

La lithiophorite de la Serra do Navio, Amapá, Brésil

Autor(en): **Valarelli, José Vicente**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **55 (1975)**

Heft 1

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-43061>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La lithiophorite de la Serra do Navio, Amapá, Brésil

Par José Vicente Valarelli*)

Avec 8 figures et 6 tableaux

Resumo

É apresentado um estudo da paragénese, hábito e propriedades ópticas da litioforita que ocorre em pequenas quantidades no minério oxidado da Serra do Navio.

Uma amostra de litioforita tubular, rara e pura, que ocorre em cavidades, permitiu um estudo cristalográfico químico, térmico e de absorção de raios infravermelhos.

A indexação dos diagramas de pó, auxiliada por dados ópticos e de difração eletrônica, permitiu calcular as seguintes dimensões da cela unitária monoclinica (C 2/m): $a = 5,02$; $b = 2,90$; $c = 9,60 \text{ \AA}$; e $\beta = 100^\circ 50'$. Uma pseudo-cela hexagonal de dimensões $a = 2,901$ e $c = 28,37 \text{ \AA}$ pode também interpretar os diagramas de pó.

Composição química: $\text{Al}_{0,72} \text{Mn}_{0,12}^{2+} \text{Mn}_{0,89}^{4+} \text{O}_2 (\text{OH})_{2,01}$.

Abstract

The paragenesis, habit and optical properties of the lithiophorite, that occurs in little amounts in the epigenetic manganese ore from Serra do Navio, are described.

The chemical and spectrographical analysis, the infrared spectrum, DTA and associated heating x-ray diffraction study of a tubulaire sample are given, and the electron and x-ray diffraction patterns are described giving a pseudo-hexagonal cell with $a = 2,901$ and $c = 28,37 \text{ \AA}$, corresponding to the usual monoclinic cell: $a = 5,02$; $b = 2,90$; $c = 9,60 \text{ \AA}$; and $\beta = 100^\circ 50'$.

INTRODUCTION

La lithiophorite a été définie comme une nouvelle espèce minérale par RAMSDALL (1932), et fut ensuite l'objet de plusieurs travaux.

Récemment, FLEISCHER et FAUST (1963) ont fait une revue de la littérature, tout en apportant de nouvelles données.

Du point de vue cristallographique, WADSLEY (1950) interpréta la maille de la lithiophorite synthétique comme étant hexagonale avec les paramètres suivants: $a = 8,77$ et $c = 56,20 \text{ \AA}$, groupe spatial D_{3h}^1 .

*) Dep. Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Univ. S. Paulo, C.P. 20.899, São Paulo, SP., Brasil.

Mc ANDREW (1951) observa qu'une maille hexagonale, mais de paramètres différents ($a = 2,925$ et $c = 28,10$ Å), pouvait rendre compte des diagrammes, à l'exception de la tâche ($11\bar{2}0$).

Lors de la détermination de la structure de ce minéral, WADSLEY (1952) a donné le groupe spatial $C 2/m$, ainsi que les dimensions $a = 5,06$; $b = 2,91$; $c = 9,55$ Å; et $\beta = 100^\circ 30'$.

D'autres chercheurs optèrent également pour la maille hexagonale (BERRY et THOMPSON, 1962), mais, plus récemment, MITCHELL et MEINTZER (1967) ont attiré l'attention sur le fait que les clichés de poudre de ce minéral correspondraient davantage à une maille monoclinique, comme on l'avait senti antérieurement. Ces auteurs pensent que les raies $4,41$ et $2,20$ Å, observées par d'autres chercheurs, ne résultent que d'impuretés. Eux-mêmes ne les avaient pas trouvées dans la lithiophorite de Charlotteville.

WILSON, BERROW et MCHARDY (1970) décrivent également une maille monoclinique, apportant des arguments pour considérer le paramètre $b = 8,73$ Å, comme étant égal à trois fois la valeur de WADSLEY (1952).

Ces auteurs attirent aussi l'attention sur la présence très répandue de la lithiophorite, ce que est confirmé par une étude systématique des minerais des gîtes brésiliens (VALARELLI, GONÇALVES et BITTENCOURT, 1973).

La description qui suit concerne des échantillons de la Serra do Navio, où on trouve, à côté des gisements classiques (CASTRO, 1963 et VALARELLI, 1963), une curieuse croissance stalactitique dans des cavités, ce qui permet une étude sans les perturbations qu'apportent les techniques de séparations.

