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

Band: 69 (1989)

Heft: 2

Artikel: L'association todorokite-birnessite dans les concentrations manganésifères de Falotta et Parsettens (Grisons-Suisse) et sa place dans la paragenèse

Autor: Perseil, E.A. / Giovanoli, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-52794

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: 13.07.2025

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

SCHWEIZ. MINERAL. PETROGR. MITT. 69, 283–288, 1989

L'association todorokite-birnessite dans les concentrations manganésifères de Falotta et Parsettens (Grisons-Suisse) et sa place dans la paragenèse

par *E.A. Perseil*[1] et *R. Giovanoli*[2]

Abstract

The close association of todorokite and birnessite in the manganese ore deposits of Falotta and Parsettens (Grisons, Switzerland) is due to oxidation of manganous carbonates and silicates in a late stage.

Microscopic and crystal chemical features of the two oxides are identical to those of classical todorokite and birnessite. The genetic significance of this association, however, is new. In previously reported occurrences of this association, birnessite has been the dehydration product of todorokite. In Falotta and Parsettens, on the contrary, the two oxides represent two successive oxidation processes differing from each other by the rate and degree.

Keywords: Todorokite, birnessite, Mn-ore oxidation, Falotta, Parsettens, Grisons, Switzerland.

Résumé

L'association étroite de la todorokite et de la birnessite, qui se manifeste dans les minéralisations manganésifères de Falotta et de Parsettens, est due à l'oxydation tardive des carbonates et silicates manganésifères.

Si les caractéristiques microscopiques et cristallochimiques de chacun de ces deux oxydes sont identiques aux caractéristiques des todorokites et birnessites classiques, par contre la signification génétique de cette association revêt ici une certaine originalité.

Dans tous les cas connus où cette association a été signalée, la birnessite est le produit de la déstabilisation de la todorokite; à Falotta et Parsettens par contre, ces deux oxydes représentent deux processus d'oxydation successifs différents l'un de l'autre par leur intensité et leur ampleur.

Introduction

Les radiolarites du Jurassique supérieur, qui reposent sur les ophiolites du domaine pennique (GEIGER, 1948) renferment souvent des concentrations manganésifères. Les minéralisations de Falotta et de Parsettens se situent dans la nappe de Platta du domaine pennique (EBERLI, 1988), qui se caractérise par une déformation et une recristallisation progressive du haut vers le bas.

Les particularités tectoniques de la région de Falotta ont favorisé la conservation des microstructures de nodules polymétalliques (PERSEIL et LATOUCHE, 1989), premiers témoins de la paragenèse primitive des concentrations manganésifères. Les oxydes de manganèse de la série isostructurale de la cryptomélane, qui accompagnent la braunite, ainsi que la todorokite et la birnessite, sont directement liés à la formation tardive des veinules qui coupent les formations primaires.

Les résultats des examens aux rayons X fournis par GEIGER (1948) laissent supposer la présence de la birnessite dans les produits désignés «wad».

Dans les concentrations pyrénéennes, la présence de la todorokite est généralement redevable à l'oxydation des veinules tardives de rhodo-

[1] Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, Laboratoire de Minéralogie, RA 286, 61 rue de Buffon, F-75005 Paris

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

nite (PERSEIL et al., 1974); cette todorokite évolue souvent en birnessite, ce qui explique la fréquente association de ces deux oxydes. A Rancié (Ariège), l'association de todorokite et birnessite, qui correspond à ce type d'évolution *non achevée,* fut longtemps désignée sous le nom de «ranciéite» (PERSEIL et GIOVANOLI, 1979).

La todorokite $(Ca,Na,K)(Mg,Mn^{2+})Mn_5O_{12}\cdot xH_2O$ et la birnessite $(Ca,Na,K)(Mg,Mn)Mn_6O_{14}\cdot 5H_2O$

L'oxydation des veinules tardives de tinzénite $Ca_2(Fe,Mn)2Al_2[BO_3OH/Si_4O_{12}]$, de rhodonite et de rhodochrosite est, dans les concentrations de Falotta et de Parsettens, à l'origine de la formation de fines concrétions de todorokite et birnessite – qui représentent ici l'association la plus récente d'oxydes.

