

SIGNIFICATION GÉNÉTIQUE DE LA LITHIOPHORITE $(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ DANS LE GISEMENT MANGANÉSIFÈRE DE SERRA DO NAVIO, BRÉSIL

ELENA-ADRIANA PERSEIL

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

SOMMAIRE

La lithiophorite qui fait l'objet de la présente étude apparaît dans le quartzite à grenat de la série d'Amapa; ce quartzite passe, en nombre d'endroits, à une véritable grenatite qui ne laisse au quartz que quelques interstices. Tant le caractère vacuolaire d'une partie du minerai manganésifère de Serra do Navio (Brésil) que les néoformations de lithiophorite sont redevables de la superposition de plusieurs processus, tels qu'un lessivage intense des silicates plus ou moins hydrolysés et la mise en solution du manganèse du grenat. Les néoformations de lithiophorite liées aux altérations des silicates sont toutes pauvres en éléments de transition, en dépit de la présence d'inclusions de sulfures dans le grenat sain. Des teneurs plus ou moins importantes des éléments de transition se manifestent essentiellement dans les paquets de lithiophorite au voisinage des plages de pyrophanite; aucun lien génétique ne semble, cependant, exister entre ces deux phases.

Mots-clés: lithiophorite, grenat, pyrophanite, hydrolyse, lessivage, néoformation, éléments de transition, Brésil.

ABSTRACT

The lithiophorite considered in this work occurs in garnetiferous quartzite of the Amapa manganese series; in many places this quartzite passes into true "garnetite", characterized by rare interstitial quartz. Both the vacuoles in part of the manganese ore at Serra do Navio (Brazil) and the formation of lithiophorite $(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ are due to the superposition of several processes, such as the intense leaching of some more-or-less hydrolyzed silicates and the dissolution of manganese from the garnet. All the lithiophorite formed during the weathering of silicates is poor in transition metals, despite the sulfide inclusions noted in the unweathered garnet. Some transition metals appear in significant concentrations in lithiophorite packets near pyrophanite grains; no genetic link, however, has been observed between these two phases.

Keywords: lithiophorite, garnet, pyrophanite, hydrolysis, leaching, neoformation, transition metals, Brazil.

INTRODUCTION

Valarelli (1975) a déjà souligné la présence et l'importance de la lithiophorite $(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ (Wadsley 1952) dans le gisement manganésifère de Serra do Navio (Territoire d'Amapa, Brésil). Cette phase est associée ici à la cryptomélane, au grenat et à la séricitite. Aucune donnée n'avait encore été

fournie à ce jour sur la place que détient la lithiophorite dans le gisement de Serra do Navio et sa signification génétique. A partir des recherches entreprises sur les gisements manganésifères d'Afrique de l'Ouest (Perseil et Grandin 1985), nous savons que dans les protos de quartzite à grenat, les processus d'altération peuvent aboutir à deux types de néoformation de lithiophorite. Chacun de ces types de lithiophorite est propre au processus d'altération. Dans les gisements de l'Afrique de l'Ouest, la lithiophorite néoformée à la suite de l'hydrolyse du grenat et d'un enrichissement en manganèse ne renferme jamais d'éléments de transition, alors que la même phase néoformée après un lessivage intense du grenat peut être très riche en Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} .

Pour mieux comprendre la place de la lithiophorite à Serra do Navio, ainsi que sa signification génétique, nous avons analysé, comme nous l'avons fait pour les gisements d'Afrique de l'Ouest, les relations minéralogiques et géochimiques entre le grenat sain ainsi que ses produits d'altération d'une part, et les oxydes de manganèse néoformés, d'autre part.

Le gisement de manganèse de Serra do Navio se trouve dans une série métasédimentaire, au dessus d'une ceinture d'amphibolites. Ces roches se sont formées à la suite d'au moins trois épisodes de métamorphisme; le métamorphisme le plus récent remonte à 1.7 milliard d'années. Trois faciès ont été mis en évidence (Scarpelli 1970) (Fig. 1): siliceux, à biotite et à graphite. Des lentilles de rhodochrosite sont présentes dans la partie supérieure du faciès à graphite, au voisinage du faciès siliceux. Ainsi qu'on le voit sur la coupe (Fig. 1), des séquences successives se forment à partir des sédiments en cours de transformation. On observe à la base de chacune de ces séquences un faciès siliceux, qui évolue vers un faciès à biotite, puis à graphite vers le haut. On rencontre au moins trois séquences de ce type dans le gisement.