Les gîtes manganésifères de la Serra do Navio sont du type supergène. Ils prennent naissance à partir de l'altération, profonde des protominerais métamorphiques contenant de la rhodochrosite, de la rhodonite, de la spessartite, de la pyroxmangite, de la tephroïte et quelques autres minéraux. Les minerais ont un cortège typiquement secondaire à cryptomélane et pyrolusite.

PARAGENÈSE

La lithiophorite de la Serra do Navio est un minéral qui se trouve dans l'assemblage stable cryptomélane-pyrolusite. Trois modes de gisement peuvent être décrits:

Elle est disséminée dans les minerais du type gonditique et associée à des cryptomélanes, grenats altérés, gibbsite et à certains hydroxydes de Fe.

Elle est concentrée et étroitement associée à la séricite et au graphite, affectant ainsi un aspect schisteux, lié à des agrégats approximativement alignés et cimentés par le cryptomélane (Fig. 1).

Dans des conditions exceptionnelles, elle apparaît dans des cavités, sous la forme d'agrégats tubulaires (Fig. 2), ayant 1 à 3 mm de section et 10 mm de



Fig. 1. Lithiophorite d'aspect schisteux, associée à la séricite et au graphite (x 2).

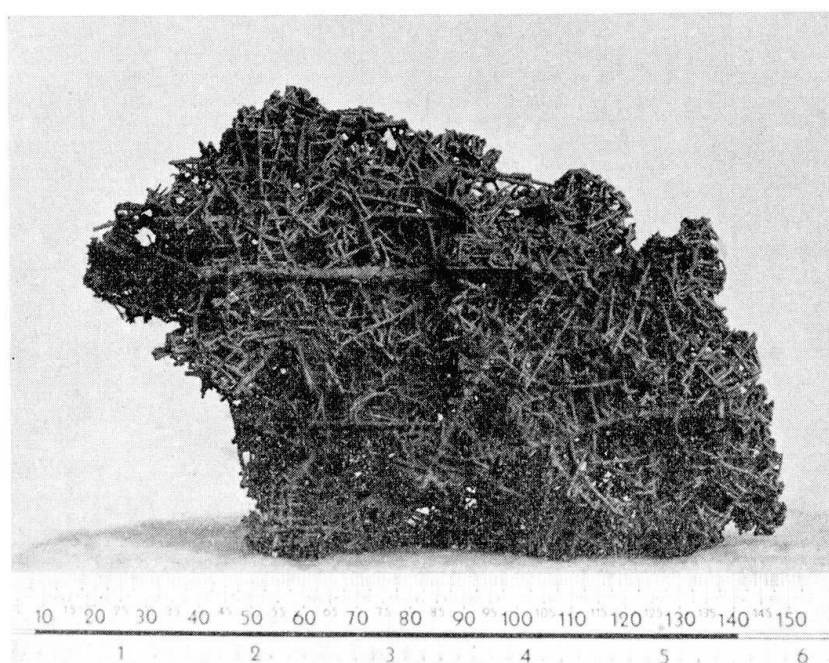


Fig. 2. Lithiophorite tubulaire trouvée dans des cavités.

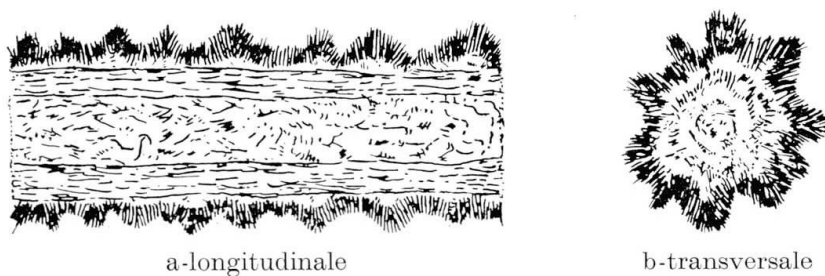


Fig. 3. Schéma des sections des tubes de lithiophorite (x 20).

long. Ces tubes sont formés, dans leur partie externe (Fig. 3), d'agrégats lamellaires presque parallèles entre eux, hérissant les parois. La couleur est brun-noirâtre, et la dureté est d'environ 2. La partie centrale des tubes est formée d'un agrégat mou, poreux et terreux, donnant un trait noir au tracé. La zone intermédiaire est formée par des agrégats bruns, mais avec une fine cristallisation parallèle à l'axe des tubes. Toutes les parties des agrégats donnent le diagramme de poudre de la lithiophorite.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

L'aptitude au polissage de la lithiophorite est en général mauvaise, de sorte qu'une bonne observation n'est possible que si la lithiophorite est isolée et cimentée par d'autres minéraux, comme par exemple le cryptomélane (Fig. 4).

