Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 68 (1988)

Heft: 2

Artikel: Sur la variation de la composition ponctuelle des termes de la série isostructurale : Cryptomélane-Hollandite-Coronadite et les conditions de gisement

Autor: Perseil, Elena-Adriana / Giovanoli, Rudolf

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-52053

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SCHWEIZ. MINERAL. PETROGR. MITT. 68, 113–123, 1988

Sur la variation de la composition ponctuelle des termes de la série isostructurale: Cryptomélane-Hollandite-Coronadite et les conditions de gisement

par *Elena-Adriana Perseil*[1] et *Rudolf Giovanoli*[2]

Abstract

The members of the cryptomelane isostructural series represent the most stable stages of manganese oxides that we can find in the oxidation zone of large ore deposits and veins. The presence of the intermediate members between the K^+ end member and the Ba^{2+} end member or between K^+-Ba^{2+}-Pb^{2+} is as frequent in a classical hollandite ore deposit like Kajlidongri (India) as in a classical coronadite ore deposit like Imini (Morocco). Optical properties, the scanning electron microscope (SEM), microprobe analysis, and X-ray diffraction make a clear identification of these members possible.

The extent ot these intermediate members as well as the ratios found by microprobe analysis between K^+, Ba^{2+} and Pb^{2+} suggest the possibility of a substitution in favour of the higher valency.

The data of synthetic work fit quite well with those collected on the best known manganese ore deposits. These data reveal that, under certain conditions close to the oxidation zone, only cryptomelane can be obtained, while the other members (hollandite and coronadite) cannot be obtained unless under conditions close to the hydrothermal process. The data may account for the mineralogical similarity of the large manganiferous oxidation zones. Synthetic cryptomelane obtained by hydrothermal synthesis is well crystallized and very close to the K^+ member found in the Kajlidongri ore deposit (India).

In the case of hollandite synthetic work makes it possible to elucidate the part played by the Ba^{2+} content in the channels for the variations of the unit cell parameters.

Keywords: Cryptomelane, hollandite, coronadite, isostructural series, oxidation zone, hydrothermal synthesis.

Résumé

Les termes de la série isostructurale de la cryptomélane représentent les phases les plus stables des oxydes de manganèse que l'on peut trouver dans la zone d'oxydation des grands gisements et des filons. La présence des termes intermédiaires entre le pôle K^+ et Ba^{2+} ou entre le K^+-Ba^{2+}-Pb^{2+} est aussi fréquente dans un gisement classique de hollandite comme celui de Kajlidongri (Inde) que dans un gisement classique de coronadite tel que celui d'Imini (Maroc). Ce sont les propriétés optiques, le faciès au microscope électronique à balayage, l'analyse ponctuelle et le cliché aux rayons X qui permettent une bonne identification de ces termes.

L'importance de ces termes intermédiaires, ainsi que les rapports observés lors de l'analyse ponctuelle entre le K^+, Ba^{2+} et le Pb^{2+}, suggèrent la possibilité d'un remplacement dirigé vers la valence supérieure.

Les résultats des travaux de synthèse concordent assez bien avec ceux recueillis sur les gisements de manganèse les plus connus. Ces résultats mettent en évidence que, dans les conditions voisines de celles de la zone d'oxydation, seule la cryptomélane peut être obtenue – alors que les autres termes (la hollandite et la corona-

[1] Laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, U.A. 286, 61, Rue de Buffon, 75005 Paris Cedex, France.

[2] Laboratorium für Elektronenmikroskopie Universität Bern, Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9.

dite) ne peuvent être obtenus que dans des conditions proches de celles des processus hydrothermaux. Ces données sont susceptibles de rendre compte de la monotonie minéralogique de la zone d'oxydation des grands gisements manganésifères d'Afrique de l'Ouest.

La cryptomélane de synthèse obtenue par la méthode hydrothermale est largement cristallisée et très voisine du terme potassique trouvé dans le gisement de Kajlidongri (Inde).

Dans le cas de la hollandite, les travaux de synthèse permettent d'apprécier le rôle joué par le contenu en Ba^{2+} des tunnels sur la variation des paramètres cristallographiques.

Mots-clés: série isostructurale, cryptomélane, hollandite, coronadite, termes intermédiaires, zone d'oxydation, processus hydrothermaux, synthèse.

Introduction

L'étude minéralogique des oxydes de manganèse dans les grands gisements met en évidence la prédominance des termes de la série isostructurale de la
cryptomélane ($K_{1-2}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$) -
hollandite ($[Ba, K]_{1-2}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$) -
coronadite ($Pb_{1-2}Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$)
dans la zone d'oxydation de ces concentrations (PERSEIL et GRANDIN, 1978, 1985, PERSEIL, 1986).

Cette série isostructurale possède un réseau $[Mn_8O_{16}]$ qui offre des tunnels (Fig. 1) à des ions d'un grand rayon ionique (1.19, 1.35 et 1.38 Å tels que le Pb^{2+} le Ba^{2+} et le K^+). Le réseau porte une ou deux charges négatives qui sont compensées par le grand cation. L'équilibre des charges est réalisé grâce à la présence du Mn^{3+} dont le rayon ionique est de 0.58 Å. A cause de son rayon ionique -0.67 Å (SHANNON, 1976), le Mn^{2+} ne sera pas pris en considération.

Les variations des termes de cette série isostructurale (GIOVANOLI et PERSEIL, 1987), observées tant dans leur composition ponctuelle que dans leur structure interne, ont permis de mieux comprendre leur évolution par rapport à l'environnement génétique. L'interruption de la monotonie géochimique des cryptomélanes peut aussi être interprétée en fonction des conditions de gisement. Les observations et les données relatives aux échantillons des grands gisements ont été systématiquement confrontées avec les résultats obtenus sur les produits de synthèse, en vue d'envisager rapidement, en fonction de l'analyse ponctuelle, les modifications structurales possibles. On note des associations intimes entre les termes de la série isostructurale de la cryptomélane et ceux des psilomélanes; il s'agit même parfois de véritables intercroissances (TURNER et BUSECK, 1979). Il paraît important de distinguer ces deux phénomènes et d'apprécier leur signification.