Pour Scarpelli (1970), chaque séquence serait liée à une transgression du niveau marin; les sédiments péliques se déposeraient du côté de la terre, tandis que les sédiments chimiques riches en silice se déposeraient du côté de la mer. L'empilement des sédiments ainsi que la diminution progressive du niveau de la mer seraient à l'origine de l'enrichissement en débris organiques des sédiments pélagiques. Empri-

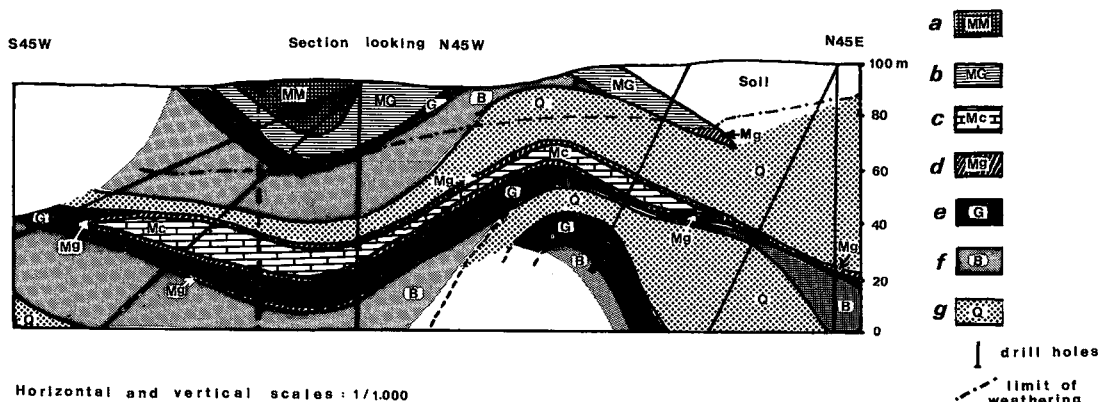


FIG. 1. Coupe dans le gisement manganésifère de Serra do Navio (C-2) d'après Scarpelli (1970); a minéral à haute teneur, b minéral à trame de grenat, c protore à carbonates, d protore à grenat, e faciès à graphite, f faciès à biotite, et g faciès siliceux.

TABLEAU 1. COMPOSITION CHIMIQUE DU GRENAT DANS LE PROTORE (Mg) DE SERRA DO NAVIO

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	36.51	36.82	37.27	37.31	36.73	35.78	37.37	37.31	37.01
Al ₂ O ₃	20.67	21.17	20.81	21.41	20.79	20.38	21.17	20.90	21.34
MnO	36.53	36.30	36.96	36.13	37.09	35.46	36.44	38.37	37.45
FeO	1.01	1.04	0.51	0.79	0.90	0.70	0.87	0.77	0.86
CaO	2.88	2.71	2.68	2.59	2.57	2.47	2.62	2.11	2.47
MgO	0.65	0.65	0.76	0.59	0.72	0.66	0.74	0.69	0.73
Na ₂ O	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	0.07	0.01	-	0.05	-
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CoO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	0.02	0.04	-	-	0.02	-	0.01	-	0.01
TiO ₂	0.29	0.39	0.16	0.10	0.26	0.18	0.12	0.36	0.18
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.08	0.02	-	-
Total	98.56	99.12	99.15	98.92	99.16	95.73	99.36	100.56	100.05
Sp	86.62	87.06	87.80	87.75	87.56	87.90	87.11	89.60	87.89
Gr	7.74	6.96	7.54	7.64	6.84	6.87	7.46	5.13	6.76
Al	2.37	2.47	1.20	1.91	2.10	1.70	2.04	1.77	1.99
Py	2.72	2.75	3.16	2.52	3.10	2.89	3.09	2.84	3.02
Ad	0.55	0.75	0.31	0.19	0.50	0.35	0.23	0.66	0.34
Uv	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.07	0.00	0.00

Sp spessartine, Al Almandin, Ad Andradite
Gr grossulaire, Py Pyrope, Uv ouvarowite.

sonnée entre les sédiments empilés, la mer donnerait naissance à des lagons, qui représentent les conditions optimales pour le dépôt du manganèse sous forme de carbonates.