Les todorokites les plus connues[1], telles que la todorokite de Todoroki – (YOSHIMURA, 1934) ou encore la todorokite associée à la birnessite dans les Htes Pyrénées – (PERSEIL et al., 1974), proviennent de l'oxydation des silicates et carbonates de manganèse. Le processus d'oxydation – qui aboutit soit à la todorokite, soit à la birnessite – relève, dans ces gisements, de l'altération hydrothermale.

Le développement du processus d'oxydation à travers les silicates et carbonates manganésifères de Falotta et de Parsettens est très variable: notable à travers les plages de tinzénite, très atténué par contre au proche voisinage des plages de rhodonite et de rhodochrosite.

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

L'oxydation de la tinzénite, dont nous avons souligné l'ampleur, avance à travers les cristaux suivant un dense réseau de cassures. Un ensemble de concrétions remplace progressivement la tinzénite (Fig. 1.A.). Les concrétions dont le diamètre ne dépasse pas 30µm (Fig. 1.A.) sont constituées de fines lamelles. Certaines concrétions conservent encore des témoins résiduels silico-alumineux de la tinzénite. Les lamelles ou plaquettes partiellement séparées, observées à très fort grossissement (Fig. 2) sont comparables aux lamelles de todorokite d'Ambollas, dans les Pyrénées Orientales (PERSEIL et GIOVANOLI, 1982).

[1] A l'exception des masses de todorokite primaire renfermées dans les concentrations manganésifères de la Province d'Oriente (Cuba).

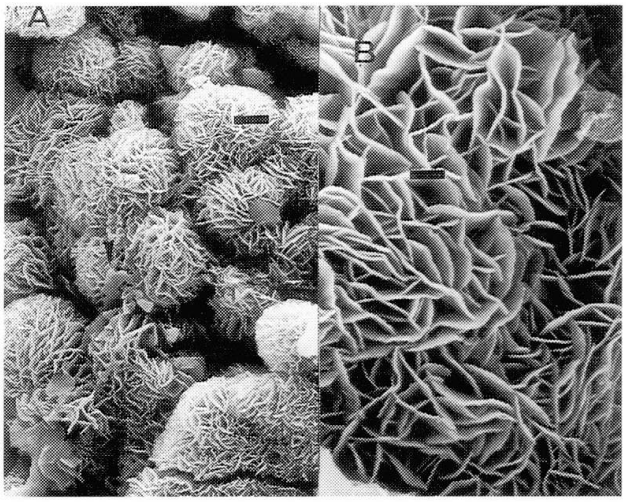

Fig. 1 La formation de la todorokite par l'oxydation de la tinzénite vue au microscope électronique à balayage.

A. - Détails des concrétions d'oxydes où l'on observe encore des résidus silico-alumineux-(flèche), le tiret = 10 µm.

B. - Détails sur l'agencement des lamelles de todorokite à l'intérieur des concrétions, le tiret = 3 µm.

On observe, au microscope électronique à transmission, des plaquettes d'environ 1 µm de diamètre et d'environ 200 Å d'épaisseur (Fig. 2). Ces plaquettes sont striées dans les trois directions trigonales. La symétrie est confirmée par la microdiffraction électronique (Fig. 2.B) dont les six premières réflexions donnent une valeur $d_{10.0}$ de 2,45 Å, et les six réflexions suivantes un $d_{11.0}$ de 1,43 Å. Ces chiffres indiquent une distance des ions Mn^{4+} en coordination octaédrique de $2{,}45 \bullet 2/\sqrt{3} = 2{,}83$. Cette donnée concerne aussi bien la birnessite que la todorokite. La différence entre les deux phases peut être établie surtout sur les clichés aux rayons X lorsque la réflexion à 10 Å (pour la todorokite) ou celle à 7 Å (pour la birnessite) apparaissent.