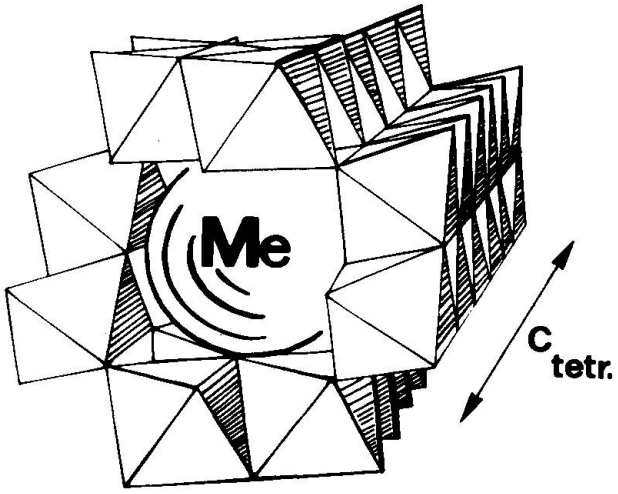


Fig. 1 Structure simplifiée de la cryptomélane-hollandite-coronadite. Le $[Mn_8O_{16}]$ est représenté d'une manière schématique en octaèdres condensés de quatre doubles chaînes.

Afin de saisir les rapports entre la variation de la composition chimique et les conditions de gisement des termes de la série isostructurale de la cryptomélane, nous avons repris l'étude des échantillons les plus connus dans la littérature comme la hollandite de Kajlidongri (Inde) et la coronadite de Imini (Maroc), de la collection de J. ORCEL, que nous avons comparés aux termes de cette série les plus répandus dans la zone d'oxydation des gisements d'Afrique de l'Ouest et du Brésil.

La Hollandite de Kajlidongri

Les concentrations manganésifères de Kajlidongri sont enfermées dans des formations métamorphiques de la zone à biotite (ROY and ADHYA, 1964). Les échantillons que nous avons analysés proviennent du contact des veinules de quartz avec le minerai des schistes. Une génération de feldspath potassique dans la roche semble contemporaine de la hollandite.

Le MnO_2 des sédiments pélitiques, sous l'effet de l'augmentation de la température, passe en braunite et bixbyite. On observe la présence, auprès des oxydes de manganèse, de la spessartite-rhodonite, des pyroxènes manganésifères, l'alurgite, l'apatite et le quartz (ROY, 1966). NAYAK (1964) précise que c'est essentiellement au voisinage des veinules postérieures de quartz que l'on note, dans ce gisement, le développement de la hollandite; cet auteur suggère un lien étroit entre l'activité des fluides résiduels et la présence de la hollandite. KAYUPOVA (1974) fait la même remarque pour la hollandite et la coronadite des concentrations manganésifères du Kazakhstan central. Si l'on doit à FERMOR (1906, 1909, 1917) la découverte de la hollandite, c'est le travail de BYSTRÖM et BYSTRÖM (1950), qui a permis la connaissance de la structure des termes de la série isostructurale de la cryptomélane. Les analyses cristallochimiques effectuées par ces deux chercheurs sur des échantillons des oxydes manganésifères du district de Ultevis (Suède) ont mis en évidence l'importance des termes intermédiaires. BYSTRÖM et BYSTRÖM (1950) signalent en outre la déformation du réseau de la hollandite qui peut devenir pseudo-tétragonal, monoclinique, alors qu'en règle générale la symétrie des termes de la série isostructurale est tétragonale, et que les chaînes d'octaèdres de MnO_6 sont allongées suivant l'axe c. MUKHERJEE (1960) ainsi que POST et al. (1982) insistent sur la symétrie des termes de cette série isostructurale et soulignent que pour tous les échantillons de cryptomélane la symétrie reste toujours tétragonale, alors qu'elle présente les caractéristiques de la symétrie monoclinique pour tous les échantillons de hollandite analysés. Les tunnels définis par les chaînes d'octaèdres possèdent, dans le cas des termes de la série isostructurale, une section presque carrée. TURNER et BUSECK (1979) notent ce type de tunnel 2x2.

FACIES MICROSCOPIQUES ET CARACTERISTIQUES OPTIQUES

Les échantillons analysés présentent deux types de faciès:

A - Un faciès massif prismatique marqué par de nombreuses fissures de retrait thermique (Fig. 2). A la faveur des fissures apparaît un faciès aciculaire (Fig. 3).

B - Un faciès aciculaire «classique» qui envahit et remplace totalement l'oxyde primaire.

Les propriétés optiques des surfaces polies correspondant aux deux faciès paraissent sensiblement différentes; le faciès «A» possède une réflectance moyenne supérieure (24% à 600 nm) à celle du faciès «B» (22% à 600 nm). Les effets d'anisotropie du faciès «B» sont plus importants que ceux du faciès «A».

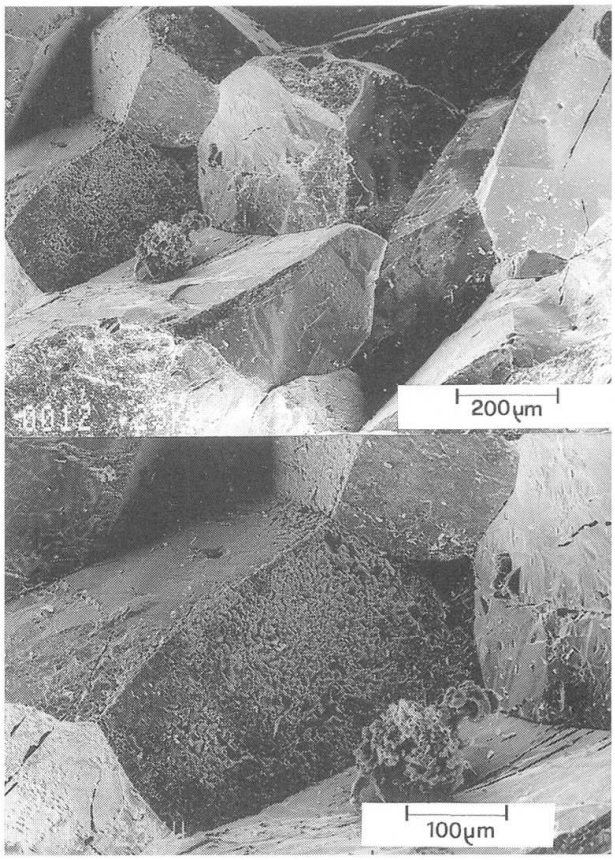


Fig. 2 Faciès massif prismatique de la hollandite de Kajlidongri, marqué par de nombreuses fissures de retrait thermique.

