

<b>Zeitschrift:</b>	Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie
<b>Band:</b>	73 (1993)
<b>Heft:</b>	1
<b>Artikel:</b>	Présence de woodruffite, $(\text{Zn}, \text{Mn}+2)\text{Mn}_3+4\text{O}_7\bullet1-2\text{H}_2\text{O}$ , d'hetaerolite, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , et d'hydrohetaerolite, $\text{H}\text{ZnMn}_2-\text{xO}_4$ , dans un skarn du Mont Chemin (Valais, Suisse) = Occurrence of woodruffite, $(\text{Zn}, \text{Mn}+2)\text{Mn}_3+4\text{O}_7\bullet1-2\text{H}_2\text{O}$ , hetaerolite, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , and hydrohetaerolite...
<b>Autor:</b>	Meisser, Nicolas / Perseil, Elena Adriana
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-55558">https://doi.org/10.5169/seals-55558</a>

### **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:** 09.01.2026

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

## Présence de woodruffite, $(\text{Zn}, \text{Mn}^{+2})\text{Mn}_3^{+4}\text{O}_7 \cdot 1\text{--}2 \text{H}_2\text{O}$ , d'hetaerolite, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , et d'hydrohetaerolite, $\text{HZnMn}_{2-x}\text{O}_4$ , dans un skarn du Mont Chemin (Valais, Suisse)

## Occurrence of woodruffite, $(\text{Zn}, \text{Mn}^{+2})\text{Mn}_3^{+4}\text{O}_7 \cdot 1\text{--}2 \text{H}_2\text{O}$ , hetaerolite, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , and hydrohetaerolite, $\text{HZnMn}_{2-x}\text{O}_4$ , of supergene origin in a skarn of Mont Chemin (Valais, Switzerland)

par Nicolas Meisser<sup>1</sup> et Elena Adriana Perseil<sup>2</sup>

### Abstract

Woodruffite,  $(\text{Zn}, \text{Mn}^{+2})\text{Mn}_3^{+4}\text{O}_7 \cdot 1\text{--}2 \text{H}_2\text{O}$ , a todorokite-related mineral, hetaerolite  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  and hydrohetaerolite,  $\text{HZnMn}_{2-x}\text{O}_4$ , are described in a quartz-calcite Alpine vein cutting a magnetite and sulfide-bearing skarn in the Chez Larze Mine, Mont Chemin (Valais, Switzerland). Woodruffite occurs as millimeter-to centimeter-botryoidal masses composed of microcrystals. Hetaerolite is the rarest mineral and forms small equigranular crystals around concretions of woodruffite. Hydrohetaerolite is optically very similar to woodruffite and occurs as an alteration product of hetaerolite. These minerals have a supergene origin.

**Keywords:** Woodruffite, hetaerolite, hydrohetaerolite, supergene minerals, skarn, Mont Chemin, Valais, Switzerland.

### Résumé

De la woodruffite,  $(\text{Zn}, \text{Mn}^{+2})\text{Mn}_3^{+4}\text{O}_7 \cdot 1\text{--}2 \text{H}_2\text{O}$ , de l'hetaerolite,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , et de l'hydrohetaerolite,  $\text{HZnMn}_{2-x}\text{O}_4$ , ont été observées dans une veine alpine à quartz-calcite recoupant un skarn à magnétite et sulfures de la mine de Chez Larze, Mont Chemin (Valais, Suisse). La woodruffite apparaît en agrégats botryoïdaux millimétriques à centimétriques qui sont constitués par des cristaux fibro-lamellaires. L'hetaerolite, plus rare, forme des groupements et des chapelets de cristaux granulaires bordant les concrétions de woodruffite. L'hydrohetaerolite, optiquement très similaire à la woodruffite, apparaît comme étant un produit d'altération de l'hetaerolite. Ces minéraux sont d'origine supégène.

### Introduction

La woodruffite est un oxyde hydraté de manganèse et de zinc très rare, décrit pour la première fois par FRONDEL (1953) dans la zone oxydée du gisement de zinc et de manganèse de Sterling Hill, New Jersey, USA. La woodruffite de Sterling Hill résulte de l'altération de la franklinite. Elle se

présente en croûtes botryoïdales et elle est associée à d'autres minéraux d'altération: hémitorphite en magnifiques cristaux, chalcophanite et hydrohetaerolite (FRONDEL, 1953). Une seconde occurrence de woodruffite est connue dans le gisement de manganèse de Sandur près de Mysore, Inde, où ce minéral constitue avec la pyrolusite et la cryptomélane un minéral massif (NAGANNA et

<sup>1</sup> Musée géologique cantonal et Laboratoire des rayons-X, Institut de minéralogie, UNIL-BFSH 2, 1015 Lausanne-Dorigny, Suisse.

<sup>2</sup> Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, Laboratoire de minéralogie, URA 736, 61, rue de Buffon, 75005 Paris, France.

BOUŠKA, 1963). La woodruffite est généralement considérée comme un terme zincifère de la todorokite avec  $Zn^{+2} > Mn^{+2}$ ; ce lien structural entre ces deux espèces se base sur la similitude des diagrammes de diffraction-X sur poudre (FRONDEL, 1953) et la similitude des spectres en infra-rouge (POTTER et ROSSMAN, 1979).