MICROSCOPIE OPTIQUE ET DIFFRACTION AUX RAYONS X

Les plages de tinzénite en voie d'oxydation sont lézardées par de fines dendrites de todorokite en lamelles. Comme on peut le constater sur la Fig. 3, ces lamelles de todorokite manifestent une nette tendance à remplacer les plages de tinzénite. En lumière naturelle réfléchie, les gerbes de todorokite claires, dont la réflectance est inférieure à 20% (à 600 nm), possèdent une légère

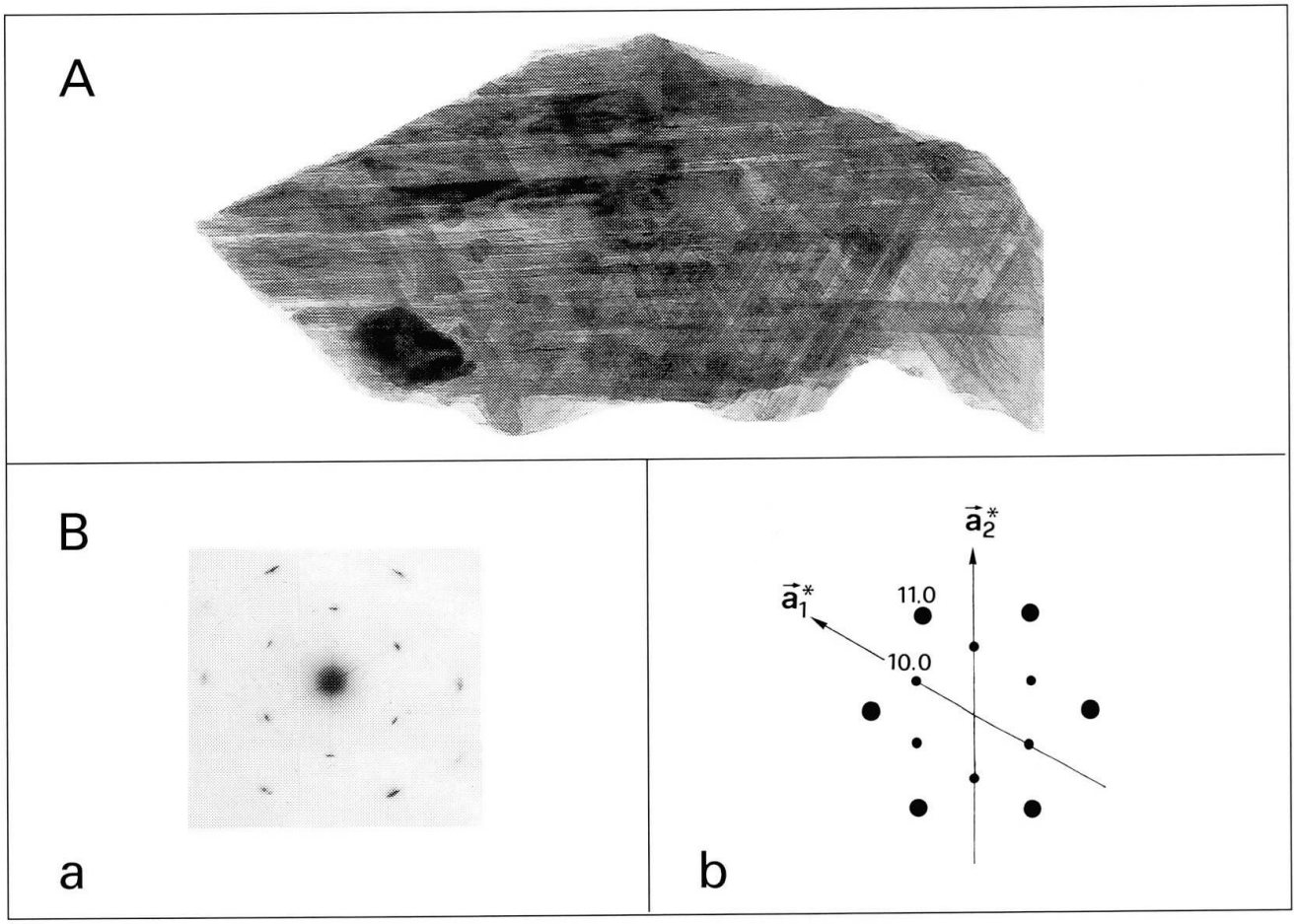

Fig. 2 A: Plaquette d'oxyde au microscope électronique en transmission 10'000 x, on observe des stries dans trois directions trigonales qui donnent l'impression de macles.
B: Microdiffraction électronique de la plaquette A.

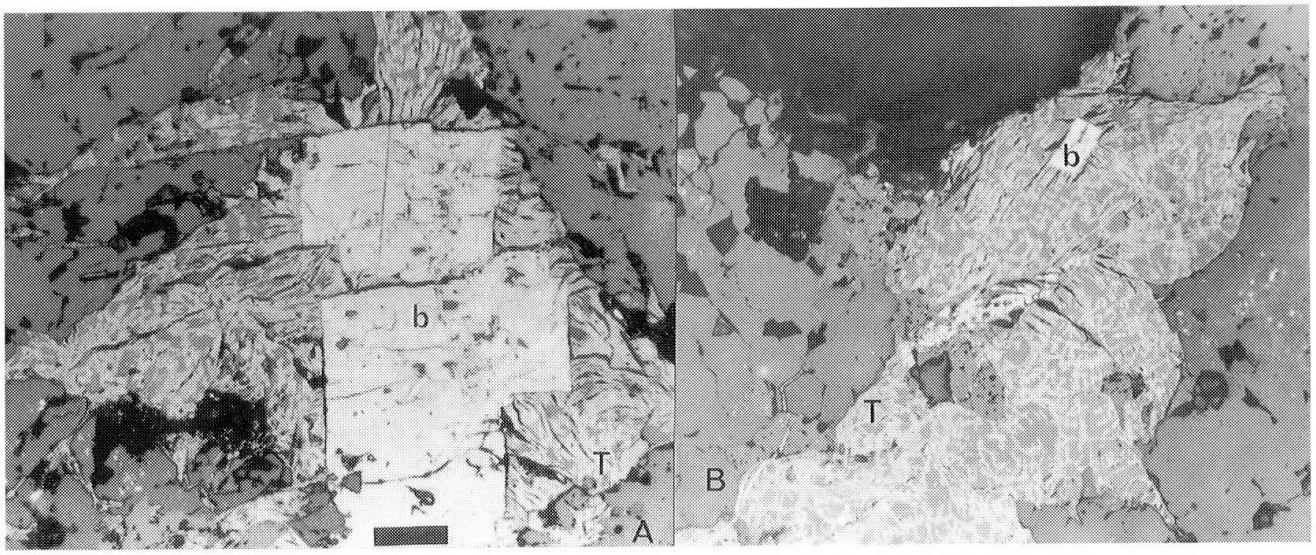

Fig. 3 Oxydation de la tinzénite en todorokite (T) et birnessite (b); Lumière naturelle réfléchie, le tiret = 50 µm.
A. - Les plages de tinzénite (gris moyen) sont lézardées par de fines dendrites de todorokite (T) en lamelles; ces dendrites présentent une nette tendance au remplacement. Les plages de tinzénite en voie d'oxydation sont fortement disloquées; c'est dans la partie la plus disloquée, vers le milieu qu'apparaissent les plages de birnessite (b) à contour géométrique régulier plus réfléchissantes et anisotropes que celles de todorokite.
B. - Tinzénite en voie d'oxydation en todorokite; le processus de remplacement, par endroits, est plus avancé qu'en A, la plage à contour régulier de birnessite (b) apparaît également dans la partie de la plage de tinzénite la plus disloquée.

anisotropie. Le cliché aux rayons X de ces gerbes de todorokite est comparé aux clichés des todorokites classiques (Tableau 1).

