Etude comparative des lithiophorites de synthèse et des lithiophorites de la zone d'oxydation des gisements ferro-manganésifères

Autor(en): **Giovanoli, R. / Perseil, E.A.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **65 (1985)**

Heft 1

PDF erstellt am: **24.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-50212

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 65, 9–27, 1985

Etude comparative des lithiophorites de synthèse et des lithiophorites de la zone d'oxydation des gisements ferro-manganésifères

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

Abstract

Lithiophorite has been synthesized from stoichiometric mixtures (with respect to the ratio Mn:Al:Li) of $LiOH \cdot H_2O$, γ-$Al(OH)_3$ (gibbsite), and $Mn_7O_{13} \cdot 5\ H_2O$ in the autoclave with 200 ml H_2O per g of starting mixture, at 300 °C and 90–130 atm during 48 h. The product shows little variability in Al and Mn content and corresponds to the analytical formula $LiAl_2Mn_3O_9 \cdot 3\ H_2O$. The Li varies from one experiment to the other. The unit cell is independent from the Li content:

$a_o = 5.06$ Å; $b_o = 8.70$ Å; $c_o = 9.61$ Å; $\beta = 100°7'$; monoclinic.

These characteristics hold also for natural lithiophorites with respect to Mn and Al. Li also varies from one deposit to the other. Li determination must therefore be carried out by ion microprobe analysis both in natural and synthetic samples.

The formation of lithiophorite in the oxidation zone of terrestrian ferromanganese deposits depends on the physicochemical conditions responsible for the mobility both of Mn and Al. It occurs when the Mn in solution (mobilized in a first stage of weathering of the protore) is captured by residual Al.

The investigation of lithiophorites from New Caledonia yields considerable Co, Ni, and Cu contents. This particular feature was studied in function of the destabilization of sulfides from the same geological context, and taking into account the phyllomanganate structure of lithiophorite.

In the oxidation zone of large deposits in West Africa lithiophorites frequently capture Zn.

The capacity to incorporate transition element ions, in particular Ni, Co, and Cu characterizes lithiophorite. It can elucidate the features of the Mn bearing protores as well as their evolution (and that of their environment) by weathering processes.

Keywords: Lithiophorite, weathering, manganese oxides.

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

[2] Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, Laboratoire de Minéralogie, 61, rue Buffon, LA 286, F-75005 Paris, France.

Résumé

La lithiophorite a été synthétisée à partir d'un mélange stoechiométrique (par rapport au Mn:Al:Li) de $LiOH \cdot H_2O$, γ-$Al(OH)_3$ (gibbsite) et $Mn_7O_{13} \cdot 5\,H_2O$ en autoclave avec 200 ml de H_2O par g de produit de départ, à 300 °C et 90–130 atm pendant une durée de 48 h. Ce produit est peu variable en Al et Mn et correspond à la formule analytique $LiAl_2Mn_3O_9 \cdot 3\,H_2O$. Seul le contenu en Li varie d'une expérience à l'autre. La maille élémentaire de ce produit, qui ne dépend pas de la teneur en Li est:

$a_o = 5{,}06$ Å; $b_o = 8{,}70$ Å; $c_o = 9{,}61$ Å; $\beta = 100°7'$ (monocl.).

Ces caractères se retrouvent, en ce qui concerne l'aluminium et le manganèse, dans les lithiophorites naturelles; on note en outre que le lithium varie d'un gisement à l'autre à l'échelle de l'échantillon. Pour être toutefois en mesure de comparer le comportement du lithium selon qu'il s'agit de lithiophorites naturelles ou de produits de synthèse, il est nécessaire d'en effectuer le dosage ponctuel à la sonde ionique.

La formation des lithiophorites dans la zone d'oxydation des gisements terrestres ferro-manganésifères étudiés dépend des conditions physico-chimiques qui règlent la mobilité du manganèse et de l'alumine. Elle intervient lorsque le manganèse mis en solution lors de la première phase d'altération des protores est capté par de l'alumine résiduelle.

L'examen des lithiophorites de la Nouvelle Calédonie permet de constater leur teneur appréciable en Co, Ni et Cu. Cette particularité est analysée en fonction de la déstabilisation des sulfures se trouvant dans le même contexte géologique, et en tenant compte par ailleurs de la structure de la lithiophorite.

En outre, dans la zone d'oxydation des grands gisements d'Afrique de l'Ouest, les lithiophorites peuvent souvent capter le zinc.

L'aptitude à retenir les éléments de transition, en particulier Ni, Co et Cu, caractérise la lithiophorite. Elle est analysée à travers la structure de celle-ci. Cette aptitude est susceptible d'éclairer aussi bien les modes de mise en place des protores manganésifères que leur évolution et celle de leur environnement.

Zusammenfassung

Lithiophorit wurde aus stöchiometrischen Gemengen (bezüglich Verhältnis Mn:Al:Li) von $LiOH \cdot H_2O$, γ-$Al(OH)_3$ (Gibbsit) und $Mn_7O_{13} \cdot 5\,H_2O$ im Autoklav mit 200 ml H_2O pro g Ausgangsgemisch bei 300 °C und 90–130 atm während 48 h synthetisiert. Das Produkt variiert wenig im Al- und Mn-Gehalt und entspricht der analytischen Formel $LiAl_2Mn_3O_9 \cdot 3\,H_2O$. Der Li-Gehalt schwankt hingegen von einem Experiment zum andern. Die Elementarzelle des Produkts ist vom Li-Gehalt unabhängig und beträgt:

$a_o = 5{,}06$ Å; $b_o = 8{,}70$ Å; $c_o = 9{,}61$ Å; $\beta = 100°7'$; monoklin.

Dasselbe findet man in natürlichen Lithiophoriten: der Li-Gehalt schwankt von einer Lagerstätte zur andern, ja sogar von Probe zu Probe. Eine Punktanalyse für die Li-Bestimmung mittels der Ionen-Mikrosonde ist daher unerlässlich.

Die Bildung von Lithiophorit in der Oxydationszone der untersuchten Fe-Mn-Lagerstätten ist von den physikochemischen Bedingungen abhängig, welche die Mobilität des Mn und des Al kontrollieren. Diese Bildung findet dann statt, wenn das in einem ersten Teilschritt der Protore-Verwitterung mobilisierte Mn von Residual-Al abgefangen wird.

Die Untersuchung von Lithiophorit aus Neukaledonien ergab die bekannten beträchtlichen Gehalte an Co, Ni und Cu. Diese Eigenheit wird in als Funktion der Destabilisierung von Sulfiden aus demselben geologischen Zusammenhang diskutiert, und zwar unter spezieller Berücksichtigung der Schichtgitterstruktur des Lithiophorits.

In der Oxydationszone der grossen Lagerstätten in Westafrika fängt der Lithiophorit oft das Zn ab.

Die Fähigkeit zur Inkorporation von Übergangselement-Ionen, speziell Ni, Co und Cu, charakterisiert den Lithiophorit und seine Schichtgitterstruktur. Diese Eigenheit kann sowohl die Art der Deposition des Protores als auch dessen Entwicklung im Laufe der Verwitterung erhellen.

Introduction

Si l'on excepte les travaux publiés au XIXe siècle par FRENZEL (1870 et 1871) la lithiophorite est mentionnée pour la première fois dans une étude de FLEISCHER et RICHMOND (1943). En 1945, DE VILLIERS et VAN DER WALT nous livrent leurs importants travaux sur la lithiophorite de Postmasburg (Afrique du Sud). On doit à A. D. WADSLEY (1950) les premiers travaux de synthèse portant sur la transformation du manganate à 10 Å en lithiophorite et en psilomélane. WADSLEY déterminait ensuite la structure de la lithiophorite par la diffraction des rayons X à partir d'un monocristal naturel (1952). Une mise à jour des données connues à l'époque sur la lithiophorite apparait dans l'étude de FLEISCHER et FAUST (1963). GIOVANOLI et al. (1973) observent que la lithiophorite présente la séparation de 10 Å des couches de manganèse en coordination octaédrique, caractéristique qu'elle partage avec le manganate à 10 Å. Cette constatation nous a menés à nous demander si d'autres liens étaient susceptibles d'exister entre la lithiophorite et le manganate à 10 Å. Les résultats de ces travaux montrent que la lithiophorite est un membre du groupe des phyllomanganates qui diffère nettement de tout autre composé de ce groupe; elle est une espèce minérale (mineral species en anglais, Kristallart en allemand) qui semble être très peu variable dans sa structure. On trouve toujours la maille élémentaire déterminée par WADSLEY (1952). Le contenu de cette maille, par contre, semble être variable pour le lithium.