L'htaerolite est un oxyde de zinc et de manganèse tétragonal, apparenté à la hausmannite,  $Mn^{+2}Mn^{+3}O_4$ . Ce minéral, assez rare, est connu dans peu de localités. L'htaerolite a été signalée à Franklin Mine, New Jersey et Leadville, Colorado (FRONDEL et HEINRICH, 1942), ainsi que dans six autres localités de l'ouest des Etats-Unis. En Europe, l'htaerolite est connue à Rodna, Roumanie (UDUBASA et al., 1973), à Moresnet, Belgique (FRANSOLET et MELON, 1975) et à Eastern Cliff, Cornwall, U. K. (BEVINS et al., 1987). Dans pratiquement toutes les localités citées, l'htaerolite apparaît comme un minéral de formation supergène.

L'hydrohtaerolite, qui contient environ 4–5% d'eau et qui possède un aspect fibreux, a tout d'abord été décrite à tort comme de l'htaerolite à Sterling Hill, New Jersey par MOORE (1877). Par la suite, FRONDEL et HEINRICH (1942) et MCANDREW (1956) ont défini comme nouvelle espèce l'hydrohtaerolite à Sterling Hill et à Leadville, Colorado.

Au Mont Chemin, la woodruffite, l'htaerolite et l'hydrohtaerolite se localisent dans des veines, au sein d'un skarn à magnétite riche en sulfures de Zn, Pb, Fe et Cu. Les skarns du Mont Chemin furent autrefois exploités pour le fer et le marbre; leur genèse est probablement liée à l'intrusion tardi-varisque du granite du Mont Blanc. La rétromorphose alpine a fortement transformé les paragenèses primaires des minéralisations, en les effaçant partiellement et en les lardant de veines à quartz, calcite, épидote, actinolite, stilpnomélane, adulaire, etc. (HUGI et al., 1948).

### Mode d'occurrence

Les minéraux de manganèse décrits ici ont été découverts dans une petite galerie de prospection (coord. 574.500/104.300/1340 m), appartenant au réseau de la mine de fer de Chez Larze, située à 1 km à l'est du village de Chemin Dessus, près de Martigny, Valais.

Dans cette galerie, la lithologie est constituée par:

– une bande métrique de skarn d'orientation N 40° E avec un pendage de 70° vers le NW intercalée dans un gneiss mylonitique. Le skarn est constitué par l'assemblage: quartz - grenat - chlo-

rite - épидote - actinolite - calcite - magnétite - hématite - chalcopyrite - galène - pyrite, partiellement altérée en lépidocrocite. Sporadiquement, on observe des imprégneries de gladite et de krupkaite, dont les formules moléculaires respectives, calculées d'après des analyses à la microsonde électronique sont:  $Cu_{1.23}Pb_{1.09}Bi_{4.81}(S_{8.95}Se_{0.05})_{\Sigma 29}$  et  $Cu_{0.97}Pb_{0.88}Bi_{3.06}(S_{5.98}Se_{0.02})_{\Sigma 26}$ ;

– des veines tardi-alpines de puissance décimétrique, qui recoupent le skarn subhorizontalement. Ces veines sont composées essentiellement par du quartz laiteux, contenant des petites masses de calcite, d'épidote idiomorphe, souvent centimétrique, et d'actinolite asbestiforme. Le quartz inclut exceptionnellement de la lillianite,  $(Pb, Ag, Cu)_{23.35}Bi_{1.80}(S, Se, Te)_{25.84}$ , en lattes millimétriques, partiellement altérées en bismutite,  $Bi_2O_2(CO_3)$ . C'est dans ces veines que la woodruffite, l'htaerolite et l'hydrohtaerolite, associées à la calcite manganésifère et à la rhodochrosite, apparaissent sous la forme de remplissages de quelques  $cm^3$  dans les cavités du quartz;

– un niveau sulfuré centimétrique à décimétrique apparaît localement dans le skarn. Il est constitué par un assemblage massif de: sphalerite - galène - chalcopyrite - pyrite - magnétite - hématite - quartz - calcite - chlorite - grenat - actinote - épидote. L'altération de ces sulfures a produit des minéraux supergènes: covellite - alophane - malachite - brochantite - langite - linalite - serpiérite - wulfénite - cérusite.

### La woodruffite

#### DESCRIPTION

Macroscopiquement, la woodruffite du Mont Chemin se présente sous la forme de masses compactes de 10 à 20 mm, brun chocolat, tachant les doigts. Une structure interne concentrique, fibro-lamellaire, en pelure d'oignon, est bien visible; elle se traduit à la surface des échantillons par un aspect botryoïdal. La couleur du trait est brun-terre d'ombre. La densité, mesurée par flottation dans la liqueur de Clerici, est de 3.28. Le minéral contient parfois des inclusions d'épidote, de magnétite et surtout de calcite de forme concentrique moulant les agrégats de woodruffite. La calcite associée à la woodruffite est à la fois manganésifère (1.26–1.60% MnO) et zincifère (1.50–1.80% ZnO); lorsqu'elle passe par endroit à une véritable rhodochrosite, elle s'enrichit particulièrement en ZnO (13%) et en CuO (1.20%).