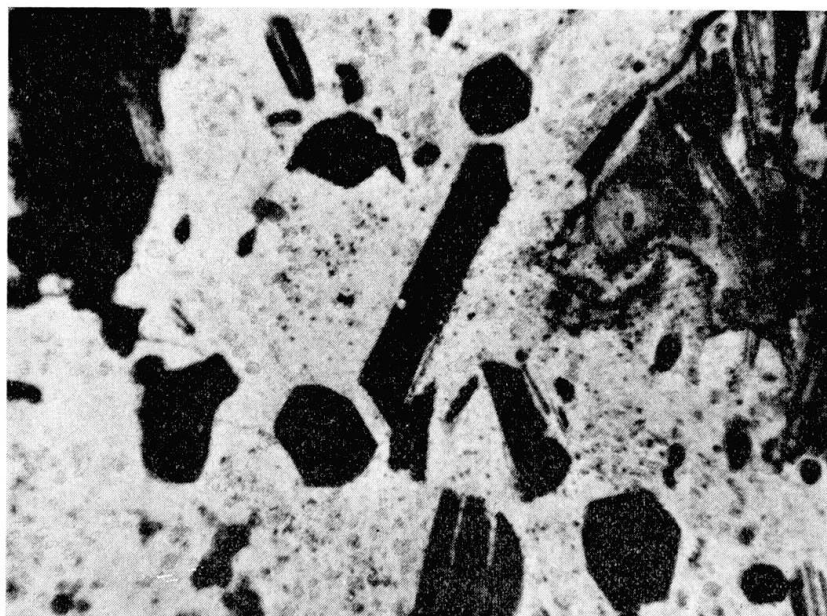


Fig. 4. Lithiophorite (noire) cimentée par du cryptomélane (blanc). Section polie. Immersion dans l'huile. Lumière polarisée (x 720).

Elle montre en section polie, à l'examen microscopique habituel et en coupe perpendiculaire au clivage, un faible pouvoir réflecteur, une faible biréfractance et une forte anisotropie. En lumière naturelle la teinte observée est brune, et en lumière polarisée, on note une couleur gris-noir (extinction) et du jaune.

L'observation avec un objectif à immersion montre une forte biréfractance avec des réflexions internes bleues, vertes, jaunes et rouges. En lumière polarisée, on observe une forte anisotropie à teintes bleues et rouges, et les extinctions sont parallèles au plan du clivage très développé.

Quelques rares cristaux montrent des contours hexagonaux, souvent acco-

lés par une insertion de cryptomélane. Dans ce cas, aucune biréfectence n'est visible et l'observation est rendue difficile par le clivage facile (001), car pendant le polissage, les plaquettes sont arrachées, ce que donne naissance à de nombreuses réflexions internes, et rend difficile l'observation de son caractère isotropique ou anisotropique.

Les essais de polissage de la lithiophorite tubulaire n'ont pas été probants.

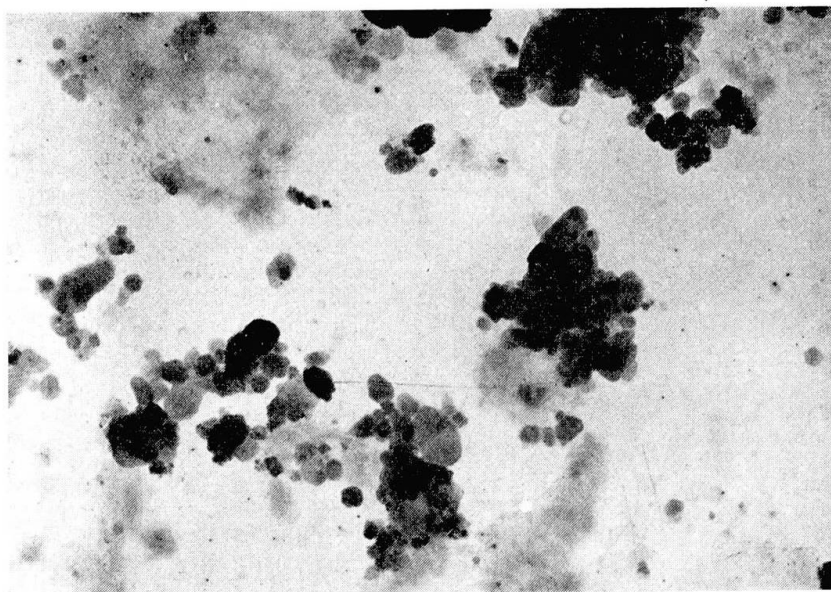


Fig. 5. Photomicrographie électronique de la lithiophorite tubulaire (x 8000).



Fig. 6. Cliché de diffraction électronique de la lithiophorite, obtenu par un faisceau normal au clivage (001).