La synthèse de la lithiophorite

La méthode que nous avons utilisée en matière de synthèse diffère de celle de WADSLEY (1950). WADSELY avait échangé l'ion Na^{+} du manganate à 10 Å dans une solution contenant 1% de Li^{+} et Al^{3+} contre ces deux ions, et transformait ce dérivé dans un tube scellé à 160 °C pendant trois semaines en lithiophorite. L'auteur parle, par ailleurs, d'une «recristallisation» bien qu'il s'agisse d'une transformation d'une espèce minérale en une autre.

Nous sommes partis du manganate à 10 Å ou du manganate à 7 Å (on peut utiliser indifféremment l'un ou l'autre) pour produire d'abord du

$Mn_7O_{13} \cdot 5\,H_2O$ par un traitement dans l'acide nitrique dilué à 50 °C. Ce produit est un manganate à 7 Å entièrement libre de sodium. Il a été mélangé avec du $LiOH \cdot H_2O$ (réactif MERCK) et du γ-$Al(OH)_3$ (gibbsite; réactif BAKER no. 0005). Le mélange sec a été traité, dans une ampoule d'or fermée mais avec accès pour l'eau, dans un autoclave pendant 48 h à 300 °C et 90–130 atm. Seul le $Mn_7O_{13} \cdot 5\,H_2O$ a été efficace, ce qui n'a pas été le cas des autres composés de manganèse essayés, tels que:

- le β-MnO_2 (pyrolusite), réactif BAKER no. 0170
- le ε-MnO_2 précipité par l'ozone à partir d'une solution de $Mn(NO_3)_2$ acidifié par HNO_3
- le manganate à 10 Å saturé en Co^{2+}
- le manganate à 10 Å échangé par Al^{3+}, Li^+ et Co^{2+}

Il n'est pas étonnant que le β-MnO_2, ne réagisse pas, puisqu'il représente la phase la plus stable du point de vue thermodynamique. Le ε-MnO_2 à une aire spécifique d'environ 100 m^2/g, nous a servi dans un autre contexte comme réactif très puissant. Il est un dérivé du type NiAs (B 8). Nous en tirons la conclusion que notre synthèse ne demande pas des produits de départ qui réagissent fortement, mais plutôt une matrice structurale (les couches des ions du manganèse en coordination octaédrique), qui est en effet présente dans le phyllomanganate à 7 Å (c'est-à-dire le $Mn_7O_{13} \cdot 5\,H_2O$). Cette matrice mène facilement à la lithiophorite.

Caractéristiques de la lithiophorite synthétisée

Le diagramme de diffraction aux rayons X (chambre GUINIER-ENRAF type IV, radiation $FeK\alpha_1$, monochromateur focalisant) peut être indexé par la maille monoclinique suivante:

$a_o = 5{,}06$ Å	$\beta = 100°7'$
$b_o = 8{,}70$ Å ($= 3 \cdot b_o$, WADSLEY)	Groupe spatial (selon WADSLEY,
$c_o = 9{,}61$ Å	1952) C2/m

Cette indexation concorde avec les données fournies par d'autres auteurs; on notera que le b_o est trois fois celui indiqué par WADSLEY (1952), comme WILSON et al. (1970) l'avaient déjà signalé, basé sur la microdiffraction électronique. La figure 1 démontre la structure lamellaire d'après WADSLEY (1952).

La formule brute idéale de cet édifice est $LiAl_2Mn_3O_9 \cdot 3\,H_2O$, ce qu'on peut écrire (en séparant le contenu des deux couches alternantes)

$$(Mn^{4+}_4 Mn^{3+}_2 O_{12})^{2-} \cdot (Al_4Li_2(OH)_{12})^{2+}$$

La position de l'ion Li^+ peut être vide ou occupée ce qui explique les variations en contenu du lithium dans les analyses. Les positions de l'ion Al^{3+} restent

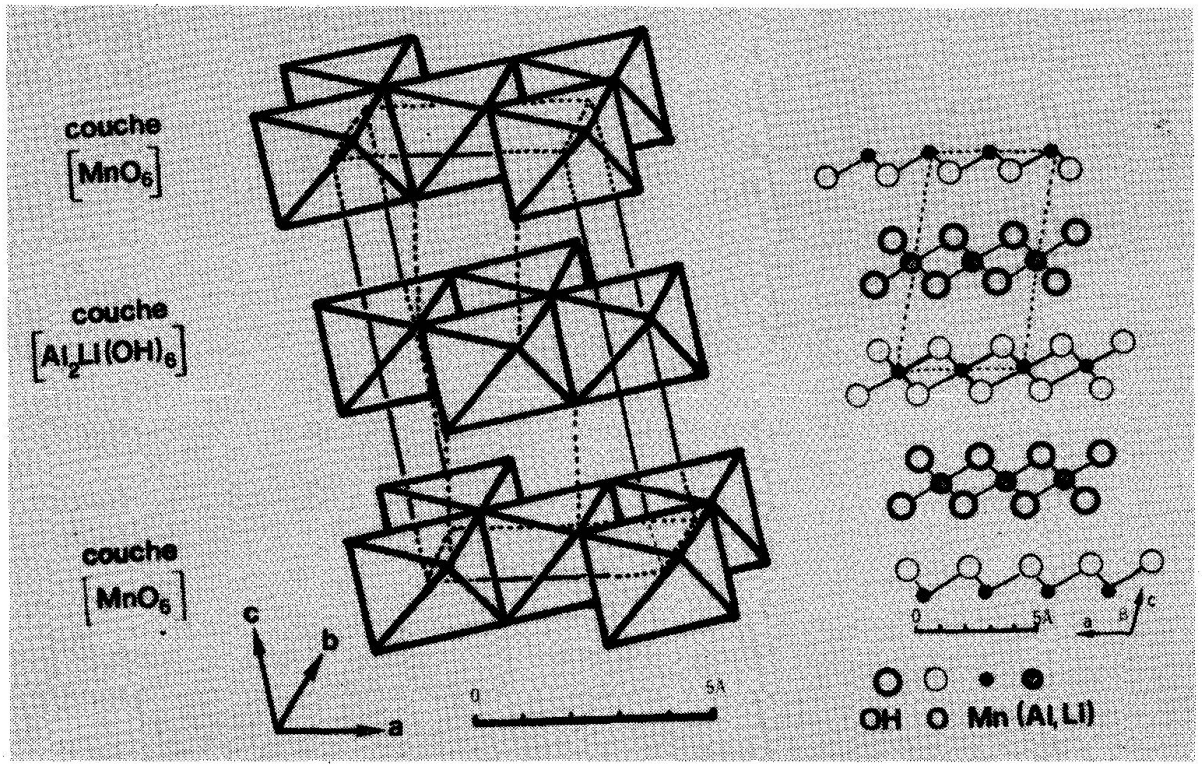

Fig. 1 Schéma de la structure lamellaire de la lithiophorite d'après WADSLEY (1952). La maille monoclinique de cet auteur est dessinée. A droite une projection parallèle à l'axe b.