Sous le microscope métallographique, la woodruffite présente des agrégats cryptocrystallins de cristaux fibro-lamellaires, groupés en gerbes et

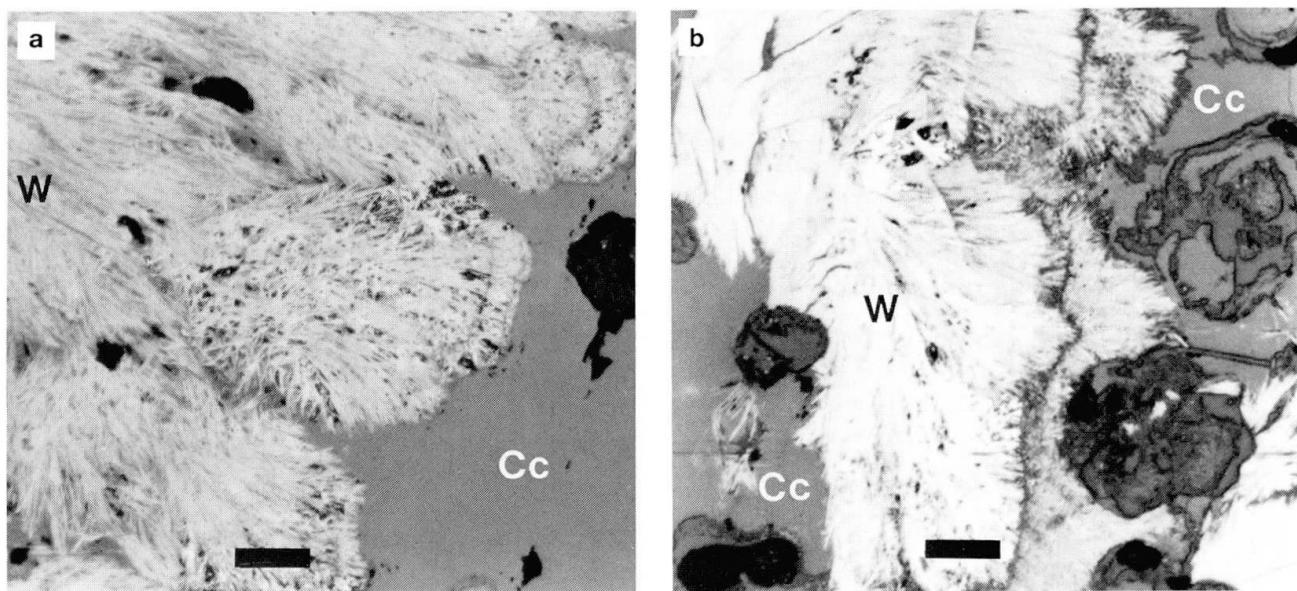


Fig. 1 Woodruffite fibroradiée (W) et calcite (Cc). Lumière naturelle réfléchie; le tiret = 50  $\mu\text{m}$ . a) l'aspect fibro-lamellaire est bien visible; b) une différence de réflectivité, due probablement à une variation de l'hydratation, s'observe nettement.

montrant une extinction roulante (Fig. 1a). La taille des cristaux est de l'ordre de 10 à 40  $\mu\text{m}$ . Le minéral est gris avec un pléochroïsme assez fort dans les teintes gris-blanc à gris foncé bleuté (sous immersion). L'anisotropie est assez forte, mais sans effets chromatiques: blanc à gris clair, cependant en décroissant légèrement les nicols, des teintes bleu-violacé apparaissent. Les réflexions internes rouge orangées sont abondantes, elles masquent les effets d'anisotropie lorsque les cristaux sont très fins. On constate également que l'intensité du pléochroïsme et de l'anisotropie, ainsi que la réflectivité de la woodruffite étudiée, sont variables; ces phénomènes peuvent être attribués à des variations du degré d'hydratation du minéral (Fig. 1b).

#### COMPOSITION CHIMIQUE

Plusieurs analyses ponctuelles de la woodruffite du Mont Chemin ont été effectuées à l'aide de la microsonde électronique; les résultats sont consignés dans le tableau 1.

On constate que la teneur en ZnO des échantillons du Mont Chemin est supérieure à celle de la woodruffite de Sterling Hill (FRONDEL, 1953); elle dépasse également celle de l'équivalent de synthèse préparé par WADSLEY (1950a, 1950b). Le manganèse total a été calculé sous la forme de  $\text{Mn}^{+4}$ ; il est cependant admis (FRONDEL, 1953) qu'une partie du manganèse se trouve, comme

dans la todorokite (YOSHIMURA, 1934), sous une forme divalente, associée à  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ . Ces cations divalents sont logés dans les murs, constitués par les chaînes d'octaèdres ( $\text{MnO}_6$ ); le calcium, quant à lui, se loge dans les tunnels de la structure (BURNS et al., 1983).