DIFFRACTION

La figure 5 donne une vue des cristaux de lithiophorite légèrement broyés et la figure 6 montre un cliché de microdiffraction effectué pratiquement sur un seul cristallite. Les tâches montrent une symétrie hexagonale et on conclut à une maille plane avec $a = 2,9 \text{ \AA}$.

Les raies du cliché de Debye-Scherrer, obtenues avec une anticathode de Fe, et un filtre de Mn, sont données dans le tableau I, dans la rubrique « obser-

Tableau I. *Diagramme de poudre de la lithiophorite de Serra do Navio*

Maille hexagonale		Lithiophorite de Serra do Navio		Maille monoclinique	
(hkl)	d(Å) _{calc}	d(Å) _{obs}	I/I ₀	d(Å) _{calc}	(hkl)
(0003)	9,459	9,45	9	9,458	(001)
(0006)	4,726	4,73	10	4,730	(002)
(0009)	3,153	3,15	5	3,152	(003)
(10 $\bar{1}$ 1)	2,503	2,50	3	{ 2,504 2,503	{ (201) (110)
(10 $\bar{1}$ 4)	2,368 } (000.12) 2,365 }	2,37	7	{ 2,371 2,368 2,365	{ (202) (111) (004)
(10 $\bar{1}$ 5)	2,298	2,30	2	{ 2,299 2,296	{ (112) (201)
(10 $\bar{1}$ 7)	2,136	2,14	2	{ 2,138 2,135	{ (203) (112)
(10 $\bar{1}$ 8)	2,050	2,04	1	{ 2,051 2,049	{ (113) (202)
(000.15)	1,892 } (10 $\bar{1}$.10) 1,881 }	1,884	6	{ 1,910 1,892 1,880	{ (204) (005) (113)
(10 $\bar{1}$.14)	1,578 } (000.18) 1,576 }	1,578	3d	{ 1,579 1,576	{ (115) (006)
(11 $\bar{2}$ 0)	1,451 } (10 $\bar{1}$.16) 1,449 }	1,450	4d	{ 1,451 1,450	{ (020), (311) (206)
(10 $\bar{1}$.17)	1,390 } (11 $\bar{2}$ 6) 1,387 }	1,387	2d	{ 1,411 1,389	{ (311) (205)
(11 $\bar{2}$.12)	1,237 } (10 $\bar{1}$.20) 1,235 }	1,236	4d	{ 1,237 1,236	{ (400), (024) (117)
(20 $\bar{2}$ 7)	1,200	1,202	0,5	1,199	(401)
(000.24)	1,182	1,184	2	{ 1,184 1,182	{ (222) (008)
(11 $\bar{2}$.15)	1,151 } (10 $\bar{1}$.22) 1,147 }	1,151	2	{ 1,151 1,149	{ (025) (208)
(11 $\bar{2}$.18)	1,067 } (20 $\bar{2}$.14) 1,067 }	1,068	1	{ 1,069 1,067	{ (314) (026), (224)
(10 $\bar{1}$.25)	1,034	1,039	0,5	—	—
(10 $\bar{1}$.26)	1,001 } (11 $\bar{2}$.21) 0,998 }	1,000	0,5	{ 1,003 1,000	{ (119) (208)
(10 $\bar{1}$.31)	0,861 } (000.33) 0,859 }	0,859	0,5	{ 0,860 0,860	{ (00.11) (11.10)

FeK α , Filtre Mn. I/I₀ visuel

vés». Le cliché est plus complet que celui donné par MITCHELL et MEINTZER (1967). Il ne contient pas les raies parasites signalées dans l'introduction.

Dans le tableau I sont données les équidistances des tâches (hkl) calculées à partir de la maille monoclinique de Wadsley. D'après l'indexation des poudres, on arrive à: $a = 5,025$; $b = 2,901$; $c = 9,60 \text{ \AA}$; et $\beta = 100^\circ 50'$. Compte tenu du travail de WILSON, BERROW et MCHARDY, $b = 8,703 \text{ \AA}$. Une maille pseudo-hexagonale, avec $a = 2,901$ et $c = 28,37 \text{ \AA}$, donne, comme on peut le voir dans le même tableau, un aussi bon accord que la maille monoclinique.

Les relations entre les mailles pseudo-hexagonale (hex) et monoclinique (mon) sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a_{\text{hex}} &= b_{\text{mon}} = a_{\text{mon}} / \sqrt{3}, \\ c_{\text{hex}} &= 3c_{\text{mon}} \cos(\beta - 90). \end{aligned}$$

Selon FLEISCHER et FAUST (1963), la maille hexagonale est une super-maille de la vraie maille monoclinique. En effet, cette maille plane centrée (001) monoclinique est de symétrie pseudo-hexagonale très approchée.