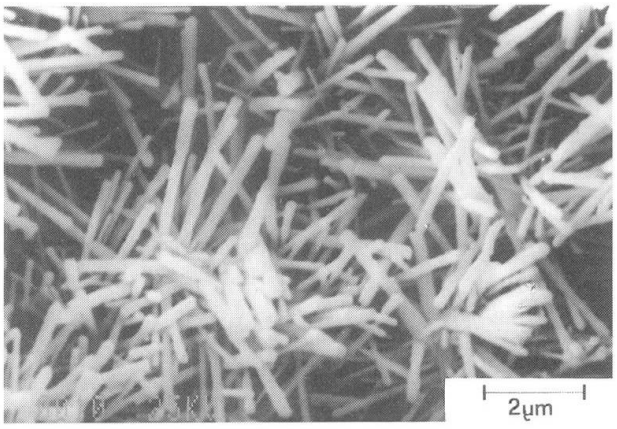


Fig. 3 Faciès aciculaire, assez caractéristique de la cryptomélane; ce faciès apparaît à la faveur des fissures de retrait thermique.

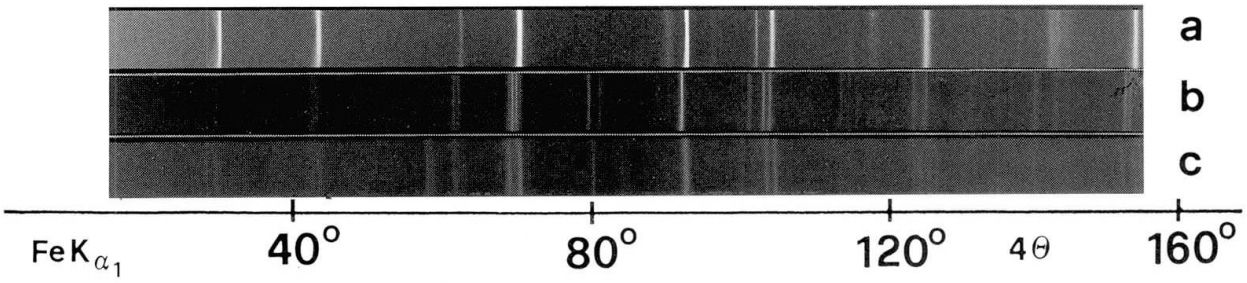


Fig. 4 Les diagrammes de diffraction aux rayons X: a) La hollandite de Kajlidongri tétragonale; b) La hollandite de Kajlidongri monoclinique; c) La hollandite de synthèse (GIOVANOLI et BALMER, 1981).

VARIATION DE LA COMPOSITION PONCTUELLE DE LA HOLLANDITE DE KAJLIDONGRI ET MODIFICATIONS DANS LA STRUCTURE

L'analyse ponctuelle du faciès «A» indique plutôt un terme potassique (tableau 1). L'analyse ponctuelle a été effectuée à la microsonde CAMEBAX du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Les conditions analytiques étaient les suivantes: énergie d'activation 15kV, temps d'intégration 6 s, courant échantillon 10nA. Le cliché Guinier (Fig. 4) correspond à une cryptomélane tétragonale. Les teneurs en Ba^{2+} ne sont pas négligeables, mais nettement inférieures à celles en K^+ et Na^+. On peut d'ailleurs souligner que les échantillons de Kajlidongri qui revêtent ce faciès renferment les teneurs les plus fortes en Na^+ connues jusqu'à présent. La présence du Sr^{2+} est également à noter.

La comparaison des analyses dont les résultats sont donnés dans le tableau 1 nous montre qu'à l'analyse ponctuelle présentant le total le plus faible correspond le plus fort remplissage des tunnels. Ce très faible total ne tient pas compte du H_2O enfermé dans les tunnels et pourrait de surcroît être en partie redevable à une très discrète intercroissance avec un terme plus riche en H_2O.

L'analyse ponctuelle du faciès «B» (tableau 2) nous permet de constater des différences remarquables par rapport au faciès A. Non seulement les teneurs très élevées en Ba^{2+} et l'absence du K^+, Na^+, Sr^{2+} suggèrent un remplissage complet des tunnels uniquement par le Ba^{2+}, mais on peut noter également qu'une partie importante du Mn^{4+} est remplacée par le Fe^{3+}. Le plomb qui apparaît en traces discrètes dans le faciès A se manifeste d'une manière plus significative dans le faciès B. Le cliché Guinier (Fig. 4) correspond à une hollandite monoclinique.

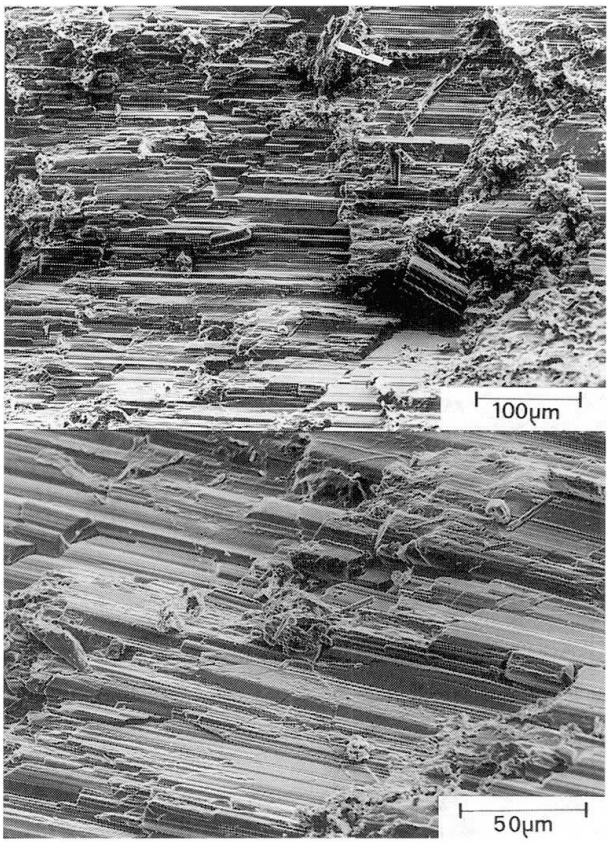


Fig. 5 Faciès aciculaire de la hollandite de Kajlidongri.