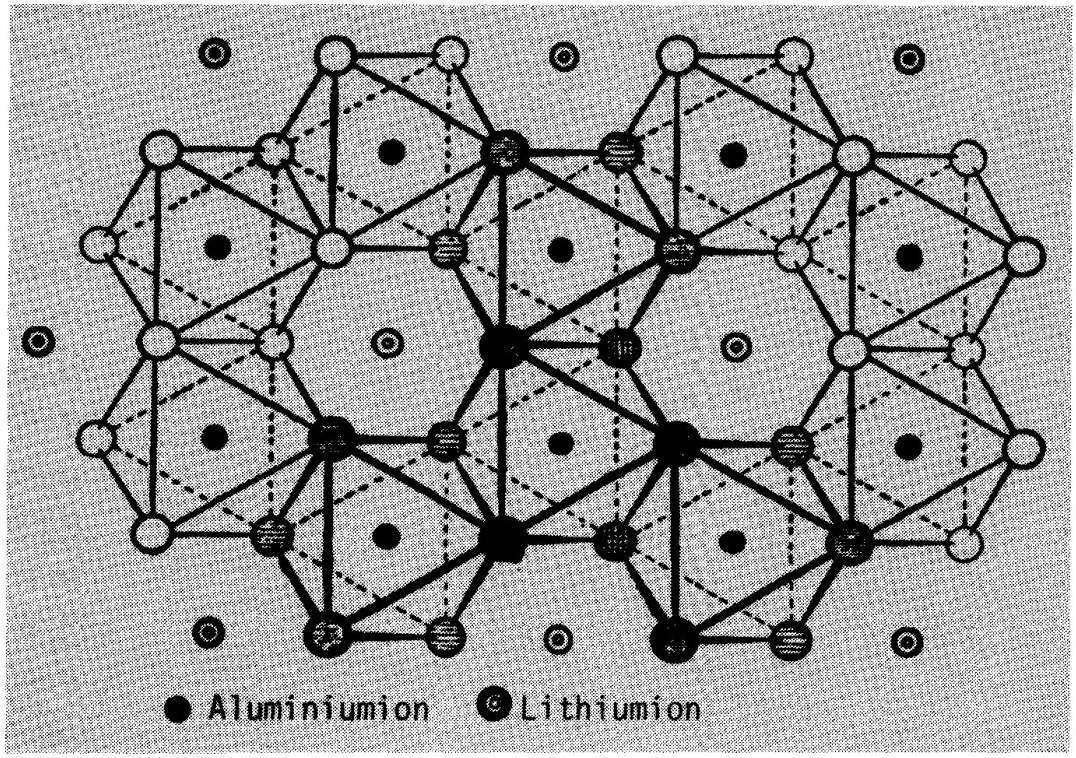

Fig. 2 Schéma d'une couche d'octaèdres $[Al,Li(OH)_6]$ condensés. Les positions des ions Al^{3+} et Li^{+} sont ordonnées. Les octaèdres $[Li(OH)_6]$ peuvent être vides. La couche entière remonte à la composition idéale $[Al_2Li(OH)_6]^{+2}$.

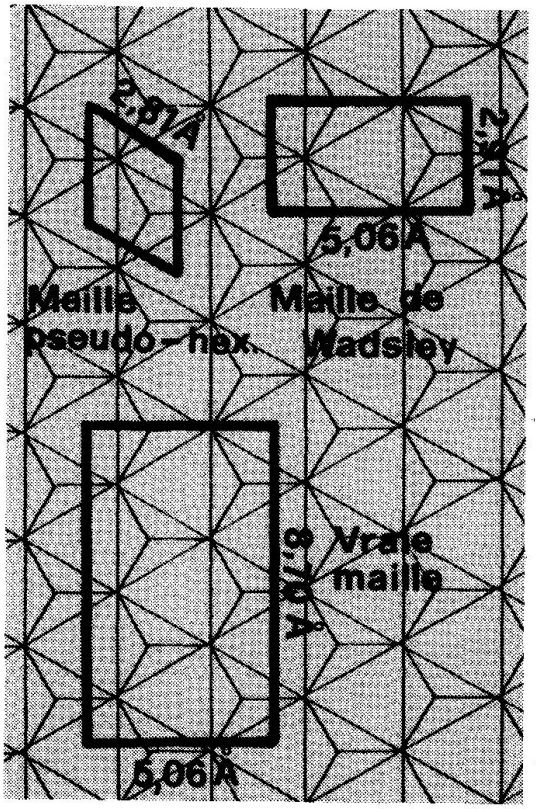

Fig. 3 Projection des trois mailles élémentaires sur le plan (001): La plus petite, qui est pseudo-hexagonale, produit les réflexions les plus intenses dans la microdiffraction électronique. Elle indique la symétrie de la couche $[Mn_6O_{12}]^{-2}$. La maille de WADSLEY résulte des positions Li^+ et Al^{3+} non ordonnées, tandis que la vraie maille correspond à l'ordre de ces sites tel que le montre la fig. 2.

néanmoins ordonnées comme le montre la figure 2. Cet arrangement explique l'axe b_o triplé.

La projection des diverses mailles élémentaires sur la base est démontrée dans la figure 3.

La morphologie de la lithiophorite synthétisée (figure 4) est celle de plaquettes d'une épaisseur d'environ 200–1000 Å et d'un diamètre qui ne dépasse pas (ou rarement) 1 μ. Ces données sont en bon accord avec celles de WADSLEY (1950).

La microdiffraction électronique correspond à une maille élémentaire pseudohexagonale (figure 5).

Au microscope électronique à balayage, cette épaisseur de 200–1000 Å parait plus importante; d'une part, il s'agit là de cristaux plus grands, et d'autre part, d'un effet de la formation de l'image qui diffère totalement de celle en transmission.

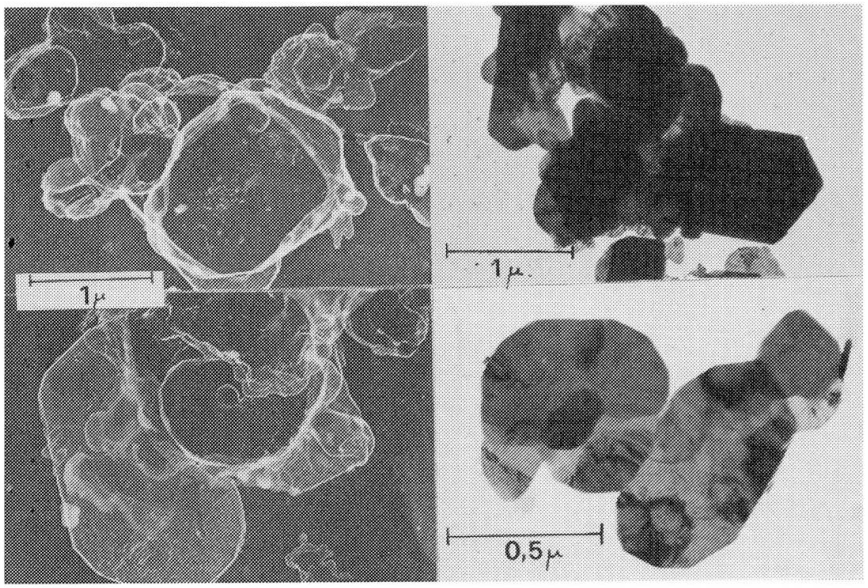

Fig. 4 Plaquettes de lithiophorite synthétisée. A gauche: Réplique de carbone; à droite: Préparation directe. Micrographes électroniques obtenus en transmission.