Mais on doit s'attendre à ce que les variations chimiques dans les couches octaédriques alumineuse et même dans celles manganésifères puissent donner origine à un polytypisme, pas encore bien établi. C'est peut être pour cela, que l'on trouve plusieurs interprétations de mailles pour des minéraux terreux et poudreux, semblables à la lithiophorite (todorokite, woodruffite, elizabethskite, aluminomélane, etc.) et qui sont parfois désignés sous le nom de «wad» ou «psilomelane».

CHIMIE

L'analyse chimique de la lithiophorite tubulaire (dont les trois parties donnent le même diagramme de poudre) est donnée dans le tableau II où elle est comparée à trois analyses choisies dans la littérature.

On observe une pauvreté en Li, métaux bivalents, Fe e Si. Ces deux derniers montrent, en plus des données des rayons x, sa pureté.

Les teneurs en métaux alcalins et alcalino-terreux sont comparables pour les 4 analyses du tableau. Il faut remarquer la basse teneur en K, bien que le principal minéral du gîte soit le cryptomélane.

Le tableau III montre le calcul du contenu cationique de la demie maille de Wadsley, donc basé sur 4 oxygènes. On considère les mêmes éléments et les mêmes critères de WILSON, BERROW et MCHARDY (1970), ce qui a permis d'établir la comparaison du tableau IV.

D'après ces données, on arrive à une formule simplifiée, qui constitue la demie maille de WADSLY:

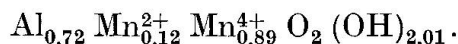


Tableau II. *Analyse chimique de la lithiophorite tubulaire, comparée avec d'autres analyses de la littérature*

	S. Navio ¹⁾	Lecht	White Oak Mt.	Greazy Cove
MnO ₂	52,10	48,5	51,07	51,56
MnO	5,90	—	4,61	3,88
ZnO	0,095	2,71	—	—
CuO	0,080	0,02	0,09	0,39
NiO	0,035	1,34	1,26	1,52
CoO	0,065	0,07	2,83	2,14
MgO	0,026	0,49	—	0,02
Al ₂ O ₃	24,75	18,3	22,84	22,31
Fe ₂ O ₃	0,31	4,95	0,32	0,45
Li ₂ O	0,042	0,86	1,59	1,48
Na ₂ O	0,05	0,05	0,10	0,12
K ₂ O	0,021	0,21	0,25	0,21
CaO	0,19	0,20	—	0,15
BaO	0,22	0,49	0,56	0,05
SiO ₂	0,34	8,25	0,96	0,67
TiO ₂	0,056	0,07	—	—
H ₂ O ⁻	3,50	—	0,67	0,26
H ₂ O ⁺	12,17	13,20	13,54	15,06
Total	100,068 ²⁾	99,72 ³⁾	100,68	100,27

¹⁾ Serra do Navio. Analystes: C. V. DUTRA, R. HYPOLITO et S. L. MORO.

²⁾ Compris aussi 0,008% PbO, 0,06% V₂O₅ et 0,05% de Y₂O₅.

³⁾ Compris aussi 0,003% Tl₂O et 0,01% SrO.

Lecht, Tomintoul, Banffshire: WILSON, BERROW et McHARDY (1970).

White Oak Mt., Bradley County, Tennessee: FLEISCHER et FAUST (1963).

Greazy Cove, Attalla, Etowah County, Alabama: Idem.

Tableau III. *Calcul de la formule structurale de la lithiophorite tubulaire de Serra do Navio, basé sur 4 oxygènes: O₂(OH)₂*

	% obs. ¹⁾	% corrigé	Rel. moléculaire	n ^o oxygènes	Indices
MnO ₂	52,10	54,513	0,6266	1,2532	Mn ⁴⁺ — 0,8884
MnO	5,90	6,173	0,0869	0,0869	Mn ²⁺ — 0,1232
ZnO	0,095	0,099	0,0012	0,0012	Zn ²⁺ — 0,0017
CuO	0,080	0,084	0,0011	0,0011	Cu ²⁺ — 0,0016
NiO	0,035	0,037	0,0005	0,0005	Ni ²⁺ — 0,0007
CoO	0,065	0,068	0,0009	0,0009	Co ²⁺ — 0,0013
MgO	0,026	0,027	0,0007	0,0007	Mg ²⁺ — 0,0010
Al ₂ O ₃	24,75	25,896	0,2539	0,7617	Al ³⁺ — 0,7200
Fe ₂ O ₃	0,31	0,324	0,0020	0,0060	Fe ³⁺ — 0,0056
Li ₂ O	0,042	0,044	0,0015	0,0015	Li ⁺ — 0,0042
H ₂ O ⁺	12,17	12,733	0,7074	0,7074	H ⁺ — 2,0060
Total	95,572	99,998		2,8211	

¹⁾ En laissant de côté les autres éléments du Tableau II, selon les critères de WILSON, BERROW et McHARDY (1970).