Des plages à contour géométrique régulier sensiblement plus réfléchissantes et anisotropes, apparaissent généralement au milieu des plages fortement fissurées de tinzénite. Tous les examens optiques révèlent sans ambiguïté la présence de la birnessite. Les données fournies par les examens aux rayons X de GEIGER (1948) soulignaient déjà la présence d'une réflexion importante vers 7 Å sans qu'aucune interprétation en soit fournie. La réflexion à 7 Å, propre à la birnessite, n'apparaît pourtant pas sur la plupart de nos clichés aux rayons X, où l'on observe la réflexion vers 10 Å propre à la todorokite.

Tab. 1 Diagramme de poudre de la todorokite et de la birnessite; radiation $FeK\alpha_1$

1	2	3	4	5	6
d(Å)-I	d(Å)-I/I_0	d(Å)-I/I_0 obs.	d(Å)-I	d(Å)-I	d(Å)-I/I_0 obs.
9.66-100	9.60-100	9.63-100		7.36-100	7.30-100
			7.27-100		
4.81- 80	4.86- 90	4.80- 80			
					4.08-40
		3.64-30	3.60-50	3.67-90	3.64-50
	3.32-40				
3.23-70					
					3.10-20
2.40-30	2.43-40	2.43-40	2.44-10	2.46-80	2.46-80
	2.38-40				
2.17-40					
	2.10-80				
1.93-30	1.91-40				
			1.41-10		

1: Todorokite du Japon (HARIYA, 1961); 2: Nodule polymétallique (Océan Indien); 3: Todorokite de Falotta; 4: Birnessite d'Ecosse (JONES & MILNE, 1966); 5: Birnessite de New Jersey (FRONDEL et al., 1960b); 6: Birnessite de Falotta.

Cette absence peut être expliquée par la faible cristallinité et l'état en voie de transformation de la birnessite. Ces plages de birnessite sont elles-mêmes en voie d'évolution; on constate en effet, à l'intérieur de ces plages, une variation de la réflectance et de l'anisotropie et, sur les clichés aux rayons X des prélèvements, on observe l'apparition de la réflexion à 4.08 Å. Ces données indiquent une évolution des plages de birnessite vers des constituants voisins de la ramsdellite.

Tant la position que la morphologie des plages de birnessite suggèrent que le processus d'oxydation a été plus intense et direct dans les parties centrales des plages de tinzénite.

D'après les données fournies par l'observation microscopique - en lumière réfléchie - des échantillons de Falotta et de Parsettens, on constate que l'association de todorokite - birnessite correspond ici à un degré d'oxydation ou d'altération différent pour chacun des oxydes, et non pas à l'évolution d'une phase vers l'autre comme c'est le cas pour la même association d'oxydes à Ambollas dans les Pyrénées Orientales (PERSEIL et GIOVANOLI, 1982).

ANALYSE PONCTUELLE

Les analyses ponctuelles ont été réalisées à l'aide de la microsonde CAMEBAX du Muséum National d'histoire naturelle de Paris. Les conditions expérimentales étaient les suivantes: énergie d'activation 15 Kv, temps d'intégration 6s; courant échantillon 10 nÅ. La rhodonite a été utilisée comme standard. La formule structurale de la todorokite a été calculée sur 12 Oxygènes et $3H_2O$, ce qui est admis depuis bientôt trente ans (STRACZEK et al., 1960; BURNS and BURNS, 1977). Le manganèse, qui est recalculé en Mn^{4+}, dépasse 5 dans la formule structurale, mais le Mn^{2+} est également compris dans ce total. Si l'on tient compte de la structure en tunnel de la todorokite proposée par BURNS and BURNS (1977), l'on peut grouper les éléments du remplissage des tunnels