L'existence des pôles de la série isostructurale à côté des termes intermédiaires dans le même gisement pose le problème de la possibilité des remplacements des cations à gros rayon ionique dans les tunnels de la structure. Les travaux de synthèse soulignent le caractère inéchangeable du contenu des tunnels (GIOVANOLI et BALMER, 1981); on peut remarquer cependant que les travaux concernent essentiellement les pôles et qu'un remplacement hétérovalent dirigé n'est pas à exclure dans un milieu favorable à la formation des termes intermédiaires.

Tab. 1 Composition ponctuelle de la hollandite tétragonale de Kajlidongri (Inde).

MnO_2	83.67	85.95	84.23	82.61	82.10	84.12	85.21	79.00
Fe_2O_3	1.55	1.33	1.11	1.48	1.43	1.55	1.53	1.41
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.05	0.23
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	0.05	0.00	0.12	0.00	0.00	0.03	0.12	0.00
CoO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.22	0.01	0.00
CuO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.22	0.01	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.16	0.00
SiO_2	0.23	0.14	0.60	0.22	0.11	0.19	0.93	2.93
Al_2O_3	0.18	0.10	0.28	0.13	0.00	0.00	0.04	0.14
K_2O	6.55	6.44	6.18	6.17	6.07	5.95	5.62	5.54
Na_2O	1.60	1.40	1.75	1.49	1.80	1.58	1.68	2.55
BaO	1.04	1.13	0.00	1.03	1.93	1.48	1.90	0.85
SrO	0.28	0.31	0.00	0.16	0.15	0.45	0.34	0.31
Total	95.30	96.80	94.29	93.36	93.62	95.97	97.59	92.94
Mn^{4+}	7.41	7.49	7.44	7.46	7.45	7.43	7.37	7.06
Fe^{3+}	0.15	0.12	0.10	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
Si	0.04	0.01	0.07	0.02	0.01	0.02	0.11	0.37
Al	0.02	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	7.62	7.63	7.65	7.64	7.60	7.64	7.63	7.58
K	1.07	1.03	1.00	1.02	1.01	0.97	0.89	0.91
Na	0.39	0.34	0.43	0.37	0.45	0.39	0.40	0.64
Ba	0.05	0.05	0.00	0.05	0.09	0.07	0.09	0.04
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sr	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02
Total	1.53	1.44	1.43	1.45	1.56	1.46	1.40	1.60

Tab. 2 Composition ponctuelle de la hollandite monoclinique de Kajlidongri (Inde).

MnO_2	67.03	67.37	67.80	67.85	67.89	67.90	67.92	68.74
Fe_2O_3	8.95	9.85	8.38	8.58	8.26	8.20	8.84	9.33
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	0.37	0.30	0.68	0.73	0.50	0.00	0.62	0.40
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CuO	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.01
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.14	0.00	0.00
ZnO	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
SiO_2	0.16	0.17	0.31	0.18	0.18	0.29	0.23	0.16
Al_2O_3	0.45	0.41	0.00	0.38	0.49	0.69	0.47	0.44
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.10
Na_2O	0.02	0.09	0.00	0.01	0.17	0.06	0.03	0.10
BaO	17.12	17.74	17.53	17.21	17.68	17.87	17.64	17.20
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	94.38	95.93	94.76	94.94	95.21	95.24	95.91	96.50
Mn^{4+}	6.68	6.62	6.75	6.73	6.72	6.69	6.68	6.68
Fe^{3+}	0.97	1.05	0.90	0.92	0.89	0.88	0.94	0.98
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Zn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02
Al	0.07	0;06	0.00	0.06	0.08	0.11	0.08	0.07
Total	7.76	7.77	7.67	7.73	7.71	7.73	7.73	7.75
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Na	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Ba	0.96	0.98	0.99	0.96	0.99	0.99	0.98	0.94
Pb	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01
Total	0.97	1.01	1.01	0.98	1.00	0.99	1.00	0.98

La Coronadite d'Imini (Maroc)

Les concentrations manganésifères d'Imini se trouvent au pied du versant Sud du Haut Atlas. Elles sont définies comme syngénétiques et sédimentaires par VINCIENNE (1956). Ces concentrations sont directement liées à la transgression du Crétacé moyen qui repose tantôt sur les grès et basaltes du Permo-Trias, tantôt sur les schistes primaires, tantôt sur des formations volcaniques.

Associée à la pyrolusite et à la hollandite, la coronadite se manifeste à Imini, en une couche minéralisée dans la zone de passage d'une sédimentation détritique à une sédimentation dolomitique.

Dans les concentrations manganésifères d'Imini la hollandite des filons, visiblement liée à l'activité des fluides résiduels, présente les mêmes caractéristiques géochimiques que la hollandite étroitement associée à la coronadite. De plus, les termes de la série isostructurale remplacent souvent les produits d'altération des feldspaths dans les formations du socle. Toutes ces caractéristiques paraissent de nature à établir une relation étroite entre les termes de la série isostructurale et l'activité hydrothermale à Imini.

L'origine du plomb dans la coronadite d'Imini peut être attribuée à la remobilisation des minéralisations plombeuses stratiformes ou filoniennes, concentrées ou dispersées, ainsi que l'indique POUIT (1964).

FACIES MICROSCOPIQUE ET PROPRIETES OPTIQUES

Ainsi qu'on peut le constater grâce au microscope électronique à balayage, la coronadite d'Imini (PERSEIL et PINET, 1976) est caractérisée par un faciès fibreux d'une grande finesse, qui constitue des concrétions. Les observations au microscope électronique à transmission portant sur la coronadite de synthèse permettent un meilleur aperçu de son faciès cristallographique (Fig. 6).

La réflectance et l'anisotropie de la coronadite sont sensiblement supérieures à celles de tous les autres termes de la série (à 600 nm, la réflectance moyenne est au dessus de 25%); en règle générale, on constate que la réflectance est plus forte au fur et à mesure que le Pb^{2+} est prédominant dans les tunnels.

Fig. 6 Faciès de la coronadite de synthèse.