Dans le cas de la woodruffite du Mont Chemin, la teneur élevée en ZnO (jusqu'à 22%) permet de constater que ce minéral tend vers le pôle pur,  $\text{ZnMn}_3^{+4}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Un petit fragment de woodruffite, prélevé sous le microscope et monté dans une chambre Gandolfi, a donné le diagramme de poudre présenté dans le tableau 2. Ce diagramme montre une très forte ressemblance avec celui de la todorokite. Cependant, seule une étude sur monocrystal permettrait de démontrer clairement une éventuelle parenté structurale entre les deux espèces.

#### L'hetærrolite

##### DESCRIPTION

Dans la paragenèse étudiée, l'hetærrolite forme des aggrégats de 200 à 300  $\mu\text{m}$ , constitués par des cristaux équigranulaires subautomorphes arrondis, dont la taille est de l'ordre de 5 à 6  $\mu\text{m}$ . Ces

Tab. 1 Analyses chimiques de la woodruffite.

	1	2	3	4	5	6
Na <sub>2</sub> O	—	—	0.06	—	—	0.21
K <sub>2</sub> O	—	—	0.55	—	—	0.54
CaO	2.47	2.56	—	—	—	3.28
BaO	—	—	0.12	—	—	2.05
MgO	—	—	0.62	—	—	1.01
ZnO	22.03	17.43	13.89	14.80	21.51	—
CuO	1.57	2.24	—	—	—	—
CoO	0.15	0.30	—	—	—	—
MnO	—	—	7.88	12.30	—	12.38
MnO <sub>2</sub>	59.77	63.40	64.27	65.90	68.96	65.58
SiO <sub>2</sub>	0.92	0.18	0.86	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0.26	—	—	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0.14	—	—	0.28
H <sub>2</sub> O	10.51	10.59	10.48	6.00	9.53	11.28
Total	97.42	96.70	99.13	99.00	100.00	96.81

Calcul des formules moléculaires selon  $\Sigma$  at. O = 7

	1	2	3	4	5	6
Na <sup>+1</sup>	—	—	0.01	—	—	0.03
K <sup>+1</sup>	—	—	0.04	—	—	0.04
Ca <sup>+2</sup>	0.18	0.18	—	—	—	0.23
Ba <sup>+2</sup>	—	—	—	—	—	0.05
Mg <sup>+2</sup>	—	—	0.06	—	—	0.10
Zn <sup>+2</sup>	1.09	0.85	0.66	0.68	1.00	—
Cu <sup>+2</sup>	0.08	0.11	—	—	—	—
Co <sup>+2</sup>	0.01	0.02	—	—	—	—
Mn <sup>+2</sup>	—	—	0.43	0.65	—	0.68
Mn <sup>+4</sup>	2.76	2.91	2.84	2.84	3.00	2.93
Si <sup>+4</sup>	0.06	0.01	0.06	—	—	—
Fe <sup>+3</sup>	—	—	0.01	—	—	0.01
Al <sup>+3</sup>	—	—	0.01	—	—	0.02
Total	4.18	4.08	4.12	4.16	4.00	4.09

1 et 2: Woodruffite, mine de Chez Larze, Mont Chemin, Suisse (cette étude)

3: Woodruffite, Sterling Hill, New Jersey, USA (FRONDEL, 1953)

4: Oxyde de zinc et de manganèse synthétisé par WADDELEY (1950a, 1950b)

5: Composition théorique pour  $ZnMn_3^{+4}O_7 \cdot 2 H_2O$

6: Todorokite, Todoroki Mine, Hokkaido, Japon (YOSHIMURA, 1934)

Microsonde électronique CAMEBAX du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Analyste: E.A. Perseil. Conditions analytiques: 15 kV, 10 nA, temps d'intégration 6 s. Standards et lignes utilisées: rhodonite (Mn-K $\alpha$ ), ZnO synthétique (Zn-K $\alpha$ ), wollastonite (Si-K $\alpha$  et Ca-K $\alpha$ ), TiO<sub>2</sub> synthétique (Ti-K $\beta$ ), Cu métal (Cu-K $\alpha$ ), Fe métal (Fe-K $\alpha$ ), Co métal (Co-K $\alpha$ ), albite (Na-K $\alpha$ ), microcline (K-K $\alpha$ ), forstérite (Mg-K $\alpha$ ), barytine (Ba-K $\alpha$ ), corindon (Al-K $\alpha$ ). Teneur en H<sub>2</sub>O calculée d'après la formule structurale.

aggrégats et ces chapelets de cristaux d'hetaerolite, partiellement remplacés par l'hydrohetaerolite, moulent les concrétions de woodruffite (Fig. 2). Cette observation traduit un mode de formation contemporain de la woodruffite.

Sous le microscope métallographique, l'hetaerolite est grise avec, à l'immersion, un pléochroïsme dans des tons de gris bien visibles. L'anisotropie est faible, dans des teintes gris brunâtre; en décroissant les nicols, des tons brunâtres prédominent. Quelques rares réflexions internes rouges sont également visibles. Le minéral apparaît en relief par rapport à la woodruffite et à l'hydrohetaerolite, traduisant par là sa plus forte dureté.