$$(Ca,Na,K,Ba,Ag)(Mg,Mn^{2+},Zn)Mn_5^{4+}O_{12}\cdot 3H_2O.$$

Comme on peut le constater (Tableau 2) la place du baryum ne pose dans ces conditions aucun problème: la teneur en baryum de la todorokite de Falotta est d'ailleurs très voisine de celle de la todorokite de Todoroki (YOSHIMURA, 1934), alors qu'elle est nettement inférieure à celle de la todorokite décrite par FRONDEL et al. (1960a). La teneur en H_2O dans les analyses ponctuelles (Tableau 2) a été calculée, mais une vérification sur des prélèvements microscopiques a été effectuée par la méthode KARL FISCHER (dans CHARLOT, 1966). L'analyse ponctuelle des gerbes de todorokite (Tableau 2) indique une composition peu variable, qui se rapproche des analyses classiques de todorokite (YOSHIMURA, 1934, FRONDEL et al., 1960, PERSEIL et GIOVANOLI, 1982). La présence des éléments de transition dans la structure de la birnessite et de la todorokite est, à Falotta et Parsettens, insignifiante.

Si, comme nous venons de le voir, plus haut, les propriétés optiques attestent la présence de la birnessite dans le cas des plages à contour géométrique régulier situées dans les parties centrales des plages de tinzénite, les résultats de l'ana-

Tab. 2 Composition ponctuelle de la todorokite de Falotta

MnO_2	77.34	75.52	77.48	76.58	77.32	76.31	76.77	77.02
CaO	6.59	6.20	6.81	7.35	7.43	6.91	7.63	7.30
MgO	1.91	2.21	2.02	1.44	1.86	1.96	1.67	1.86
SrO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.86	1.03	1.94	2.13	1.33	2.41	2.12	1.38
Na_2O	0.00	0.09	0.09	0.11	0.22	0.32	0.12	0.01
K_2O	0.96	0.72	0.76	0.93	0.83	0.76	0.99	0.93
CuO	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.16	0.00	0.03
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
PbO	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	1.32	2.31	1.45	0.40	0.66	1.53	0.57	1.25
Fe_2O_3	0.10	0.19	0.09	0.19	0.07	0.16	0.13	0.11
SiO_2	1.09	0.79	0.47	0.49	0.92	0.49	0.66	0.71
H_2O	9.17	9.08	9.16	8.94	9.13	9.11	9.05	9.13
Total	99.34	98.23	100.30	98.88	99.78	100.19	99.70	99.73
Mn^{4+}	5.24	5.16	5.25	5.31	5.25	5.20	5.26	5.23
Ca	0.69	0.65	0.71	0.79	0.78	0.73	0.81	0.76
Mg	0.27	0.32	0.29	0.21	0.27	0.28	0.24	0.27
Ba	0.03	0.03	0.07	0.08	0.05	0.09	0.08	0.05
Na	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04	0.06	0.02	0.00
K	0.12	0.09	0.09	0.11	0.10	0.09	0.12	0.11
Total	1.11	1.10	1.17	1.21	1.24	1.25	1.27	1.19

Tab. 3 Composition ponctuelle de la birnessite de Falotta et de son produit d'évolution

MnO_2	78.51	79.87	81.07	84.75	85.30	86.76
CaO	7.68	6.79	3.87	5.86	7.26	5.19
MgO	1.20	2.07	1.96	1.38	1.47	1.70
Na_2O	0.69	0.75	0.51	1.12	0.77	0.57
K_2O	1.01	1.06	0.73	0.99	0.85	0.93
BaO	1.21	1.03	2.48	1.07	0.66	2.09
CuO	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.07
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00
ZnO	0.03	0.00	0.00	0.05	0.08	0.00
Al_2O_3	0.32	1.47	1.27	0.97	0.56	1.77
Fe_2O_3	0.00	0.06	0.18	0.00	0.00	0.06
SiO_2	0.88	1.37	0.70	1.21	1.76	1.45
Total	91.53	94.63	92.77	97.40	98.88	100.59

lyse ponctuelle sont par contre plus nuancés (Tableau 3). Les trois premières analyses sont comparables à des analyses reconnues de birnessite (FRONDEL et al., 1960). Un enrichissement en manganèse peut être remarqué pour les parties les plus réfléchissantes des plages [Tableau 3 (4-6)]; le total de chaque analyse se rapprochant de 100%, il paraît difficile d'envisager la présence de l'eau dans la structure de ces produits de l'évolution de la birnessite.

