus soluble, peut être entraîné dans le voisinage et précipiter sous forme de calcite (Barillé, 1909).

Cette longue évolution se traduit par les formules suivantes :

Réactions anaérobies :



En présence d'air :



De cette réaction on peut isoler celle de la décomposition de l'acide carbonique. Cet acide est donc l'agent convoyeur des phosphates (Barillé, 1903 et 1909).

Dans le cas où la brushite se rencontre dans des phosphorites, comme à Grandpré, les deux hypothèses de formation sont possibles. Cette découverte minéralogique n'altère en rien les observations antérieures, mais donne un cachet particulier à cette intéressante coupe géologique.

Remerciements.

Nos plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs P. Piret de l'U.C.L. et F. Goffin de L'I.S.I. qui nous ont ouvert les portes de leurs laboratoires; à Mr. P.L. Maubeuge pour son aide et ses conseils; ainsi qu'à MM. D. Delsate et J.C. Lepage, précieux compagnons de fouilles.

Bibliographie.

Barillé A., 1903. De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les phosphates métalliques.. Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de l'Institut de France.. T.137., pp566-568.

Barillé A., 1909. Rôle, dans la nature, de la dissociation des carbonophosphates., C. R., T.148., pp344-346.

Beevers C.A., 1958. The Crystal Structure of Dicalcium Phosphate Dihydrate, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$., Acta Cryst., T.11., pp273-277

Clausen H., Jensen A.T., 1949, Om brushitkrystaller fra Soro Dansk gool foren (brushite bone fragment of Soro in medieval tomb DK).. Meddel. bd. 11., h.4.. p462-466

Curry N.A., 1971. Crystal Structure of Brushite. Calcium Hydrogen Orthophosphate Dihydrate : A Neutron-diffraction Investigation.. J. Chem. Soc., A., pp3725-3729

Des Cloizeaux A., 1893. Manuel de Minéralogie.. T.2.. Ed. Dunod.. Paris.

Gautier A., 1894. Sur un gisement de phosphates de chaux et d'alumine contenant des espèces rares ou nouvelles. et sur la genese des phosphates et nitres naturels.. Ann. des mines.. T.29. pp5-53

Julien A.A., 1865. On minerals of the Key of Sombrero., Am. Journ. of Sci., Scnd Series.. Vol. 40.. n° 119.. p367-379

Lacroix A., 1910. Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'outre-mer., T.4, pp490-498.. Ed. Béranger., Paris.

MacGregor J., 1965. Blood : Bone equilibrium in calcium homoeostasis., Nature., T.23., pp359-361

Maubeuge P.L., 1971. Quelques observations sur le Crétacé inférieur sur la feuille de Vaubécourt (département de la Meuse)., Bull. Acad. et Soc. lorr. des Sci., T.10, n° 1.

Maubeuge P.L., 1986. Un contact Jurassique-Crétacé à la limite des départements de la Meuse et des Ardennes. Bull. Acad. et Soc. lorr. des Sci., T.25, n° 3, pp103-108.

Ohta M., Tsutsumi M., 1982. The relationship between the morphology of brushite crystals grown rapidly in silica gel and its structure., Journ. cryst. growth., T.56, pp652-658.

Sekanina J., 1935. Sur la brushite provenant de l'ossuaire de Bitov en Moravie., Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk, Brno, n° 220, 12pp.

Terpstra P., 1937. On the Crystallography of Brushite, Z. Krist., A., T.97., pp229-233

Van Tassel R., 1944. Présence de brushite dans une crypte de l'église Sainte-Gudule, à Bruxelles., Bull. Mus. Roy. Hist. nat. de Bel., T.20, n° 17, 4p.

Roufosse Olivier,
Centre de Recherches Lorraines,
Frassem.- Ch. du Glissisbour., 10
B-6700 ARLON