## COMPOSITION CHIMIQUE

L'étude du minéral par spectrométrie infrarouge n'a pas montré de bandes vibrationnelles relatives à la présence de OH et H<sub>2</sub>O, permettant ainsi de différencier sans ambiguïtés l'hetaerolite de l'hydrohetaerolite.

Des analyses à la microsonde ont été effectuées sur l'hetaerolite du Mont-Chemin, les résultats sont consignés dans le tableau 3. En plus des constituants principaux, on constate la présence de faibles teneurs de CuO, FeO, TiO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub>.

La présence de silice dans les analyses d'hetaerolite a généralement été attribuée à un mélange avec l'hémimorphite. Cependant, FRONDEL et HEINRICH (1942) donnent l'analyse d'une hetaerolite pure de Sterling Hill contenant 0.18% de SiO<sub>2</sub>. Par contre l'hydrohetaerolite peut contenir jusqu'à 2.91% de SiO<sub>2</sub> (WELLS, 1937). Les remplacements de l'hetaerolite par l'hydrohetaerolite, observés au Mont Chemin, sont certainement à l'origine des teneurs élevées en SiO<sub>2</sub> dans l'hetaerolite.

La formule moléculaire de l'hetaerolite du Mont Chemin est (moyenne de six analyses):  $(Zn_{0.95}Cu_{0.02})_{\Sigma 0.97}Mn_{2.01}O_4$ .

## ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Un petit fragment d'hetaerolite, choisi sous le microscope et placé dans une chambre Gandolfi, a donné un diagramme de diffraction présenté dans le tableau 4. Le calcul des paramètres de la maille tétragonale, à l'aide de la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre, donne:  $a = 5.735(1)$  Å,  $c = 9.121(3)$  Å.

On constate que les valeurs des distances réticulaires  $d_{obs}$  et des paramètres de la maille élé-

Tab. 2 Diagramme de poudre de la woodruffite de Chez Larze, Mont Chemin comparé avec les diagrammes des woodruffites de Sandur (Inde) et de Sterling Hill (USA).

Chez Larze Mont Chemin, Suisse Cette étude <sup>1)</sup>		Sandur Mysore, Inde. NAGANNA et BOUŠKA (1963) JCPDS 16-338			Sterling Hill New Jersey, USA Frondel (1953)	
d obs Å	Int.	d obs Å	Int.	hkl	d obs Å	Int.
9.66	50	9.34	50	001	9.51	50
6.97	20	7.00*	10		6.99	40
		4.86*	5			
4.78	100	4.66	100	002	4.77	100
					4.40	30
		4.08	30	102	4.08	10
3.51	10	3.64	30	112	3.48	20
3.22	20				3.33	10
					3.13	20
		3.08	20	003	3.05	10
					2.84	5
2.66	30	2.66	60	310	2.63	20
2.55	10				2.56	10
2.454	40	2.48	60	203	2.466	40
2.408	20	2.39	30	213	2.404	50
2.280	10	2.32	20	004		
2.232	20				2.225	50
		2.16	30	114	2.152	10
2.128	5	2.12	30	400	2.131	20
2.032	5				1.984	30
					1.922	10
1.904	5	1.86	40	323	1.895	20
1.796	10	1.81	30	105		
					1.747	20
		1.69	40	205	1.680	10
		1.68	20	500	1.660	10
		1.61	30	423	1.636	5
1.594	10	1.57	10	225	1.592	10
1.538	40	1.52	20	106		
		1.48	50	503		
1.426	40	1.42	30	442	1.423	50
		1.40	30	600		
		1.34	30	443		
		1.30	30	541		
		1.22	10	336		
		1.13	10	516		
		1.10	10	526		
		1.05	10	652		

<sup>1)</sup> Caméra Gandolfi, 114.6 mm dia. FeK $\alpha$ /Mn, 40 kV 20 mA, intensités estimées visuellement.

\* Diffractions attribuées à la cryptomélane par les auteurs.

mentaire de l'hetaerolite du Mont Chemin sont intermédiaires entre celles caractérisant l'hetaerolite et l'hydrohetaerolite. Ce phénomène est peut-être dû à la présence d'inclusions d'hydrohetaerolite dans l'hetaerolite analysée, et qui n'ont pas été vues lors du microprélèvement.

### L'hydrohetaerolite

#### DESCRIPTION

Plus rare que la woodruffite et l'hetaerolite, l'hydrohetaerolite du Mont Chemin se présente sous

Tab. 3 Analyses chimiques ponctuelles de l'hetaerolite.