Tableau IV. Charges cationiques des couches manganésifères et alumineuses de la lithiophorite tubulaire de la Serra do Navio, comparées avec d'autres lithiophorites du tableau II

	Serra do Navio	Lecht	White Oak Mt.	Greazy Cove
Couches octaédriques alumineuses (Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Li ⁺) (OH) ₂	2,18	2,06 ¹⁾	2,09 ¹⁾	1,99 ¹⁾
Couches octaédriques manganésifères (Mn ⁴⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mg ²⁺) O ₂	3,81	3,68 ¹⁾	3,70 ¹⁾	3,64 ¹⁾
Somme des valences des cations	5,99	5,74 ²⁾	5,79 ²⁾	5,63 ²⁾

¹⁾ Données de WILSON, BERROW et McHARDY (1970).

²⁾ D'après leurs données.

ÉTUDE THERMIQUE

Sur la figure 7, on montre une ATD, qui contient les pics endothermiques : 100, 390, 500, 680 et 930° C. Le plus important étant celui à 390° C.

On note l'existence d'un bombement exothermique à 230° C. Après le pic de 390° C, la courbe n'atteint plus la ligne de base et elle a tendance à descendre. Une ATP effectuée en même temps, montre une bonne correspondance avec les pics endothermiques.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus par FLEISCHER et FAUST (1963) et par WILSON, BERROW et McHARDY (1970), sauf pour le pic à 500° C

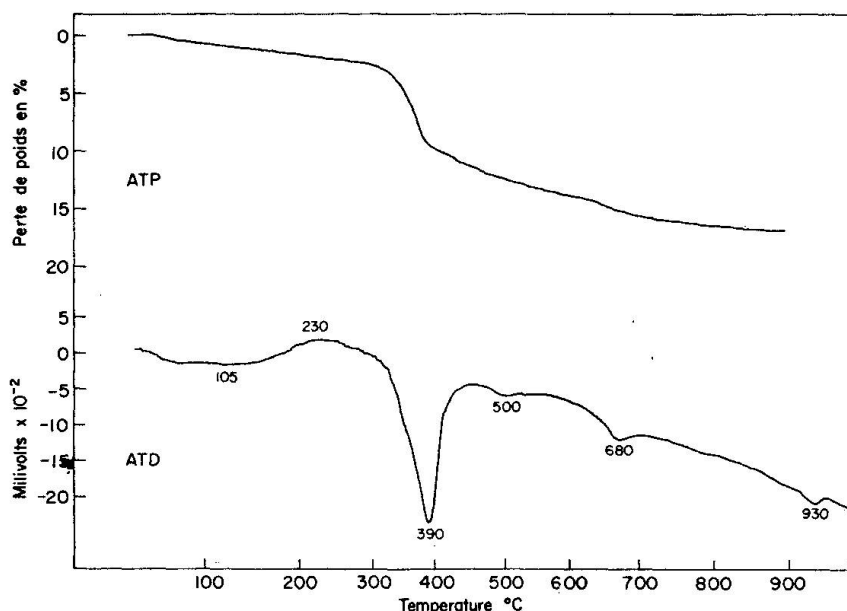


Fig. 7. Analyse thermique différentielle et analyse thermique pondérale de la lithiophorite tubulaire.

Appareil Rigaku Denki, modèle Thermoflex. Taux de chauffage automatique programmé à 10° C/min. Etalon de Al₂O₃ calciné. Thermocouple de Pt-PtRd. Porte-échantillon de Pt. Masse de lithiophorite = 22,1 mg, broyée et tamisée à 200 «meshs» Tyler.

et un petit déplacement constant des pics. Ce déplacement peut être dû aux différences de broyage, au type du thermo-élément et du porte-échantillon, à la nature et à la dilution de l'étalon inerte et à l'appareil lui même.