Grâce aux examens aux rayons X de la partie centrale de certaines concrétions de coronadite (considérées par ORCEL, 1942, comme étant du gel de coronadite), nous avons pu identifier la birnessite (Ca, Na) $(Mn^{2+},Mn^{4+})_7O_{14} \cdot 3\ H_2O$ – le degré d'oxydation du manganèse dans la birnessite est compris entre 1.8 et 1.95) et la birnessite z-désordonnée légèrement plombifère. Ces observations méritent d'être interprétées à la lumière des résultats obtenus sur les produits de synthèse.

VARIATION DE LA COMPOSITION PONCTUELLE DE LA CORONADITE D'IMINI: ESSAI D'INTERPRETATION DE LA SUCCESSION DES PHASES DANS CE GISEMENT

Les observations microscopiques nous avaient permis d'identifier deux faciès à travers

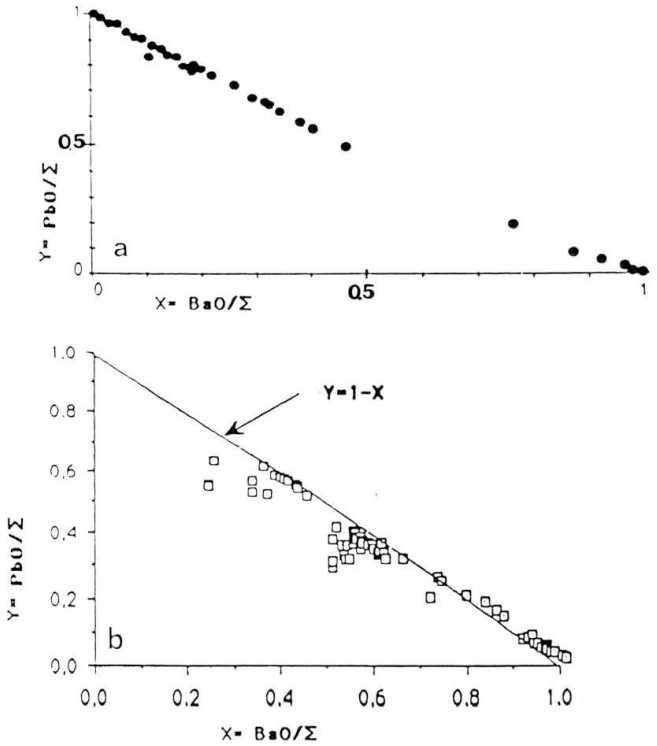


Fig. 7 Hollandite-Coronadite: relation entre le PbO et le BaO. Σ = BaO + K_2O + PbO. On peut constater sur les deux figures l'importance des termes intermédiaires de la série isostructurale, aussi bien dans la couche minéralisée à prédominance de coronadite (a), que dans l'ensemble (b) des concentrations manganésifères d'Imini (Maroc).

les nombreuses surfaces polies analysées dans ce gisement:

1) Un faciès fibreux, fortement anisotrope, qui se dispose en concrétions de fibres très fines, à la périphérie. L'analyse ponctuelle de ce faciès (tableau 3) révèle la prédominance du plomb dans les tunnels, ainsi qu'un sensible remplacement du Mn^{4+} par l'alumine. Les éléments de transition et la silice se trouvent à l'état de traces.

2) Un faciès massif, pratiquement isotrope, dans la partie centrale des concrétions. L'observation aux forts grossissements permet aussi de retrouver ce faciès à la périphérie de certaines concrétions des fibres. Ce faciès présente, lors de l'analyse ponctuelle, des teneurs plus faibles en PbO que le premier faciès (tableau 3) et des teneurs élevées en K_2O + BaO. Les analyses ponctuelles des plages pratiquement isotropes, entre les fibres de coronadite (tableau 3) indiquent uniquement la présence du BaO. On peut remarquer que les teneurs les plus fortes en BaO correspondent généralement aux plus faibles teneurs en PbO. L'amélioration de la cristallinité de la coronadite est parallèle à l'avancement du plomb dans les tunnels de la structure; c'est ainsi que l'on constate la meilleure cristallinité (Fig. 8) dans les plages où l'analyse ponctuelle révèle la prédominance du plomb. La Fig. 7 montre l'excellente corrélation négative qui existe entre le Ba et le Pb dans la coronadite - les deux éléments se substituent mutuellement. L'hypothèse de l'évolution du faciès isotrope vers le faciès fibreux pendant que s'effectuait l'apport en plomb nous semble la plus vraisemblable. Les conditions de cette évolution pourraient être très proches de celles observées durant la synthèse de cet oxyde.

La Cryptomélane

La cryptomélane est le terme le plus courant de la série isostructurale; elle correspond au pôle potassique. Chaque fois que se manifeste dans les concentrations manganésifères un phénomène de remplacement de la pyrolusite, l'analyse ponctuelle permet de constater que le premier occupant des tunnels est le K^+.

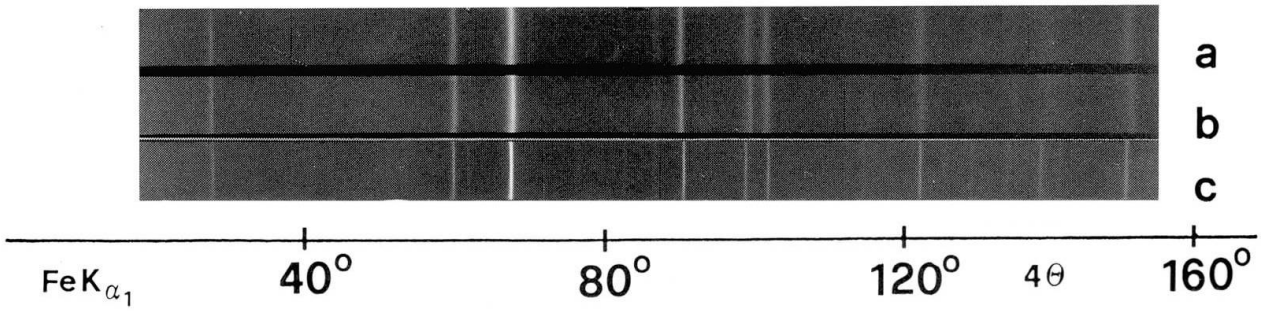


Fig. 8 Les diagrammes de diffraction aux rayons X: a) La coronadite d'Imini. b) et c) La coronadite de synthèse.