	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	63.46	63.57	64.17	64.17	65.38	65.70	66.07
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.19	0.10	0.02	0.15	0.34	0.08	0.24
$\text{ZnO}$	30.75	32.05	31.56	31.98	30.60	30.79	32.46
$\text{CuO}$	0.89	0.48	0.78	0.58	0.48	0.73	—
$\text{TiO}_2$	0.23	0.69	0.16	0.38	0.81	1.24	—
$\text{SiO}_2$	2.90	2.06	1.89	2.26	1.89	1.82	0.37
Total	98.42	98.95	98.58	99.52	99.50	100.36	99.14

Calcul des formules moléculaires selon  $\Sigma$  at. O = 4

	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Mn}^{+3}$	2.01	2.00	2.01	2.00	2.03	2.03	2.02
$\text{Fe}^{+3}$	0.01	—	—	—	0.01	—	0.01
$\text{Zn}^{+2}$	0.95	0.98	0.96	0.97	0.92	0.92	0.96
$\text{Cu}^{+2}$	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	—
Total	2.99	3.00	2.99	3.00	2.98	2.98	2.99

1–6: Mine de Chez Larze, Mont Chemin, Suisse (cette étude)

7: Sterling Hill, New Jersey, USA (FRONDEL et HEINRICH, 1942)

Microsonde électronique CAMEBAX du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Analyste: E.A. Perseil. Conditions analytiques: 15 kV, 10 nA, temps d'intégration 6 s. Standards et lignes utilisées: rhodonite ( $\text{Mn}-\text{K}\alpha$ ),  $\text{ZnO}$  synthétique ( $\text{Zn}-\text{K}\alpha$ ), wollastonite ( $\text{Si}-\text{K}\alpha$ ),  $\text{TiO}_2$  synthétique ( $\text{Ti}-\text{K}\beta$ ), Cu métal ( $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ ), Fe métal ( $\text{Fe}-\text{K}\alpha$ ).

la forme d'aggrégats de cristaux fibreux, remplaçant l'hetaerolite granulaire (Fig. 2a), dans une moindre mesure, le phénomène inverse de remplacement s'observe également (Fig. 2b). Sous le microscope métallographique, l'hydrohetaerolite présente des propriétés optiques très semblables à la woodruffite: les cristaux aciculaires de quelques microns montrent une anisotropie nette dans les teintes grises et des intenses réflexions internes orangées.

## COMPOSITION CHIMIQUE

Présentées dans le tableau 5, les analyses chimiques à la microsonde électronique de l'hydrohetaerolite du Mont Chemin permettent de constater que le minéral contient de faibles teneurs de  $\text{CuO}$ , de  $\text{PbO}$  et de  $\text{SiO}_2$ . Des teneurs de  $\text{PbO}$  atteignant 1.94% ont été signalées dans l'hetaerolite de Rodna, Roumanie, qui contient près de 1% de OH (UDUBASA et al., 1973). La présence de  $\text{SiO}_2$  dans l'hydrohetaerolite semble systématique: PALACHE (1910) en signale jusqu'à 1.71% dans le matériel de Sterling Hill, et WELLS (1937) en signale jusqu'à 2.91% dans l'hydrohetaerolite de Leadville. Il faut remarquer qu'au Mont Chemin, l'hydrohetaerolite associée à l'hetaerolite contient légèrement moins de  $\text{SiO}_2$  que cette dernière.

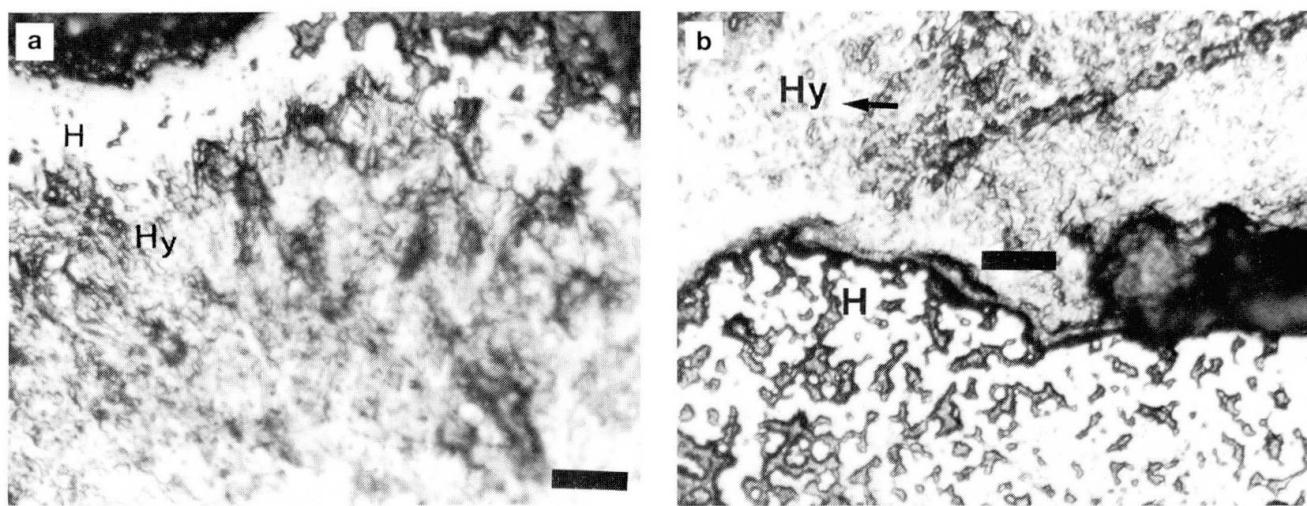


Fig. 2 Hetaerolite granulaire (H) et hydrohetaerolite aciculaire (Hy). Lumière naturelle réfléchie; le tiret = 50  $\mu\text{m}$ . a) l'hetaerolite tend à être remplacée par l'hydrohetaerolite; b) de l'hetaerolite, très finement grenue, se forme aux dépens de l'hydrohetaerolite, selon le sens de la flèche. Cette transformation s'effectue à la périphérie d'une concrétion d'hetaerolite.