Une étude par diffractométrie des rayons x à haute température de la lithiophorite tubulaire indique :

- 100° C: Lithiophorite bien cristallisée, diagramme avec orientation préférentielle (001). Tableau V.
- 100–300° C: Diagrammes de lithiophorite sans modification, sauf un petit déplacement des pics vers la gauche de 2θ (FeK), ce qui entraîne une expansion de la maille. Après 300° C, les intensités commencent à décroître.
- 350° C: En plus de l'affaiblissement des intensités, du côté droit de 2θ , correspondant aux pics (001) et (002), il se produit un élargissement de la base, comme s'il existait des pics diffus à 13 et à $24,7^\circ 2\theta$.
- 370° C: Un seul pic à $13^\circ 2\theta$ qui devient chaque fois plus petit et disparaît avant 500° C.
- 500–650° C: Diagramme de phase amorphe.
- 700° C: Il apparaît trois petits pics ($22,8; 30,0$ et $45,5^\circ 2\theta$) qui deviendront plus nets avec l'augmentation de la température.
- 720° C: Il apparaît un nouveau pic discret à $35,2^\circ 2\theta$ qui n'est plus visible à 775° C.
- 800° C: Il apparaît un autre pic à $2\theta = 55,0^\circ$. Le diagramme devient de plus en plus distinct.
- 950° C: Diagramme enfin net d'une phase cubique du type Mn_3O_4 (ASTM-13-162). Tableau VI.

Tableau V. *Diagramme de poudre de la lithiophorite chauffée à 100° C*

d(Å)	I/I ₀	(hkl)
9,477	3	(001)
4,731	10	(002)
3,156	0,5	(003)
2,370	0,5	(111)
1,884	0,5	(005)

Fe K_α, filtre Mn
I/I₀ = diffractométrie
(hkl) de la maille monoclinique

Tableau VI. *Diagramme de poudre du produit de chauffage de la lithiophorite à 950° C*

d(Å)	I/I ₀	(hkl)
4,832	1	(111)
2,966	3	(220)
2,531	10	(311)
2,100	2	(400)

Fe K_α, filtre Mn
I/I₀ = diffractométrie
a ≅ 8,39 Å

L'interprétation de l'ATD, à l'aide de l'ATP et de la diffractométrie aux rayons x à haute température, permet de dire, en accord avec les auteurs cités, que le pic à 100° C représente la perte de l'eau absorbée; celui à 390° C, la perte d'eau de cristallisation; et que le produit final est une phase du type spinel, probablement $(Mn, Al)_3O_4$, qui commence à se former aux environs de 700° C, peut être en liaison (ceci n'est pas bien établi) avec le pic endothermique à 680° C, comme l'avaient pressenti WILSON, BERROW et McHARDY.