La formule structurale de la birnessite est conforme à celle qui a été retenue par BURNS et BURNS, 1977; on constate cependant dans la plupart des échantillons naturels une large variation de la composition. Cette variation de la composition chimique est souvent due aux associations intimes avec d'autres phases, ou encore, comme dans le cas de Falotta, à l'état d'évolution de la birnessite vers d'autres oxydes.

La présence sur le cliché aux rayons X de la réflexion vers 4.08 Å (Tableau 1) marque bien cet état d'évolution. Le calcul de la formule structurale dans ces conditions ne peut apporter aucune donnée supplémentaire. Plusieurs dosages de l'eau sur des prélèvements microscopiques de birnessite (correspondant aux 3 premières analyses ponctuelles du tableau 3) indiquent des teneurs voisines de 7%, légèrement inférieures à celles que notent JONES et MILNE, 1956.

L'examen en I.R. (effectué sur des prélèvements microscopiques) pour la birnessite met en évidence un élargissement des bandes, caractéristique de la présence de plusieurs phases (Fig. 4),

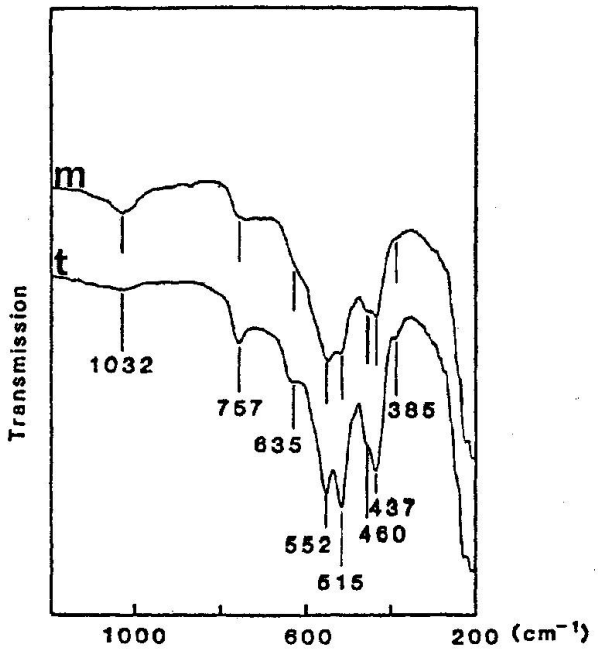

Fig. 4 Spectres infrarouges des plages de todorokite (t) et des plages de birnessite (m).

par rapport aux spectres de référence (POTTER and ROSSMAN, 1979) ce qui vient encore confirmer nos interprétations microscopiques. Par contre, le spectre I.R. de la todorokite est comparable à celui indiqué par POTTER and ROSSMAN, (1979).

Si le dosage de l'oxygène actif permet d'envisager la présence du manganèse essentiellement sous la forme Mn^{4+} dans les plages à contour régulier, $^1/_{10}$ du manganèse total reste encore sous la forme de Mn^{2+} dans les plages de todorokite.

Conclusions

La présence de la todorokite associée à la birnessite dans les concentrations de Falotta et de Parsettens est le résultat de l'oxydation des silicates et carbonates manganésifères récents; sa signification génétique paraît sensiblement différente de celle des associations du même type connues dans les gisements pyrénéens (PERSEIL et al., 1974; PERSEIL et GIOVANOLI, 1979).

La plupart des plages de tinzénite, rhodonite et rhodochrosite sont ainsi lézardées dans un premier temps de fines dendrites de lamelles de todorokite (Fig. 3). L'intensité et l'importance de ces dendrites sont plus fortes dans les plages de tinzénite que dans les plages de rhodonite ou rhodochrosite. Ces dendrites semblent issues d'un premier processus d'oxydation. Les plages à contour régulier paraissent par contre issues d'un deuxième processus d'oxydation superposé au premier qui est responsable de la présence de la todorokite.