Le minéral actuel, formé essentiellement de pyrolusite et cryptomélane, s'est constitué à partir de l'altération supergène. Les échantillons examinés proviennent de la zone d'altération supergène du protore à grenat (Mg et MG).

Les recherches que nous avons entreprises concernent essentiellement les phases manganésifères issues du protore à grenat. Nous souhaitons savoir si les mécanismes d'enrichissement ou d'appauvrissement en manganèse ont été analogues à ceux que nous avons observés dans les gisements d'Afrique de l'Ouest et quelles étaient leurs caractéristiques.

LE GRENAT

Le protore à grenat de Serra do Navio qui fait l'objet de cette étude est constitué de grenat polyédrique idiomorphe englobé dans une gangue de quartz qui renferme aussi quelques fines plages d'amphibole.

Le diamètre des grains de grenat, qui varie de 0.2 à 3 mm, est nettement supérieur à celui du grenat des gisements d'Afrique de l'Ouest (Perseil et Grandin 1985); cette donnée favorise les examens ponctuels. Le grenat présente couramment des inclusions de graphite ou de sulfures.

Les analyses à la microsonde ainsi que le calcul des rapports molaires mettent en évidence la part dominante du pôle spessartine (Tableau 1). Certai-

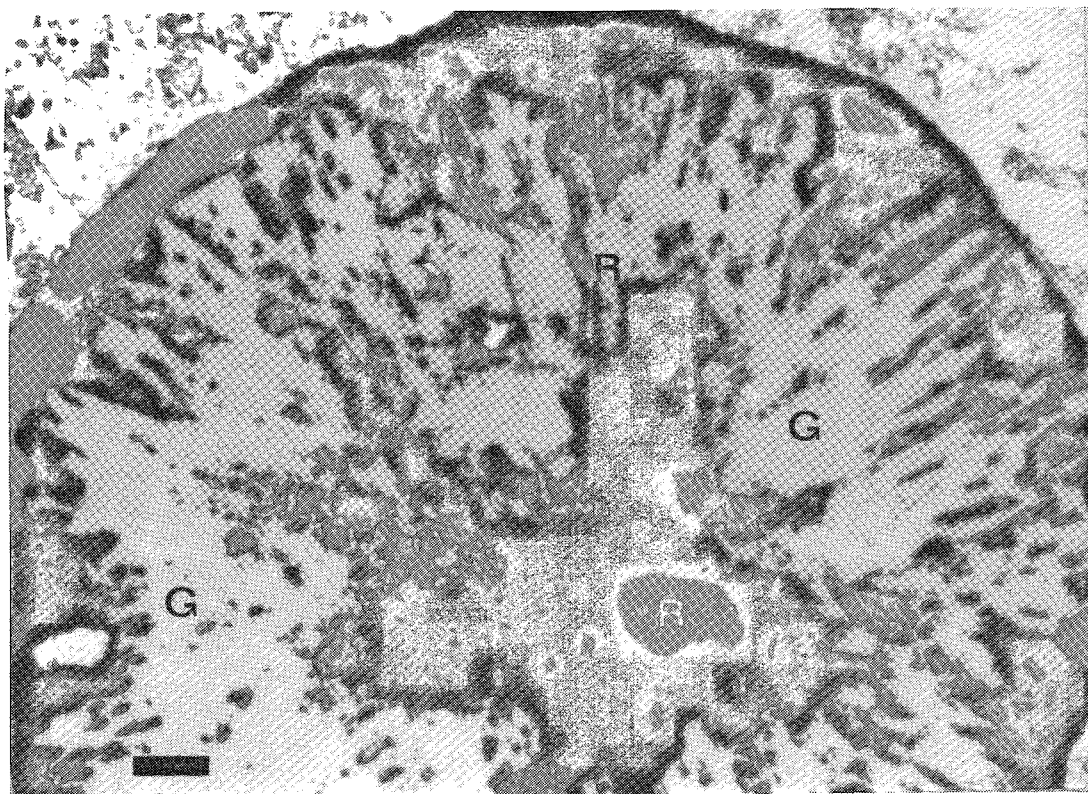


FIG. 2. Grenat hydrolysé aussi bien dans la partie centrale qu'à la périphérie. Les produits de l'hydrolyse R sont des gels silico-alumineux, très sombres en lumière réfléchie. L'hydrolyse est suivie d'un lessivage intense qui affecte aussi bien les produits de l'hydrolyse que les parties non altérées du grenat G. Lumière réfléchie naturelle; le tiret équivaut à 0.1 mm.