Tab. 3 Evolution de la composition ponctuelle de la coronadite d'Imini (Maroc) en fonction de sa cristallinité

	1	2	3	4	5	6	7	8
MnO_2	64.32	74.00	69.16	66.92	70.38	66.54	67.25	65.67
Fe_2O_3	1.31	0.79	1.77	0.00	2.47	0.07	0.31	0.29
PbO	6.48	8.92	19.17	27.93	20.57	29.19	29.12	30.53
CoO	0.00	0.25	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	0.22	0.28	0.00	0.00	0.00	0.20	0.26	0.11
NiO	0.00	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.18
ZnO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
SiO_2	0.73	0.42	0.35	0.36	0.39	0.33	0.20	0.00
Al_2O_3	0.81	1.01	1.84	3.05	2.04	2.66	2.77	2.84
K_2O	1.27	0.95	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00
Na_2O	0.22	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	3.63	6.48	3.81	0.00	3.62	0.05	0.04	0.00
SrO	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	79.05	93.32	96.24	98.28	99.49	99.05	99.96	99.88
Mn^{4+}	7.28	7.30	7.06	6.97	6.98	6.97	6.97	6.93
Fe^{3+}	0.16	0.08	0.19	0.00	0.26	0.00	0.03	0.03
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Si	0.12	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.00
Al	0.15	0.17	0.32	0.54	0.34	0.47	0.49	0.51
Total	7.73	7.56	7.62	7.56	7.63	7.51	7.54	7.52
K	0.26	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.28	0.34	0.76	1.13	0.79	1.19	1.17	1.25
Ba	0.23	0.36	0.22	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	0.84	0.92	0.98	1.13	0.99	1.19	1.17	1.25

1 et 2:Partie centrale des concrétions possédant une faible cristallinité (les clichés aux rayons X correspondent à la birnessite z-désordonnée). 3 passe à 4; 5 passe à 6;7 passe à 8 (les clichés aux rayons X correspondent à la coronadite).

Tab. 4 Composition ponctuelle des cryptomélanes de la zone d'oxydation des grands gisements d'Afrique de l'Ouest et du Brésil

	1	2	3	4	5	6
MnO_2	90.27	88.66	90.34	93.96	93.50	94.92
Fe_2O_3	0.72	0.97	0.01	0.03	0.09	0.00
PbO	0.25	0.20	0.00	0.11	0.38	0.04
CoO	0.35	0.60	0.26	0.00	0.00	0.00
CuO	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.18
NiO	0.04	0.18	0.20	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
SiO_2	0.19	0.07	0.19	0.08	0.75	0.00
Al_2O_3	0.16	0.11	0.07	0.74	0.00	0.00
K_2O	4.18	4.39	4.57	3.09	4.93	4.97
Na_2O	0.12	0.18	0.08	0.35	0.22	0.23
BaO	0.06	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
SrO	0.19	0.14	0.10	0.05	0.00	0.00
Total	96.53	95.90	95.95	98.41	99.87	100.34
Mn^{4+}	7.70	7.66	7.75	7.76	7.69	7.79
Fe^{3+}	0.06	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.03	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	0.02	0.00	0.02	0.01	0.08	0.00
Al	0.02	0.00	0.02	0.09	0.00	0.00
Total	7.83	7.82	7.84	7.76	7.77	7.80
K	0.65	0.70	0.72	0.47	0.74	0.75
Na	0.02	0.04	0.01	0.08	0.05	0.05
Ba	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Sr	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Total	0.68	0.77	0.73	0.55	0.80	0.80

1,2,3 : Mokta ,Tambao,Nsuta (Afrique de l'Ouest)

4,5,6 : Amapa (Brésil)

Chaque découverte de coronadite (LIAKOPOULOS et al., 1986) ou de hollandite a mis en évidence également et d'abord la présence de la cryptomélane.

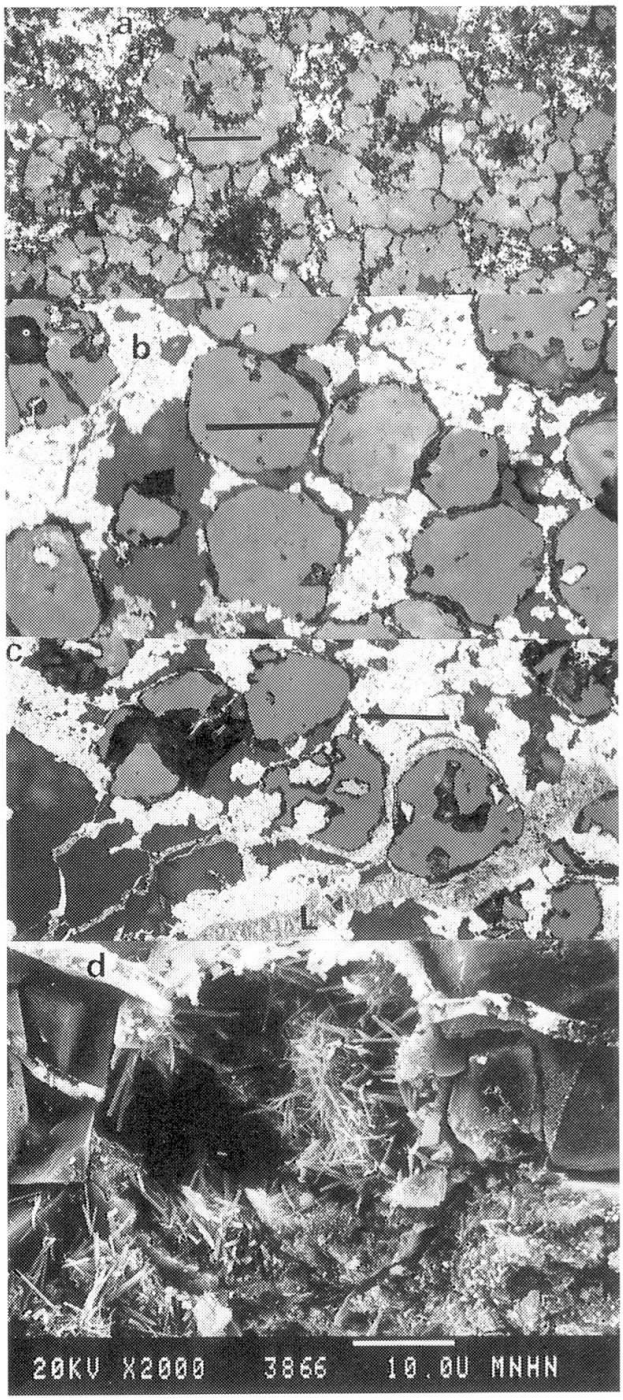
Les processus d'altération dans les grands gisements ferro-manganésifères aboutissent dans un premier temps à un processus de remobilisation du manganèse (Mn^{2+} des silicates ou carbonates [PERSEIL et GRANDIN, 1985]). La première phase issue de ces processus est la cryptomélane, qui remplace le plus souvent la matrice quartzeuse ou des silicates plus ou moins altérés (Fig. 9).