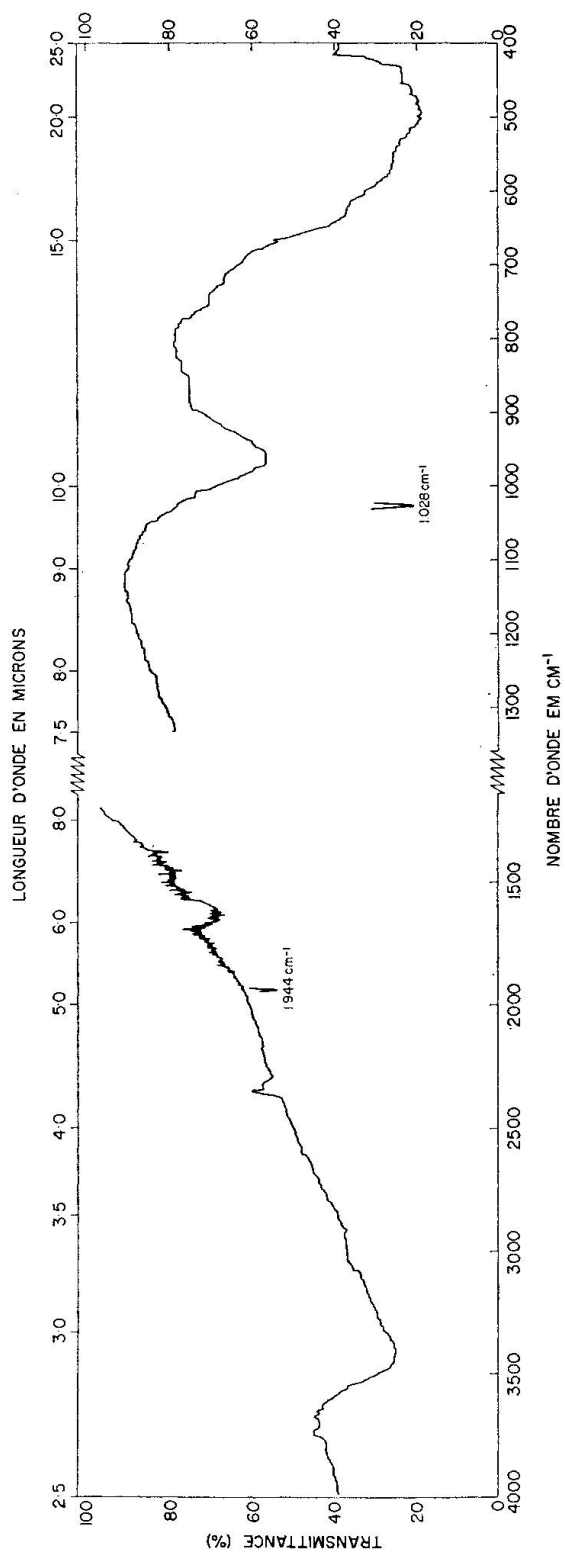


Fig. 8. Spectre infrarouge de la lithiophorite.
Appareil Perkin Elmer, modèle 337 à grade. Echantillon en pastille de KBr. Etalon de polystyrène avec pics à 1028 et 1944 cm^{-1} .

SPECTRE INFRAROUGE

Le cliché infrarouge, pris selon la technique de OMORI (1964) dans un appareil Perkin Elmer modèle 221, à prisme de KBr, dans le domaine de 11 à 25 micra, est plat. (VALARELLI, PERRIER et VICENTINI, 1968.)

Cependant, dans la figure 8, on voit le spectre de la lithiophorite tubulaire pris avec le modèle à grade, Perkin Elmer 337, en deux morceaux: 4000–1200 et 1300–400 cm^{-1} .

On observe 4 importants pics d'absorption: 3400 (OH); 1615 (H_2O); 970 et 500 cm^{-1} .

Remerciements

L'auteur remercie vivement: La Société qui exploite les gîtes «Industria e Comercio de Minérios-ICOMI», pour les facilités de transport et de logement à Serra do Navio; le «Conselho Nacional de Pesquisas» et la «Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de S. Paulo» pour l'aide financière; Dr. Claudio Vieira Dutra, Dr. Raphael Hypolito et Dr. Sylvia Lourdes Moro pour les analyses spectrographiques et chimiques; la Geol du Japon, qui a effectué le diagramme de rayons x à haute température; Dr. José E. S. Farjallat et Mr. Yushiro Kihara pour l'obtention de l'ATD et de l'ATP; et Mr. Louis Martin qui a revu le texte français.

BIBLIOGRAPHIE

- BERRY, L. G. et THOMPSON, R. M. (1962): X-ray powder data for ore minerals. The Peacock Atlas, Geol. Soc. Amer. Mem., 85, 201.
- CASTRO, L. O. (1963): Study of the manganese ores of the Serra do Navio, Amapá, Brazil. Bol. Soc. Bras. Geol., 12, 5–35.
- FLEISCHER, M. et FAUST, G. T. (1963): Studies on manganese oxide minerals. VII. Lithiophorite. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 43, 197–216.
- MCANDREW, G. (1951): Thèse Univ. de Toronto.
- MITCHELL, R. S. et MEINTZER, R. E. (1967): Lithiophorite from Charlottesville, Virginia. Amer. Mineral. 52, 1545–1549.
- OMORI, K. (1964): Infrared study of essential minerals from 11 to 25 microns. Sci. Rep. Tohoku Univ., 3rd, IX, 1, 65–97.
- RAMSDELL, L. S. (1932): An X-ray study of psilomelane and wad Amer. Mineral., 17, 143–149.
- VALARELLI, J. V. (1963): Contribuição à Mineralogia do minério de manganês da Serra do Navio, Amapá. VI Conf. Geol. Guianas. DNPM-DGM, AV. 41, 83–98.
- VALARELLI, J. V., PERRIER, M. et VICENTINI, G. (1968): Infrared spectra of some manganese minerals. An. Acad. Bras. Ciências, 40, 289–296.
- VALARELLI, J. V., GONÇALVES, E. et BITTENCOURT, A. V. (1973): Litióforita aluminosa: ocorrência e crescimento epitáxico. XXVII Congr. Bras. Geol. Aracaju, Bol. 1, 71–72.
- WADSLEY, A. D. (1950): Synthesis of some hydrated manganese minerals. Amer. Mineral., 35, 485–499.
- (1952): The structure of lithiophorite $(\text{Al}, \text{Li}) \text{MnO}_2(\text{OH})_2$. Acta Crystallogr., 2, 676–680.
- WILSON, M. G., BERROW, M. L. e MCHARDY, W. G. (1970): Lithiophorite from the Lecht mines, Tomintoul, Banffshire. Mineral. Mag., 37, 618–623.

Manuscrit reçu le 27 mars 1974.