nes plages de grenat présentent les signes d'une hydrolyse, aussi bien en leur partie centrale qu'à leur périphérie (Fig. 2); l'analyse à la microsonde nous permet de constater dans ces plages le départ du manganèse, du calcium et du fer, ainsi que l'accumulation du silicium et de l'aluminium.

Le grenat n'est pas toujours entièrement détruit. Les parties non altérées des grains possèdent généralement un faciès fibreux et anisotrope. Les examens par absorption infrarouge sur des prélèvements microscopiques indiquent une bande localisée à 3640 cm^{-1} qui, d'après les travaux de Aines et Rossman (1984), correspond à un constituant hydraté du grenat.

Les vastes remplacements du quartz par la cryptomélane, qui favorisent la conservation du grenat sain, très courants dans les lentilles de quartzite à grenat en Afrique de l'Ouest (Perseil et Grandin 1985), sont rares à Serra do Navio. Le grenat présente, dans la plupart des préparations microscopiques, des signes d'une hydrolyse rapide, centrifuge et centripète, suivie d'un lessivage intense (Fig. 2). Ce lessivage, qui a affecté tant les produits de l'hydrolyse que les îlots

résiduels de grenat, finit par vider progressivement tous les constituants résiduels du grenat et impose à la roche une structure alvéolaire. Un apport en manganèse peut affecter les grains de grenat complètement ou partiellement lessivés. Pour ce qui est des grains partiellement lessivés, l'on peut facilement distinguer deux cas: 1) la cavité du grenat conserve encore des îlots résiduels silico-alumineux qui sont progressivement remplacés par la cryptomélane, phénomène très proche du remplacement du grenat par la cryptomélane, puisque dans l'étape finale, les cavités du grenat sont remplies par la cryptomélane; 2) la cavité du grenat conserve encore une fine pellicule d'alumine qui réagit à l'apport en manganèse par une néoformation de lithiophorite (Fig. 3).

Il s'agit dans les deux cas d'un enrichissement en manganèse par rapport au protore. Par contre, lorsque le lessivage est complet, les cavités du grenat restent vides et le minerai résiduel conserve une structure alvéolaire. Autour de ces vides, on peut observer de nombreux paquets de kaolinite vermiculaire (Fig. 4).