Tab. 4 Diagramme de poudre de l'htaerolite de Chez Larze, Mont Chemin, comparé avec les spectres de l'hydrohtaerolite de Leadville, USA et de l'htaerolite synthétique.

HYDROHETAEROLITE Leadville, Colorado, USA McAndrew (1956) JCPDS 9-459			HETAEROLITE Chez Larze, Mt Chemin, Suisse Cette étude <sup>1</sup>			HETAEROLITE Synthétique JCPDS 24-1133		
d obs Å	Int.	h k l	d obs Å	Int.	hkl	d obs Å	Int.	hkl
4.82	6	101	4.87	5	101	4.87	10	101
3.34	6							
3.02	70	112	3.02	45	112	3.047	45	112
2.87	40	200	2.86	30	200	2.862	19	200
2.66	80	103	2.68	60	103	2.715	65	103
2.47	100	211	2.467	100	211	2.466	100	211
			2.437	5	202	2.432	12	202
2.25	10	004	2.280	20	004	2.311	10	004
			2.238	5				
2.13	10							
2.03	20	220	2.026	35	220	2.022	16	220
1.773	10	204	1.783	20	204	1.798	7	204
1.723	20	105	1.738	30	105	1.760	15	105
1.686	20	312	1.683	40	312	1.684	12	312
1.613	10	303	1.617	20	303	1.621	9	303
1.570	50	321	1.566	50	321	1.564	25	321
1.508	70	224	1.513	70	224	1.522	40	224
						1.439	4	116
1.434	40	400	1.433	40	400	1.4299	17	400
1.412	4	314				1.4105	2	323
1.387	< 1					1.3721	1	411
						1.3565	2	206
1.312	4	305	1.314	15	305	1.3273	4	305
1.299	< 1	332	1.292	10	332	1.2944	2	332
1.283	< 1	420	1.278	10	420	1.2790	2	420
1.263	30	413	1.261	30	413	1.2652	9	413
						1.2328	4	422
			1.204	5	325	1.2161	3	404
						1.2043	< 1	325
						1.1733	5	316
1.155	6	316	1.159	15	008	1.1553	3	008
1.153	6	217						
1.131	< 1					1.1351	2	431
1.117	6	424	1.114	10	424	1.1192	2	424
1.102	10	415	1.102	10	415	1.1100	5	415
1.093	6	512	1.088	5	512	1.0901	3	512
1.074	30		1.067	20	433	1.0725	6	433
1.060	10		1.055	15	521	1.0553	2	521
1.015	30	440				1.0150	5	327
						1.0113	6	109
1.003	10	523	1.005	20	523	1.0043	3	523
						1.0031	2	228
						0.9842	2	426
						0.9730	5	435

<sup>1</sup> Caméra Gandolfi 114.6 mm dia. FeK $\alpha$ /Mn, 40 kV 20 mA, intensités mesurées au microdensitomètre.

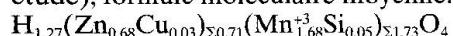
Tab. 5 Analyses chimiques de l'hydrohetaerolite.

	1	2	3	4
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.89	63.04	63.41	60.44
ZnO	25.64	29.47	24.57	33.43
CuO	1.83	0.54	1.87	—
PbO	0.09	0.16	0.25	—
SiO <sub>2</sub>	1.25	1.93	1.75	1.71
H <sub>2</sub> O	6.30	4.00	6.20	3.89
Total	98.00	99.14	98.05	99.47

Calcul des formules moléculaires selon  $\Sigma$  at. O = 4

	1	2	3	4
Mn <sup>+3</sup>	1.66	1.72	1.66	1.67
Zn <sup>+2</sup>	0.65	0.78	0.62	0.89
Cu <sup>+2</sup>	0.05	0.01	0.05	—
Si <sup>+4</sup>	0.04	0.07	0.06	0.06
H <sup>+</sup>	1.45	0.96	1.42	0.97
Total	3.86	3.55	3.82	3.59

1-3: Mine de Chez Larze, Mont Chemin, Suisse (cette étude); formule moléculaire moyenne:



4: Sterling Hill, New Jersey, USA (FRONDEL et HEINRICH, 1942)

Microsonde électronique CAMEBAX du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Analyste: E.A. Perseil. Conditions analytiques: 15 kV, 10 nA, temps d'intégration 6 s. Standards et lignes utilisées: rhodonite (Mn-K $\alpha$ ), ZnO synthétique (Zn-K $\alpha$ ), wollastonite (Si-K $\alpha$ ), TiO<sub>2</sub> synthétique (Ti-K $\beta$ ), Cu métal (Cu-K $\alpha$ ), Fe métal (Fe-K $\alpha$ ). Teneur en H<sub>2</sub>O calculée d'après la formule structurale.