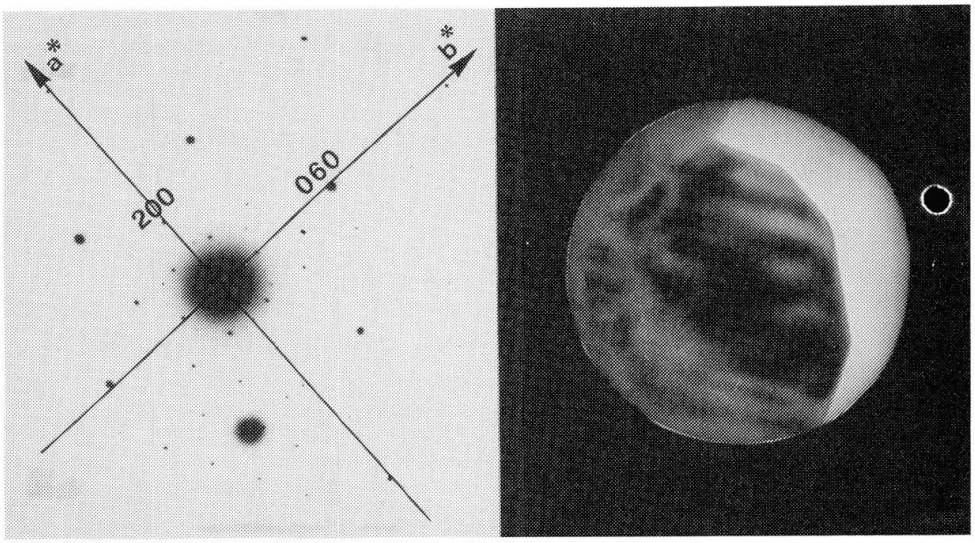

Fig. 5 Microdiffraction électronique d'une plaquette choisie de lithiophorite synthétisée. Les réflexions importantes se dérivent de la pseudo-maille hexagonale (voir fig. 3); les axes et les réflexions indexées correspondent à la vraie maille.

Thermoanalyse

Les courbes obtenues par la thermobalance METTLER TA-1 sont présentées dans la figure 6 (échantillon 54 mg, nacelle en Pt, diamètre 16 mm, chauffage 0,5 °C/min, air sec 60 ml/min pour la courbe thermopondérale; échantillon 13 mg, nacelle en corindon, diamètre 3 mm, chauffage 2 °C pour la courbe ATD).

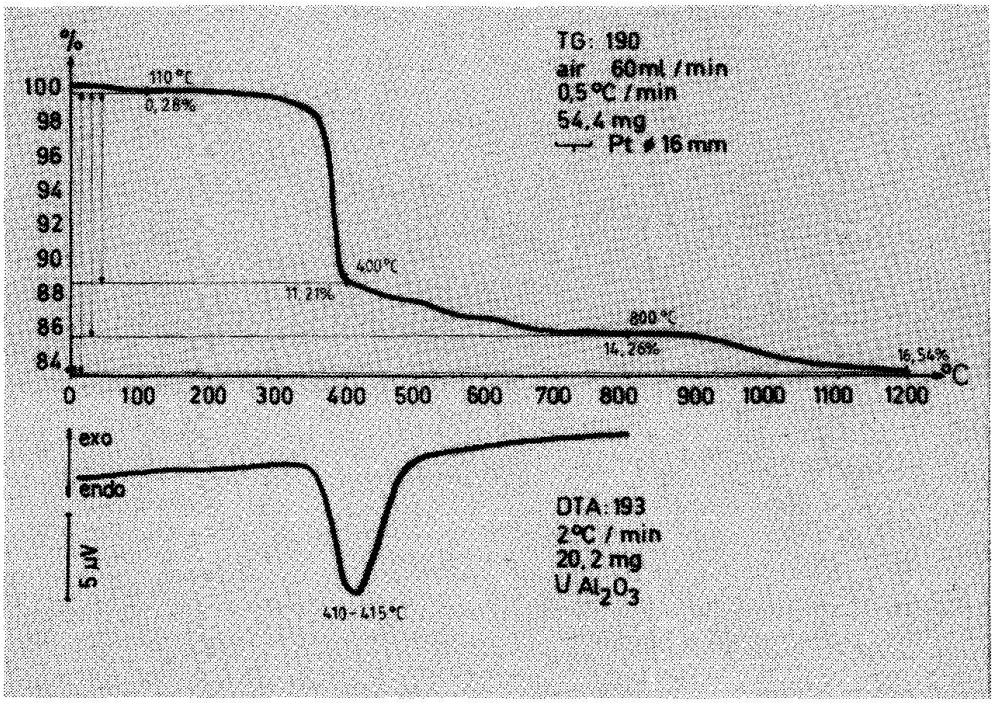

Fig. 6 Courbe thermopondérale d'une lithiophorite synthétisée et courbe ATD.

On observe une perte d'eau adsorbée d'environ 0,5–1%. Le réseau cristallin est détruit entre 320 et 400°C, ce qui s'exprime par un signal endothermique (asymétrique) avec un minimum à environ 390°–400°C. A 750°C, un plateau est atteint, après une perte de poids totale de 14,5%. Le produit final montre dans les diagrammes de diffraction aux rayons X les lignes d'un réseau type spinel. Ces résultats sont comparables à ceux de FLEISCHER et FAUST (1963), WILSON et al. (1970) et VALARELLI (1975). Il y a, cependant, certaines différences que nous attribuons – comme le fait VALARELLI (1975) – aux différences réelles dans les échantillons et aux conditions expérimentales. On connait le fait que les courbes TG et ATD sont comparables uniquement si elles ont été obtenues dans le même appareil thermoanalytique, dans les conditions identiques et après préparation identique du matériau. Surtout le broyage, l'épaisseur dans la nacelle et la vitesse du chauffage ont une très grande influence.

Conditions de stabilité

Le réseau cristallin de la lithiophorite consiste en une alternance de couches d'octaèdres [MnO_6] condensés et d'octaèdres [Al, $Li(OH)_6$] condensés. Les forces Coulomb entre ces deux types de couches qui ne portent que deux charges (positives ou négatives, selon la couche) par douze oxygènes, ne sont pas fortes. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner que cet édifice soit sensible à

l'interaction des ions H^+. Dans un milieu acide, la lithiophorite se transforme, comme les autres phyllomanganates à 10 et 7 Å, en γ-MnO_2 en libérant les ions Al^{3+} et Li^+ (GIOVANOLI et BRÜTSCH, 1979). La vitesse de cette transformation, qui mène par ailleurs au β-MnO_2 après un traitement prolongé, dépend de la concentration des H^+. A un pH proche de 7, la lithiophorite peut apparaître stable, tandis qu'elle se décompose déjà très rapidement dans l'acide nitrique à une concentration de 0,05 moles/L. La cinétique dépend par ailleurs d'une multitude d'autres influences, notamment de l'agitation, de la température et de la présence ou absence de SiO_2. On note une nette différence entre ces phyllomanganates et la hollandite $BaMn_8O_{16}$; celle-là supporte des conditions très acides.

Présence d'éléments de transition

Si nous ajoutons au mélange solide initial de notre méthode de synthèse des sels d'autres métaux de transition, par exemple du $Co(NO_3)_2$ ou du $Ni(NO_3)_2$ ou tous les deux, nous pouvons forcer les ions Co^{2+} et Ni^{2+} à entrer dans le réseau de la lithiophorite. Nous avons, dans nos expériences, réduit le pourcentage du manganèse (en %-atomes) tant que nous avons augmenté le taux du cobalt (seul) ou du cobalt et nickel (ensemble). Le produit a toujours été la lithiophorite, parfois avec du γ-AlOOH comme impureté, ce qui arrive même sans addition d'autres éléments de transition. Le diagramme de diffraction aux rayons X ne change pas, et la morphologie de la figure 4 ne varie pas non plus (figures 7 et 8). L'analyse ponctuelle dans le microscope à transmission nous démontre que le cobalt, ou le nickel et le cobalt, se trouvent dans la plaquette analysée.

Il ne nous a pas encore été possible de déterminer la teneur maximum en cobalt et nickel qui peut entrer dans la structure de la lithiophorite. Nous l'estimons supérieur à 10%. Notre autoclave est fermé par un joint en cuivre. Celui-ci agit apparemment comme source de cuivre, et nous retrouvons un faible contenu de Cu^{2+} dans la lithiophorite. Il semblerait donc que les ions Cu^{2+} peuvent aussi entrer dans ce réseau.

Les teneurs en Ni^{2+} confirment les données fournies par l'étude des lithiophorites naturelles (PERSEIL, 1972).