Nous n'avons jamais rencontré dans le minerai de

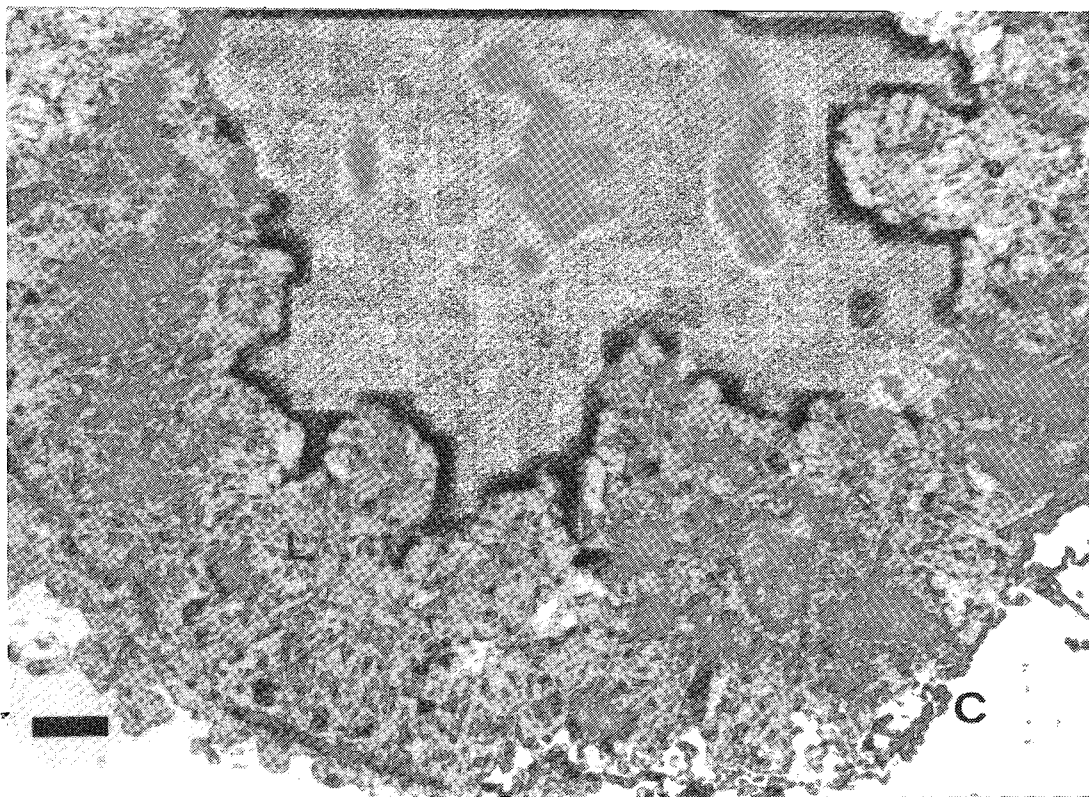


FIG. 3. Grenat partiellement lessivé qui réagit à l'apport en manganèse par la néoformation en lithiophorite L. La matrice à quartz est remplacée par la cryptomélane C. Lumière réfléchie naturelle; le tiret équivaut à 0.1 mm.

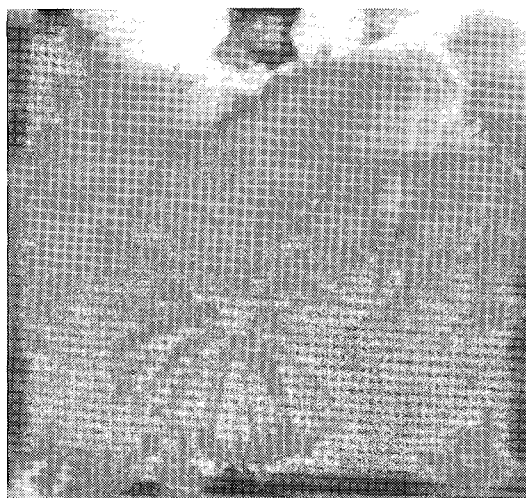


FIG. 4. Paquets de kaolinite, largement cristallisée au voisinage des grains de grenat lessivés, dans la matrice remplacée par la cryptomélane en aiguilles. Microscope électronique à balayage, agrandissement 10,000 $\times$.

Serra do Navio de la lithiophorite qui serait exclusivement issue de la réaction des produits de l'hydrolyse avec le manganèse en solution.

LES OXYDES

L'analyse microscopique des oxydes présents dans le gisement de Serra do Navio permet de distinguer trois types de paragenèses: 1) une paragenèse liée aux formations primaires; elle est représentée par la pyrophanite $MnTiO_3$, souvent associée à la lithiophorite; 2) une paragenèse liée à l'oxydation des niveaux à rhodochrosite, dont procède une partie de la concentration en MnO_2 , et 3) une paragenèse complexe liée à l'évolution et à la précipitation du manganèse remis en solution lors de l'altération des silicates manganésifères (hydrolyse et lessivage).

Paragenèse liée aux formations primaires

La pyrophanite, qui représente ici cette paragenèse, est disséminée dans le protore à grenat. Cette situation rappelle celle que nous avons déjà observée dans les formations volcano-sédimentaires de Blafo-Guétó (Grandin et Perseil 1983). En lamelles ou plages tabulaires sensiblement arrondies (Fig. 5), la pyrophanite possède entre nicols croisés des réflexions internes rouges très caractéristiques; sa réflectance est légèrement inférieure à celle de l'ilménite.

L'analyse ponctuelle à la microsonde (Tableau 2) indique très peu de fer dans cette pyrophanite; certaines plages présentent dans les zones périphériques une diminution du fer et du manganèse, ce qui peut être interprété comme signe de l'altération.