L'anisotropie et la réflectance de la cryptomélane sont sensiblement inférieures à celle de la coronadite (PERSEIL et PINET, 1976).

Le remplacement du Mn^{4+} par le Fe^{3+} ou par Al^{3+} est peu fréquent dans la zone d'oxydation pour ce terme de la série isostructurale (tableau 4). Les éléments de transition, et plus particulièrement le cobalt se rencontrent plus fréquemment dans la cryptomélane de la zone d'oxydation des gisements d'Afrique de l'Ouest que dans la cryptomélane du Brésil. La monotonie de la cryptomélane est interrompue lorsque les concentrations manganésifères ont subi les effets des fluides résiduels; il en est ainsi par exemple au voisinage du gisement de Tambao, où l'on remarque l'apparition du baryum dans les tunnels, en même temps que le remplacement du Mn^{4+} par le Fe^{3+} devient plus important.

La présence des fluides résiduels dans des concentrations manganésifères des Alpes (PERSEIL, 1985) a favorisé dans un premier temps la stabilisation du MnO_2 sous forme de cryptomélane; toutefois par la suite, ce sont le Sr^{2+} ainsi que le Ba^{2+} qui ont occupé les tunnels.

Si l'on observe la présence du K^+ dans les tunnels de la structure - s'agissant de concentrations qui, comme celles de Kajlidongri ou Imini, ont de toute évidence subi les effets des solutions hydrothermales, on peut aussi souligner que la formation de la cryptomélane dans la zone d'oxydation des grands gisements d'Afrique de l'Ouest et du Brésil est essentiellement le résultat des processus d'altération. Comme on le voit sur la Fig. 9 les grenats des niveaux manganésifères subissent d'abord une hydrolyse, plus intense dans la partie centrale (Fig. 9a) mais visible également à la périphérie (Fig. 9a et b) marquée par un liséré foncé. Lors de ce processus d'altération, le Mn^{2+} est mobilisé et réagit sur les niveaux moins altérés, en



a) b) c) d)

Fig. 9 La cryptomélane dans la zone d'oxydation des grands gisements d'Afrique de l'Ouest:

a) Grenats hydrolysés et cryptomélane (blanc) remplaçant la matrice de quartz. Lumière réfléchie naturelle. Le tiret = 20μm.
b) La cryptomélane (blanc) remplaçant la matrice de quartz. Le tiret = 20μm.
c) La cryptomélane (blanc) remplaçant aussi bien la matrice de quartz que les grenats. Une veinule de lithiophorite (L) traverse la plage. Le tiret = 20μm.
d) Remplacement du grenat par la cryptomélane. Le faciès en aiguilles de la cryptomélane est très caractéristique. Microscope électronique à balayage.

remplaçant aussi bien la matrice siliceuse (Fig. 9b et c) que les grenats. Le potentiel ionique très faible du K^+ explique en grande partie sa fixation rapide dans les tunnels de la structure, dans le cas des oxydes situés dans la zone d'oxydation des grands gisements.

Synthèse de la Hollandite-Coronadite-Cryptomélane

HOLLANDITE

La synthèse de la hollandite a été réalisée par GIOVANOLI et BALMER, (1981) à partir de Ba-birnessite par chauffage pendant 20h dans un four entre 500 et 800 °C. Le produit obtenu est une hollandite orthorhombique avec un excès de Ba^{2+}. Si l'on plonge cette hollandite dans une solution nitrique 2-M, l'on peut constater dès les premières minutes une modification de la symétrie ainsi que du rapport Ba/Mn. Le produit passe d'une symétrie orthorhombique à une symétrie monoclinique avec variation de l'angle β (tableau 5).

La hollandite peut aussi être synthétisée par voie hydrothermale; le procédé est analogue à celui décrit pour la coronadite et la cryptomélane.

Tab. 5 Variation des paramètres de la hollandite synthétisée au four, en fonction du temps de traitement par le HNO_3 2M à 80° C

	a₀	b₀	c₀	β
Hollandite synthétisée au four	10.06Å	2.885Å	9.75Å	90°
Après 5'de traitement	10.06Å	2.885Å	9.75Å	90°
Après 24h de traitement	10.00Å	2.858Å	9.72Å	91°
Après 61 jours de traitement	9.91Å	2.855Å	9.74Å	90°6'

CORONADITE

La méthode hydrothermale est la seule qui ait permis la synthèse de la coronadite. Cette synthèse se fait à partir de γ-MnOOH, et de $Pb(NO_3)_2$ dans l'autoclave à 500 °C sous 2 Kbar pression pendant dix jours. Il n'est pas inutile de préciser que la symétrie de la coronadite reste toujours tétragonale.

CRYPTOMELANE

On doit rappeler que l'une des premières cryptomélanes fut obtenue par simple fusion de KNO_3+MnO_2 à 700 °C (DELANO, 1950). Il existe en outre une méthode hydrothermale en autoclave, qui part de γ-MnOOH, $KClO_3$, KCl, et H_2O à 500 °C et 2 Kbar pendant dix jours; on aboutit ainsi à un produit qui correspond à la formule: $K_{\approx 1}Mn_8O_{16}$. Les aiguilles obtenues par cette méthode sont plus importantes du point de vue de la taille. La symétrie des produits, indépendamment de la méthode utilisée, reste toujours tétragonale.