La lithiophorite dans les concrétions naturelles

La phase naturelle à laquelle correspond le produit de synthèse décrit ci-dessus renferme rarement du Li. Elle se manifeste en fines concrétions (figure 9) souvent associée aux phases du MnO_2. En lumière réfléchie, l'anisotropie est très visible à travers l'assemblage des fibres. Les courbes de dispersion de la

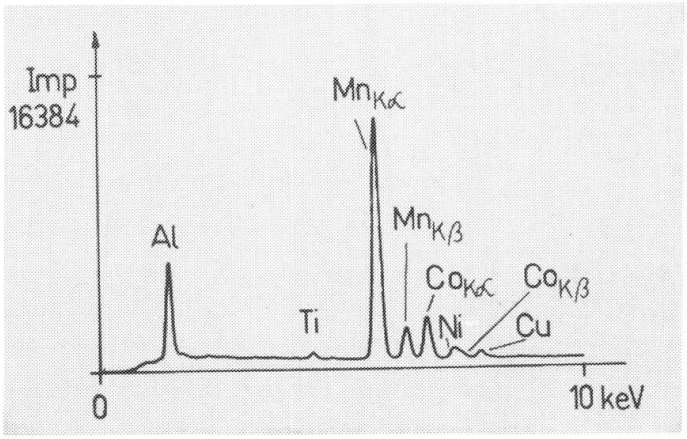

Fig. 7 Spectre de microfluorescence des rayons X d'une lithiophorite synthétisée, avec du Co et Ni. Conditions: 100 kV, 200 sec, transmission, agrandissement 20000, plaquette analysée au diamètre de 1 μ.

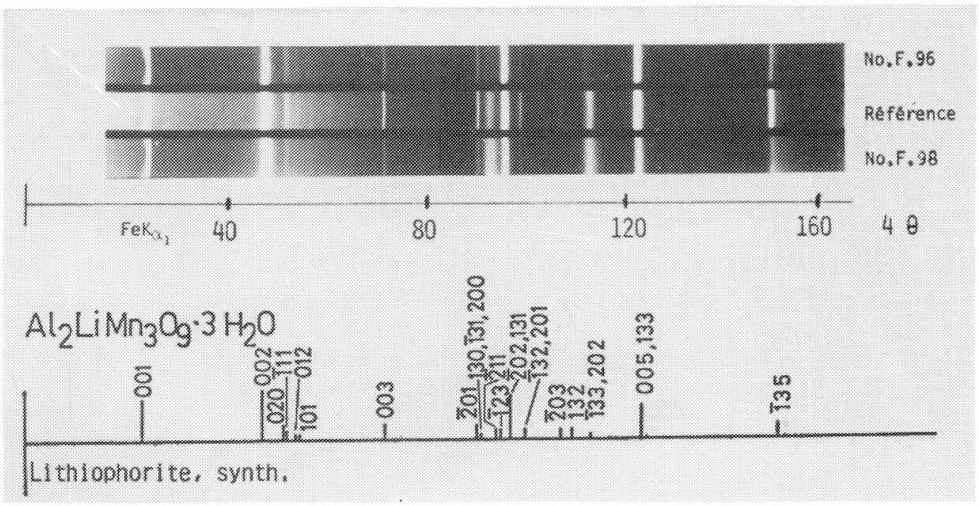

Fig. 8 Variation des diagrammes Guinier en fonction de la teneur en Co et Ni: seules les réflexions 130, T31, 200 et T33, 202 varient. Le réseau cristallin ne semble pas changer de manière importante. Le Co et Ni se trouvent donc en solution solide dans la lithiophorite.
F.96 1,31% Co, 1,17% Ni
F.98 2,11% Co, 1,88% Ni
Référence: lithiophorite sans Co et Ni.

réflectance rendent bien compte de la forte anisotropie de cette phase, qui est nettement différente de la birnessite. Au microscope électronique à balayage (figures 10 et 11), son faciès en plaquettes légèrement courbées est très caractéristique. Elle forme, dans la zone d'oxydation des gisements ferro-manganésifères, des associations étroites avec la cryptomélane. On peut également rencontrer, dans la zone d'oxydation, des plaquettes plus épaisses se débitant en lamelles redressées (figure 12).

L'examen des phases naturelles en I. R. est identique à celui des produits de synthèse. Outre la bande à 985 cm^{-1}, on observe deux bandes importantes dans la région de 3440 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} (vibrations des OH), qui ne changent pas de position selon que l'échantillon enferme ou non des éléments de transition.

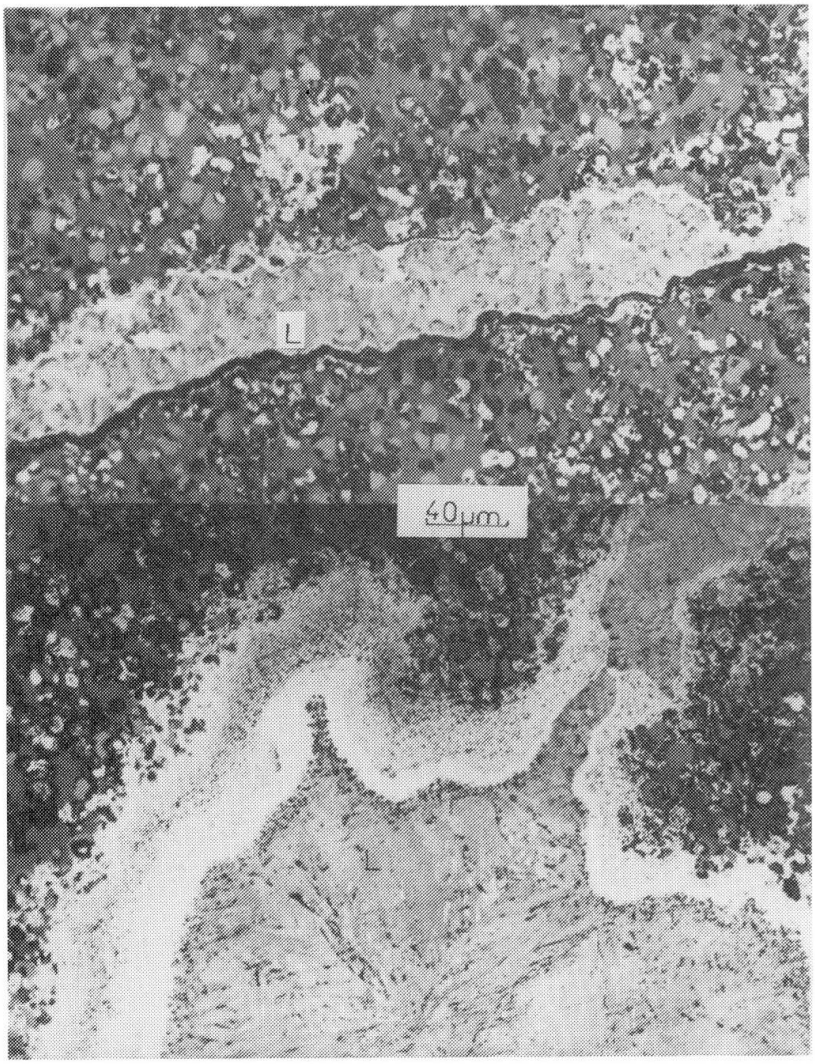

Fig. 9 Veinules de lithiophorite entourées de cryptomélane dans des quartzites à grenats manganésifères (la roche subit un processus d'altération).

Cette observation semble indiquer que les vibrations OH sont plutôt liées à la présence de l'aluminium. Si l'on tient compte de toutes les analyses ponctuelles effectuées à la microsonde (CAMEBAX - Conditions expérimentales: énergie d'activation 15 kV, temps d'intégration 6 s; courant échantillon 10 nA), on constate que les rapports entre le manganèse total et l'aluminium varient d'un type de lithiophorite à l'autre (tableaux 1, 2, 3) entre 1,6 et 1,95.