Les plages de birnessite évoluent le plus souvent vers des constituants proches de la ramsdellite.

Le dosage de l'oxygène actif indique que c'est dans la partie centrale des plages de birnessite que le processus d'oxydation est le plus intense. Le processus d'altération ainsi que le chimisme de ces oxydes présentent des traits en commun avec les oxydes de la deuxième génération des concentrations manganésifères du Cap Vani de Milos (Grèce) (LIAKOPOULOS, 1987).

En conclusion, les deux oxydes qui, à Falotta comme à Parsettens, participent à cette association, représentent deux processus d'oxydation différents l'un de l'autre par leur intensité et leur ampleur, le deuxième étant néanmoins superposé au premier.

Références

BURNS, R.G. and BURNS, V.M. (1977): Mineralogy of manganese nodules. In G.P. GLASBY (ed.), Marine Manganese Deposits (Elsevier, New York), Chapter 7, 185-248.

CHARLOT, G. (1966): Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale. V édition (entièrement refondue), Masson, Paris.

EBERLI, P.G. (1988): The evolution of the southern continental margin of the Jurassic Tethys Ocean as recorded in the Allgän Formation of the Austroalpine Nappes of Graubünden (Switzerland). Eclogae geol. Helv. 81.1. 175-214.

FRONDEL, C., MARVIN, U.B. and ITO, J. (1960a): New occurrences of todorokite. Am. Mineral. 45, 1167-1173.

FRONDEL, C., MARVIN, U.B. and ITO, J. (1960b): New data on birnessite and hollandite. Am. Mineral. 45, 871-875.

GEIGER, TH. (1948): Manganerze in den Radiolariten Graubündens. Beitr. Geol. Schweiz. Geotechn. 27, 89 p.

HARIYA, Y. (1961): Mineralogical studies on todorokite and birnessite from the Todoroki mine, Hokkaido, Jap. J. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. 45, 219-230.

JONES, L.H.P. and MILNE, A.A. (1956): Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland. Mineral. Mag. 31, 283-288.

LIAKOPOULOS, A. (1987): Hydrothermalisme et minéralisations métallifères de l'Ile de Milos (Cyclades, Grèce). Thèse Sc., Paris VI, 276 p.

PERSEIL, E.A., PICOT, P. et PERINET, G. (1974): La birnessite dans les gisements manganésifères pyrénéens. Sa place dans la paragenèse et son origine. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. LXXXXVII, 475-478.

PERSEIL, E.A. et GIOVANOLI, R. (1979): La «Ranciéite» du gisement ferro-manganésifère de Rancié (Pyrénées ariégeoises), in «La genèse des nodules de manganèse». Coll. internat. C.N.R.S., 289, 369-377.

PERSEIL, E.A. et GIOVANOLI, R. (1982): Etude comparative de la todorokite d'Ambollas (Pyrénées Orientales), des manganates à 10 Å rencontrés dans les nodules polymétalliques des océans et des produits de synthèse. C.R. Acad. Sci. Paris, 294, série II, 199-202.

PERSEIL, E.A. et LATOUCHE, L. (1989): Découverte de microstructures de nodules polymétalliques dans les minéralisations manganésifères métamorphiques de Falotta et de Parsettens (Grisons-Suisse). Mineral. Deposita, 24, 111–116.

POTTER, R.M. and ROSSMAN, G.R. (1979): The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy. Am. Mineral. 64, 1199-1218.

STRACZEK, J.A., HOREN, A., ROSS, M. and WARSHAW, C.M. (1960): Studies of the manganese oxides IV. Todorokite. Am. Mineral. 45, 1174-1184.

YOSHIMURA, T. (1934) Todorokite, a new manganese mineral from the Todoroki Mine, Hokkaido, Japan. J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Sapporo. Ser. 4.2. 289-297.

Manuscrit reçu le 28 octobre 1988; manuscrit revisé accepté le 15 mai 1989.