Les lamelles de lithiophorite en paquets sont souvent associées aux plages arrondies de pyrophanite (Fig. 6), sans qu'il soit possible d'opter avec une certitude absolue pour une hypothèse qui rendrait la lithiophorite contemporaine de la matrice de la roche, ou qui lui attribuerait, au contraire, une association génétique à la pyrophanite. Il nous semble plus important de souligner ici l'originalité géochimique de cet échantillon de lithiophorite par rapport à celui que décrit Valarelli (1975) dans le même gisement, ou par rapport aux exemples associés au troisième type paragénetique.

Les éléments de transition qui, dans certaines

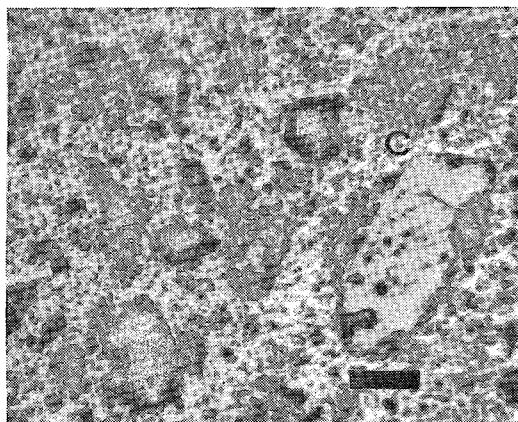


FIG. 5. Pyrophanite en plages tabulaires sensiblement arrondies et corrodées dans une masse de cryptomélane C qui a remplacé la matrice siliceuse. Lumière réfléchie naturelle; le tiret équivaut à 50 μm .

lamelles de lithiophorite, se trouvent à l'état de traces, présentent au sein d'autres lamelles des teneurs non négligeables. Le tableau 3 permet d'observer le passage des unes aux autres; la pauvreté en Li est générale.

Le cliché de diffraction X est identique à celui de Valarelli (1975), et en accord avec les données de Fleischer et Faust (1963).

Paragenèse liée à l'oxydation de la rhodochrosite

Cette paragenèse, assez classique, mène rapidement, en passant par la manganite, aux concentrations de pyrolusite sans particularités marquantes.

Paragenèse complexe liée à l'évolution et à la précipitation du manganèse remis en solution

L'hydrolyse et le lessivage du grenat mènent à l'appauvrissement du minerai en place (Perseil et Grandin 1985). La mise en solution du manganèse du grenat donne lieu d'une part au remplacement du quartz par le MnO_2 (verticalement ou latéralement) et d'autre part aux néoformations de lithiophorite.

Associée directement ou indirectement à la cryptomélane, ou en règle générale au MnO_2 , la lithiopho-

TABLEAU 2. COMPOSITION CHIMIQUE DES FRAGMENTS DE PYROPHANITE PRIS DANS LES OXYDES DE MANGANESE

	1.(10)	(*)	2.(15)	(*)	3.(20)	(*)	4.(30)	(*)	5.(40)	(*)	6.(50)	(*)
TiO ₂	55.95	56.19	57.69	57.08	56.51	56.49	55.06	56.48	54.78	55.71	54.89	54.89
FeO ^a	1.22	0.97	1.09	0.87	1.35	1.05	0.57	0.91	0.68	1.07	0.87	0.64
MnO	41.64	40.08	40.19	38.95	41.41	40.69	44.02	41.42	43.95	41.36	43.71	42.21
MgO	—	—	0.03	0.02	0.11	—	0.05	0.09	0.11	—	0.04	0.02
CaO	0.01	—	—	0.01	—	0.05	—	—	—	—	0.05	—
Total	98.82	97.24	99.00	96.93	99.38	98.28	98.70	98.90	99.52	98.14	99.56	97.29

analyses ponctuelles à la microsonde. (10), (15), (20), (30), (40), (50): les dimensions en μm des plages analysées. (*): partie périphérique de la plage analysée; l'altération périphérique se traduit le plus souvent par un léger appauvrissement en manganèse; les contours des plages sont généralement très corrodés.