A - LA LITHIOPHORITE DANS LES PRODUITS D'ALTÉRATION DES PROTORES RICHES EN ALUMINE

Déjà signalée en 1974 par VALARELLI dans le minerai de type gonditique à Serra do Navio (Amapa, Brésil), la lithiophorite a été mise en évidence par GRANDIN (1976), GRANDIN et PERSEIL (1977), PERSEIL et GRANDIN (1978), en

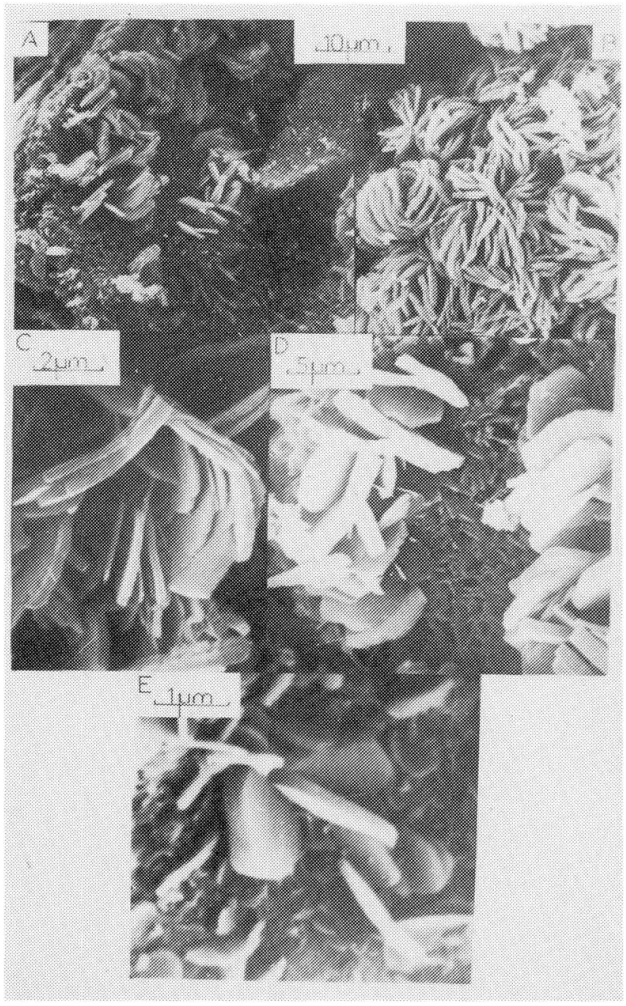

Fig. 10 Concrétions de plaquettes de lithiophorite au MEB.

Afrique de l'Ouest (Mokta, Côte d'Ivoire et Tambao, Haute Volta) où l'on retrouve le même type de gisements.

Les horizons manganésifères d'Afrique de l'Ouest sont enfermés dans les sillons birrimiens; il s'agit de formations schisto-quartzeuses associées à des formations volcano-sédimentaires.

C'est l'altération météorique de ce type de gisements qui est à l'origine de la constitution des stocks de minerai (PERSEIL et GRANDIN, 1983). Les variations climatiques et l'évolution du relief conditionnent la conservation de ces stocks.

Les protores constitués de quartzites à grenats, renferment de la lithiophorite en néoformation (PERSEIL et GRANDIN, 1983). La lithiophorite peut remplacer, soit les grenats, soit le ciment quartzeux où elle forme des lentilles ou veinules.

Les observations microscopiques et les analyses à la microsonde nous permettent de distinguer dans ce type de gisement, deux paragenèses à lithiophorite, dont chacune possède des particularités géochimiques:

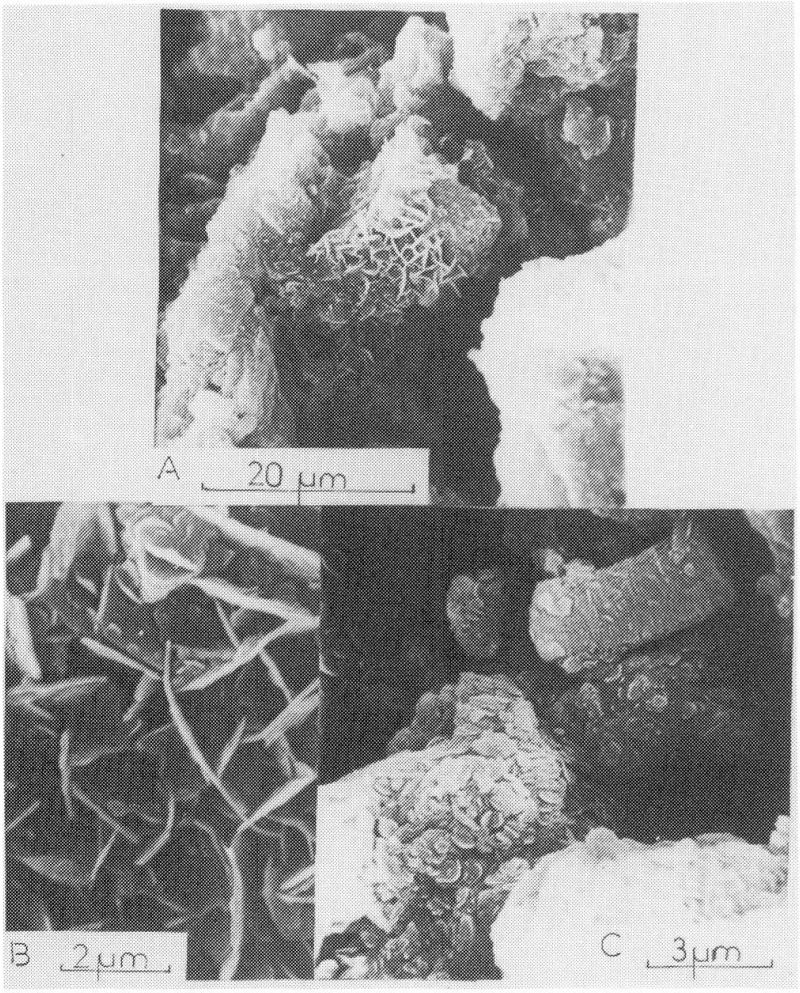

Fig. 11 Formation de la lithiophorite sur la trame des grenats (gisement de Tambao - Haute Volta) MEB.
A: Aspect général du phénomène.
B: Détail de l'agencement des lamelles de lithiophorite.
C: Aspect général de la formation de la lithiophorite sur la trame des grenats et association avec la kaolinite en «accordéon».

a) la lithiophorite issue du processus de l'épigénie du quartz ou des grenats par la cryptomélane.

Lorsque cette épigénie trouve les grenats entièrement hydrolysés - donc remplacés par un gel silico-alumineux - il y a néoformation de lithiophorite avec élimination du quartz. Le phénomène conduit au remplacement des grenats par la lithiophorite (tableau 1).

L'analyse ponctuelle nous permet de constater que les teneurs en alumine et manganèse varient peu (comme nous l'avons déjà vu en ce qui concerne les produits de synthèse); l'alumine des grenats subit un léger enrichissement; les traces en éléments de transition sont très faibles. Contrairement à ce que l'on observe pour les produits de synthèse, où la présence du lithium parait indispensable, les analyses chimiques des échantillons triés ne révèlent aucune pré-

Tableau 1 Composition chimique de la lithiophorite qui remplace les grenats

MnO	46,57	47,05	47,54	47,93	47,93	47,97
FeO	0,14	0,09	0,29	0,02	0,08	0,17
SiO_2	0,54	0,18	0,10	0,22	0,20	0,23
Al_2O_3	23,85	23,87	24,12	24,13	23,88	23,73
Na_2O	0,03					0,07
K_2O	0,08			0,02	0,04	
CaO	0,06			0,03	0,03	
MgO			0,01	0,01	0,03	
TiO_2						
Cr_2O_3						
NiO		0,11				
CuO			0,09	0,09	0,06	0,10
CoO	0,17				0,04	
ZnO	0,05		0,03	0,17	0,02	
PbO				0,22		

Analyses ponctuelles à la microsonde.

sence du lithium. D'autres analyses ponctuelles en sonde ionique sont en cours pour vérifier l'absence totale du lithium. Il faut souligner ici que *l'absence des éléments de transition n'entraîne pas (comme dans le cas du manganate à 10 Å) l'instabilité de la lithiophorite.* Il n'est, dans ces conditions, pas évident que les éléments de transition dans la lithiophorite occupent une place identique à celle que ces éléments détiennent dans la structure du manganate à 10 Å.