### Conclusions

La woodruffite, l'hetaerolite et l'hydrohetaerolite, trois espèces très rares, sont décrites pour la première fois en Suisse. Cette rareté est attribuée au mode de formation: altération de calcite et de rhodochrosite, deux espèces communes mais ayant dans ce cas une composition chimique très particulière, qui présente des teneurs anormalement élevées de manganèse et de zinc. Dans la littérature, en l'absence d'analyses, beaucoup d'oxydes de manganèse sont désignés brièvement par le terme général de «wads», il n'est pas exclu que certains soient en réalité des oxydes de zinc et de manganèse, en particulier ceux qui apparaissent dans les produits d'oxydation de la sphalérite manganésifère. Dans le cas étudié ici, certains minéraux du skarn (silicates, sphalérite, chalcopyrite, cobaltite, galène, etc.) ont pu, lors de la phase

métamorphique alpine, être déstabilisés et apporter ainsi certains éléments aux carbonates des veines alpines.

Un semblant d'identité structurale entre la woodruffite et la todorokite apparaît lors de la comparaison des diagrammes de diffraction-X sur la poudre de ces deux espèces. Cependant, seule une étude de la woodruffite à l'aide de la microscopie électronique à transmission, pourrait confirmer cette hypothèse. La présence d'eau et de silice dans l'hetaerolite et l'hydrohetaerolite a été clairement mise en évidence grâce aux analyses ponctuelles, alors qu'auparavant cette présence était souvent attribuée à des mélanges de ces minéraux avec de l'hémimorphite.

### Remerciements

Nous tenons à remercier M. Ph. Thelin (Lausanne) pour la mise à disposition des installations du laboratoire de radiocristallographie de l'Institut de minéralogie. M. J. Barrandon (Paris) pour son aide lors des analyses à la microsonde électronique au Muséum d'Histoire Naturelle. M. M. Beda Hofmann (Berne), P.-J. Chiappero (Orléans) et D. Marshall (Lausanne) pour leurs conseils et leurs critiques constructives. M. S. Ansermet (La Tour-de-Peilz) pour son aide lors de l'échantillonnage sur le terrain.

### Références

- BEVINS, R.E., SYMES, R.F., HORAK, J.M. et HOLYER, V. (1987): Hetaerolite from Eastern Cliff, Kennack Sands, Cornwall: the first British occurrence. Mineral. Mag., 51, 172-173.
- BURNS, R.G., BURNS, V.M. et STOCKMAN, H.W. (1983): A review of the todorokite-buserite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules. Amer. Mineral., 68, 972-980.
- FRANOLET, A.M. et MELON, J. (1975): Données nouvelles sur des minéraux de Belgique. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, 44, 157-160.
- FRONDEL, C. (1953): New manganese oxides: hydrohausmannite and woodruffite. Amer. Mineral., 38, 761-769.
- FRONDEL, C. et HEINRICH, E.W. (1942): New data on Hetaerolite, Hydrohetaerolite, Coronadite, and Hollandite. Amer. Mineral., 27, 48-56.
- HUGI, E., HUTTENLOCHER, H.F., GASSMANN, F. et FEHLMANN, H. (1948): Die Eisen- und Manganerze der Schweiz - Die Magnetit-Lagerstätten. Beitr. Geol. Schweiz, Geotechnische Serie, XIII.
- MCANDREW, J. (1956): Observations on hydrohetaerolite. Amer. Mineral., 41, 268-275.
- MOORE, G.E. (1877): Amer. J. Sci. III, 14, 423. Ref. in Z. Kristallogr. 2, 194 (1878). (Vorläufige Notiz über ein neues Mineral von Sterling Hill, New Jersey.)
- NAGANNA, C. et BOUŠKA, V. (1963): X-ray study of woodruffite from Sandur ore deposits, Mysore State, India. Mineral. Mag., 33, 506-507.
- PALACHE, C. (1910): Beitrag zur Mineralogie von Franklin Furnace, N. J. Z. Kristallogr., 47, 579.

- POTTER, R.M. et ROSSMAN, G.R. (1979): The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *Amer. Mineral.*, 64, 1199–1218.
- UDUBASA, G., OTTEMANN, J. et AGIORGITIS, G. (1973): Hetaerolite from Rodna Base Metal Ore Deposit: A New Occurrence. *Amer. Mineral.*, 58, 1065–1068.
- WADSLEY, A.D. (1950a): A hydrous manganese oxide with exchange properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1782–1784.
- WADSLEY, A.D. (1950b): Synthesis of some hydrated manganese minerals. *Amer. Mineral.*, 35, 458–499.
- WELLS, R.C. (1937): Analyses of rocks and minerals, 1914–1936. *U.S.G.S. Bull.*, 878, 91p.
- YOSHIMURA, T. (1934): Todorokite, a new manganese mineral from the Todoroki Mine, Hokkaido, Japan. *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo*, 2, 289–297.

Manuscrit reçu le 5 décembre 1992, manuscrit révisé accepté le 3 février 1993.