Les observations recueillies lors des synthèses témoignent de la facilité avec laquelle le Ba^{2+} entre dans le réseau de la cryptomélane ou dans celui de la coronadite – même lorsque cet élément se trouve à l'état de trace dans les produits ou les installations utilisés.

Conclusions

A partir de nombreuses observations microscopiques ainsi que de l'analyse ponctuelle et cristallographique, il est possible de dégager les traits essentiels qui caractérisent les oxydes de manganèse qui forment la série isostructurale de la cryptomélane:

– L'enrichissement en K^+ et Ba^{2+} du milieu de formation des oxydes de manganèse a comme premier effet le passage de la pyrolusite en cryptomélane-hollandite, le Ba^{2+} pouvant remplacer totalement le K^+.

– La coronadite semble se former à partir d'une phase faiblement cristallisée (birnessite z – désordonnée); les clichés aux rayons X n'indiquent que deux réflexions, l'une à 2,40 Å et l'autre à 1,40 Å. Cette phase faiblement cristallisée renferme du Ba^{2+} et du Pb^{2+}, parfois aussi du K^+; son enrichissement en Pb^{2+} a lieu en même temps que la disparition du Ba^{2+} du réseau.

L'origine du plomb dans la coronadite doit être recherchée dans les anciennes concentrations plombeuses remobilisées.

Les travaux sur la synthèse des termes de la série isostructurale ont mis particulièrement en lumière le rôle des processus hydrothermaux lors de leur formation; ce rôle apparaît également dans les concentrations naturelles, si l'on excepte toutefois les grands gisements d'Afrique de l'Ouest (la concentration du man-

ganèse est due en grande partie, dans ce type de gisement, à l'altération des grenats), où le K^+ semble prédominer à l'intérieur des tunnels de la structure.

Références

BYSTRÖM, A. and BYSTRÖM, A.M. (1950): The structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and α-MnO_2. Acta Cryst. 3, 146–154.

DELANO, P.H. (1950): Classification of manganese dioxides. Indust. & Eng. Chemistry, 42, 523–527.

FERMOR, L.L. (1906): Notes on the petrology and manganese ore deposits of the Sausar Tahsil, Chindwara District, Central Provinces, Record, Geol. Surv. India, 33, 162–228.

FERMOR, L.L. (1909): The manganese ore deposits of India. Memoir, Geol. Surv. India, 37.

FERMOR, L.L. (1917): On the crystallography and nomenclature of hollandite. Record, Geol. Surv. India, 47.

GIOVANOLI, R. and BALMER, B. (1981): A new synthesis of hollandite. A possibility for immobilization of nuclear wast. Chimia, 35, (2), 53–55.

GIOVANOLI, R. et PERSEIL, E.A. (1987): La série isostructurale cryptomélane-hollandite-coronadite: critères d'identification des termes de cette série par rapport aux psilomélanes; intercroissances. 112e Congrès National des Sociétés Savantes, Lyon, Section des Sciences, I, 195–208.

KAYUPOVA, M.M. (1974): Minéralogie des minerais de fer et manganèse dans l'Atasu occidental (Kazakhstan central) Alma-Ata, 230, (en russe).

LIAKOPOULOS, A., PERSEIL, E.A. et BOULEGUE, J. (1986): Les minéralisations manganésifères du Cap Vani (Milos-Grèce) 11e réunion annuelle de Sciences de la Terre, Clermont-Ferrand, 113.

MUKHERJEE, B. (1960): Space group and cell dimensions of a specimen of hollandite. Acta Cryst., 13, 164–165.

NAYAK, V.K. (1964): Origin of hollandite from Kajlidongri mine, Madhya Pradesh, India. Mineral. Mag., 33, 934–935.

ORCEL, J. (1942): La coronadite et le minéral qui la renferme dans les gîtes de manganèse de l'Imini, Sud marocain. Bull. Soc. Fr.; Minér. 65, 73–114.

PERSEIL, E.A. et PINET, M. (1976): Contribution à la connaissance des romanéchites et des cryptomélanes-coronadites-hollandites. Traits essentiels et paragenèses. Contrib. Mineral. Petrology, 55, 191–204.

PERSEIL, E.A. et GRANDIN, G. (1978): Evolution minéralogique du manganèse dans trois gisements d'Afrique de l'Ouest: Mokta, Tambao, Nsuta. Mineral Deposita, 13, 295–311.

PERSEIL, E.A. et GRANDIN, G. (1985): Altération supergène des protores à grenats manganésifères dans quelques gisements d'Afrique de l'Ouest. Mineral. Deposita, 20, 211–219.

PERSEIL, E.A. (1985): Quelques caractéristiques des faciès à oxydes de manganèse dans le gisement de St.-Marcel, Praborna, V. Aoste, Italie. Mineral. Deposita, 20, 271–276.

PERSEIL, E.A. (1986): Signification génétique de la lithiophorite (Al, Li) $MnO_2(OH)_2$ dans le gisement manganésifère de Serra do Navio, Brésil. Can. Mineral. 24, 461–468.

POST, J.E. VON DREELE, R.B. and BUSECK, P.R. (1982): Symmetry and Cation Displacements in Hollandites: Structure Refinements of Hollandite, Cryptomelane and Priderite. Acta Cryst. B 38, 1056–1065.

POUIT, G. (1964): Le manganèse dans la région de Tiaratine (Haut Atlas de Midelet, Maroc): origine syngénétique et confrontation avec une théorie hydrothermale. C.R. Acad. Sc. Paris, 258, 639–642.

ROY, S. and ADHYA, A.N. (1964): Mineralogical and textural study of the metamorphosed manganese ore body at Kajlidongri, Jhabua district, Madhya Pradesh. Proc. Ind. Sc. Congress, 51st & 52nd Session, 180.

ROY, S. (1966): Syngenetic manganese formation of India. Jadavpur, University-Calcutta, 32, 219.

SHANNON, R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst. A 32, 751–767.

TURNER, S. and BUSECK, P. (1979): Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths. Science, 203, 456–458.

VINCIENNE, H. (1956): Observations géologiques sur quelques gîtes marocains de manganèse syngénétique. XXe Congrès géologique international, Mexico, II, Africa, 248–268.

Manuscrit reçu le 24 mai 1988; manuscrit révisé accepté le 6 juillet 1988.