L'épigénie des grenats par la cryptomélane a lieu au niveau des minerais primaires avec l'élimination de la silice et de l'alumine; cette alumine, qui provient de la structure des grenats, est à l'origine de la néoformation de veinules de lithiophorite. Comme dans le cas précédent, ces veinules de lithiophorite (figure 9) (tableau 2) ne renferment que de faibles traces d'éléments de transition.

Tableau 2 Composition chimique des veinules de lithiophorite (1, 2, 3, entourés de lisérés de cryptomélane 4, 5, 6, [EE9])

	1	2	3	4	5	6
MnO	52,19	52,78	54,26	62,01	64,57	68,43
Fe_2O_3	0,07		0,25	1,25	1,84	1,73
SiO_2		0,14	0,07	0,96	0,75	0,52
Al_2O_3	24,70	24,78	22,84	13,40	11,28	5,25
Na_2O		0,03	0,04	0,02	0,05	0,17
K_2O			0,23	2,24	2,34	3,61
CaO	0,04		0,05	0,43	0,41	0,62
MgO	0,45	0,02	0,11	0,12	0,18	0,01
TiO_2	0,01					0,01
Cr_2O_3	0,02		0,03			
NiO	0,10	0,03				

Analyses ponctuelles à la microsonde.

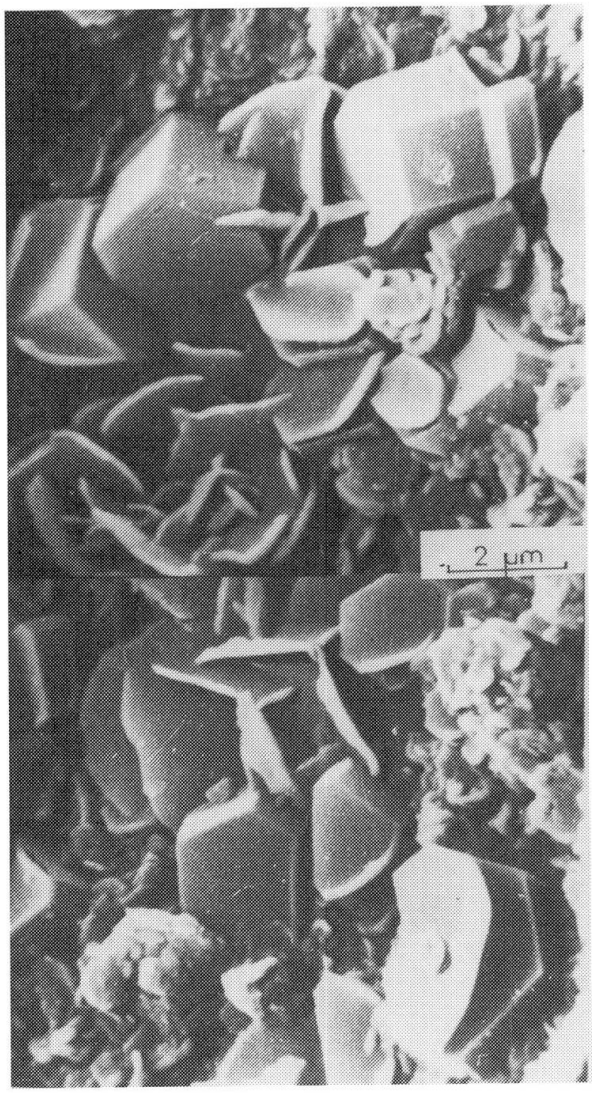

Fig. 12 Faciès prismatique de la lithiophorite - les prismes se débitant en lamelles redressées (M.E.B. - minerai de la zone d'oxydation du gisement de Mokta (Côte d'Ivoire).

b) La lithiophorite issue d'un lessivage intense du minerai à grenats et d'un apport en manganèse.

Les gisements d'Afrique de l'Ouest comme ceux du Brésil - Serra do Navio, Amapa - ont très souvent subi l'hydrolyse et le lessivage successifs. Ces processus d'altération des grenats laissent les cavités, soit entièrement vides, soit avec encore quelques fines couches de gel silico-alumineux à la périphérie; bien des grenats ne conservent plus qu'un liseré de gel de silice. Lorsqu'il y a apport en manganèse, les cavités vides des grenats se remplissent progressivement d'oxydes: il s'agit, la plupart du temps, d'un remplissage en cryptomélane. Les cavités qui conservent encore de l'alumine sont le siège de la formation de la lithiophorite en ilôts dans la masse de cryptomélane qui envahit la cavité (fi-

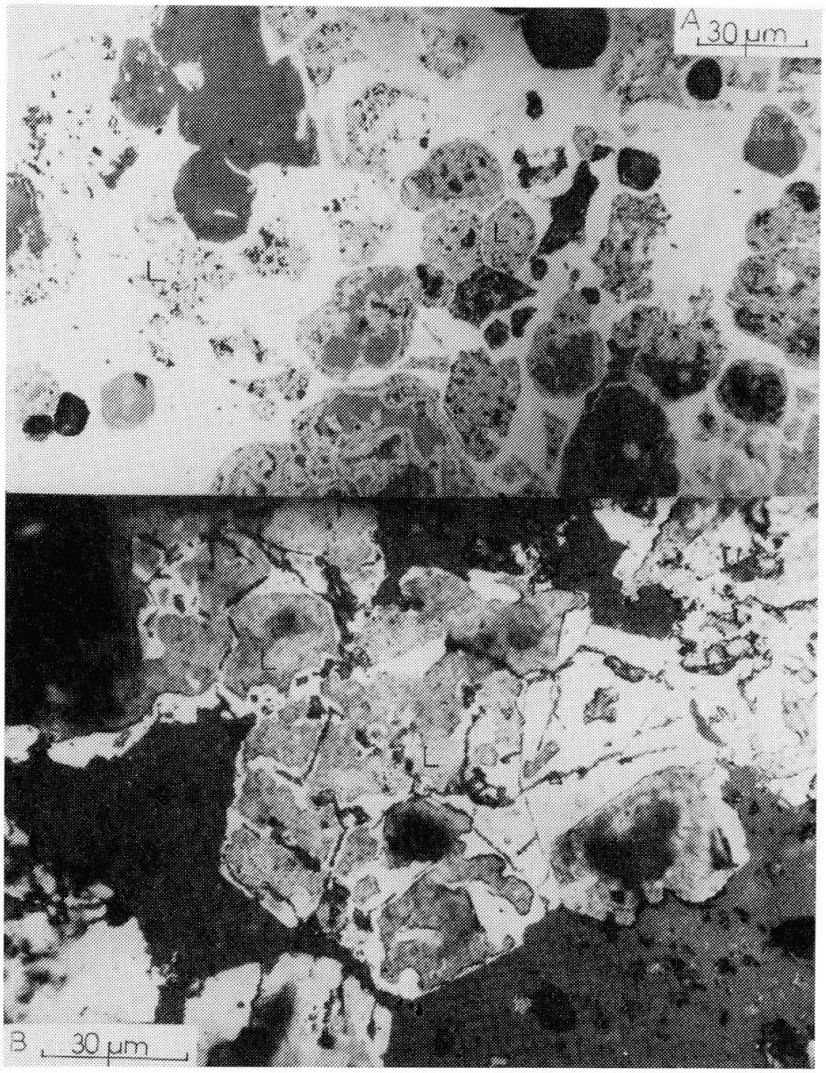

Fig. 13 Lithiophorite issue d'un lessivage intense du minerai à grenats et d'un apport en manganèse. Lumière naturelle réfléchie.
A: Cavités vides de grenats remplies progressivement de lithiophorite.
B: Ilôts de lithiophorite dans la masse de cryptomélane qui a envahi la cavité du grenat.

gure 13, tableau 3). La lithiophorite issue de ce processus est, dans la plupart des cas, riche en éléments de transition: Cu, Ni, Co, Zn.

Il semble que le rapport entre le manganèse total et les teneurs en éléments de transition n'est pas le même dans la lithiophorite et dans le manganate à 10 Å.

B - LA LITHIOPHORITE EN CONCRÉTIONS DANS DES LATÉRITES

On peut rencontrer des concrétions de lithiophorite au pied des massifs péridotitiques et au voisinage des concentrations manganésifères dans des latérites. C'est notamment le cas en ce qui concerne «l'asbolite» (PERSEIL, 1972) de la

Tableau 3 Composition chimique du minerai fortement lessivé de Borumba (Côte d'Ivoire)

	a	b	c	d
MnO	50,70	49,20	71,44	70,22
FeO	—	—	—	—
SiO_2	0,18	0,30	0,26	0,34
Al_2O_3	19,10	20,40	1,75	3,44
CaO	0,02	—	0,10	0,05
MgO	0,02	—	0,01	0,02
NiO	—	0,03	0,05	—
CoO	—	—	—	—
CuO	2,98	3,10	0,61	0,50
ZnO	0,59	1,02	0,23	—
Na_2O	0,10	0,10	0,33	0,29
K_2O	0,83	0,50	5,31	4,87

a et b: concrétion de lithiophorite,
c et d: îlots de lithiophorite dans la cavité d'anciens grenats envahis par la cryptomélane.

Analyses ponctuelles à la microsonde.

Nouvelle Calédonie (Plateau de Thio). On comprend mieux l'importance des teneurs en Co et Ni citée dans cette lithiophorite lorsqu'on sait qu'en l'absence même de la lithiophorite, les latérites sont déjà riches en nickel et cobalt. Des analyses en lumière réfléchie pratiquées sur l'échantillon renfermant la lithiophorite nous permettent de constater, au voisinage de la lithiophorite, une association en voie de dissolution de mispickel et des sulfo-arséniures de Co et Ni.

Si le cobalt et le nickel peuvent entrer dans la structure de la lithiophorite, le fer, par contre, forme une association intime de α-FeOOH (goethite) (en gerbes ou concrétions) avec la lithiophorite en plaques (figure 14). Comme nous l'avons déjà décrit plus haut en ce qui concerne la zone du minerai enrichi des gisements d'Afrique de l'Ouest, le fer présent n'empêche pas le bon développement cristallin de la lithiophorite riche en éléments de transition.

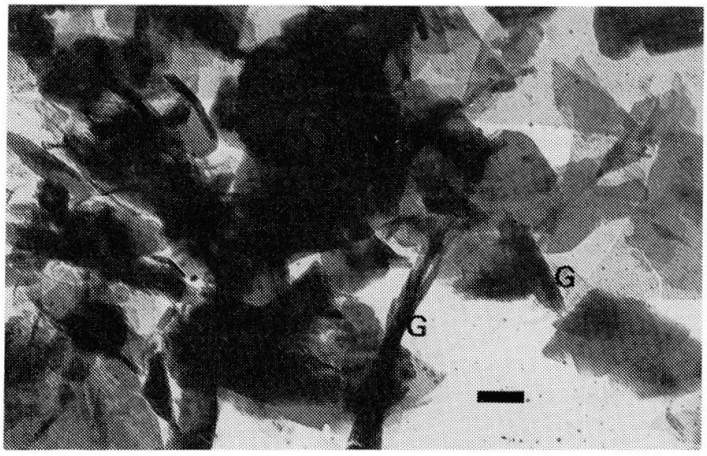

Fig. 14 Association intime des plaquettes de lithiophorite avec la goethite - G - (α-FeOOH) dans les latérites de la Nouvelle Calédonie (Microscope électronique à transmission, le tiret = 1 μ).

Conclusions

De nos diverses observations sur la lithiophorite, nous pouvons dégager les conclusions suivantes:

- La stabilité de cette phase dans les conditions naturelles est possible même en l'absence d'éléments de transition dans sa structure; or dans un tel cas, le manganate à 10 Å passait facilement en birnessite - manganate à 7 Å.
- Le cobalt et le zinc atteignent des teneurs très importantes dans la lithiophorite - à côté du Cu et du Ni -; si l'on peut préparer du Co-manganate à 10 Å de synthèse (GIOVANOLI et al.), cette variété n'a pas encore été signalée dans les produits naturels.
- Dans la zone d'oxydation des gisements ferro-manganésifères où l'on remarque un certain enrichissement à la fois en fer et en manganèse, la lithiophorite n'est pas inhibée par la présence du fer. Cet élément n'entre pas dans la structure de la lithiophorite, mais dans la formation des oxydes de fer, avec lesquels la lithiophorite forme des associations intimes.
- Les examens en I.R. mettent en évidence dans la région des vibrations des OH deux bandes très caractéristiques (3440 cm^{-1} et 3300 cm^{-1}) qui n'apparaissent pas lorsqu'on examine le manganate à 10 Å; par ailleurs, ces bandes ne changent pas de position si les éléments de transition entrent dans la structure de la lithiophorite.

Références

FLEISCHER, M. et FAUST, G.T. (1963): Studies on Manganese Oxide Minerals. VII. Lithiophorite. Bull. suisse Minér. Pétrogr. 43, 197-216.

FLEISCHER, M. et RICHMOND, W.E. (1943): The Manganese Oxide Minerals: A Preliminary Report. Econ. Geol. 38, 269-286.

FRENZEL, A. (1870): Lithiophorit, ein lithiumhaltiges Manganerz. Journ. prakt. Chem. 110, 203-206.

FRENZEL, A. (1871): Lithiophorit. Journ. prakt. Chem. 112, 353-355.

GIOVANOLI, R., BÜRKI, P., GIUFFREDI, M. et STUMM, W. (1975): Layer Structured Manganese Oxide Hydroxides. IV. The Buserite Group; Structure Stabilization by Transition Elements. Chimia 29, 517-520.

GIOVANOLI, R. et BRÜTSCH, R. (1979): L'échange des ions de transition par le manganate-10 Å et le manganate-7 Å. Dans: La genèse des nodules de manganèse, édité par Cl. Lalou. Colloques Internationaux du CNRS no 289, p. 305-315. Editions du CNRS, Paris 1979.

GRANDIN, G. (1976): Aplanissements cuirassés et enrichissement des gisements de manganèse dans quelques régions d'Afrique de l'Ouest. Mém. O.R.S.T.O.M. 82, 275 p.

GRANDIN G. et PERSEIL, E.A. (1977): Le gisement de manganèse de Mokta (Côte d'Ivoire). Transformations minéralogiques des minerais par action météorique. Bull. soc. Géol. France (7), t. XIX, no 2, p. 309-317.

PERSEIL, E.A. (1972): Quelques précisions sur la «lithiophorite» et «l'asbolite». C.R. Acad. Sc. Paris, t. 275, Série D, 1019-21.

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. (1983): Altération des grenats de minerais manganésifères à gangue siliceuse d'Afrique de l'Ouest. Colloque International C.N.R.S. Pétrologie des altérations et des sols 4–7 juillet. Paris, France, p. 85–86.

VALARELLI, J.Y. (1975): La lithiophorite de Serra do Navio, Amapa, Brésil. Bull. Suisse Minéral. Pétrogr. 55, 19–30.

DE VILLIERS, J.E. and VAN DER WALT, C.F.J. (1945): Lithiophorite from the Postmasburg Manganese Deposits. Amer. Miner. 30, 629–634.

WADSLEY, A.D. (1950): Synthesis of Some Hydrated Manganese Minerals. Amer. Miner. 35, 485–499.

WADSLEY, A.D. (1952): The Structure of Lithiophorite, (Al,Li)MnO_2(OH). Acta Cryst. 5, 676–680.

WILSON, M.J., BERROW, M.L. et MCHARDY, W.J. (1970): Lithiophorite from the Lecht Mines, Tomintoul, Banffshire. Miner. Mag. 37, 618–623.

Manuscrit reçu 10 septembre 1984.