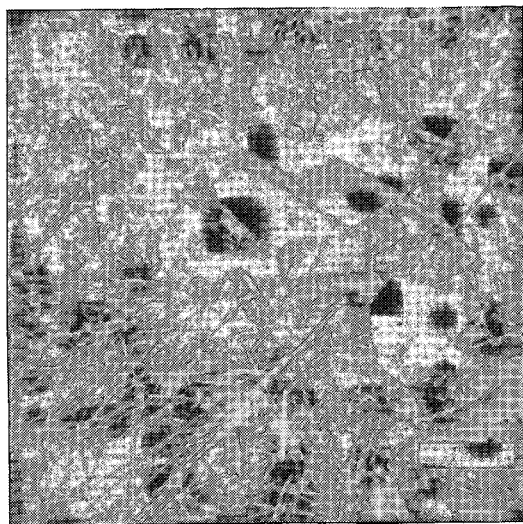


FIG. 6. Pyrophanite tabulaire sensiblement arrondie et corrodée dans une masse de cryptomélane en fines aiguilles qui a remplacé la matrice siliceuse. Microscope électronique à balayage, 1000 $\times$; le tiret équivaut à 10 μm .

TABLEAU 3. COMPOSITION CHIMIQUE PONCTUELLE DE LA LITHIOPHORITE ASSOCIÉE À LA PYROPHANITE DANS LE PROTORE À GRENAT (Mg) DE SERRA DO NAVIO

MnO	48.73	49.91	50.45	53.42	56.93	56.97
Al ₂ O ₃	26.23	26.06	22.66	24.50	19.14	19.20
SiO ₂	—	—	0.04	0.08	0.13	0.10
TiO ₂	0.02	0.02	0.10	—	—	—
BaO	—	—	—	—	0.08	—
CoO	0.11	—	0.81	0.52	0.62	0.85
CuO	—	0.04	1.75	2.19	0.77	0.90
NiO	—	—	0.41	0.23	0.12	0.40
ZnO	—	—	0.08	0.08	0.25	0.10
FeO	0.07	—	0.24	—	—	—
CaO	0.04	0.04	—	—	0.02	—
MgO	—	—	0.01	—	0.05	—
K ₂ O	—	—	0.05	—	0.02	—
Na ₂ O	—	0.06	0.01	—	—	—

rite se manifeste ici dans les microstructures suivantes: a) en feutrages plus ou moins larges dans les cavités de grenat lessivé (Fig. 3); b) en concrétions ou îlots dans la masse de cryptomélane, où elle est très souvent associée aux concrétions de goéthite. Certains îlots conservent encore la forme initiale du grenat. Cette microstructure pourrait bien résulter d'un remplacement de la matrice de quartz par la cryptomélane ainsi que du grenat entièrement hydrolysé (Fig. 7); c) en fines concrétions dans les plages de grenat incomplètement hydrolysé; on observe ainsi des îlots résiduels de grenat associés aux concrétions de lithiophorite dans les cavités du grenat (Fig. 8). Certaines plages altérées d'amphibole sont progressivement remplacées par la lithiophorite. Dans la mesure où la lithiophorite est associée aux îlots résiduels d'amphibole, il est vraisemblable que celle-ci également a subi une hydrolyse incomplète.

On constate (Tableaux 4, 5) que les rapports entre le manganèse total, dosé ici sous forme de MnO, et l'aluminium diffèrent selon qu'ils se rapportent à la lithiophorite qui remplace le grenat ou la lithiophorite des concrétions externes présentes dans la masse de cryptomélane. Bien des facteurs sont susceptibles de rendre compte de cette différence: l'on pourrait ainsi envisager, par exemple, que lors de l'altération du grenat, l'aluminium (moins mobile) s'est légèrement concentré sur place par rapport à sa teneur initiale dans le grenat. Un enrichissement en manganèse est responsable de la néoformation de lithiophorite; on assiste en même temps à une élimination progressive de la silice présente dans la phase résiduelle à côté de l'aluminium sous forme de Al(OH)₃. On remarque d'ailleurs dans les résultats d'analyses ponctuelles une fluctuation de la teneur en silice, qui diminue progressivement, et peut même être absente dans les plages de lithiophorite où les teneurs en aluminium sont par contre importantes.

Les plages situées dans la cavité où ne subsistent plus de traces de grenat présentent des teneurs plus importantes en éléments de transition. Il est très difficile de faire la part de l'altération due à l'hydrolyse et celle due au lessivage. Il semble cependant que le lessivage a prédominé dans ce cas et que l'on se trouve dans des conditions comparables à celles évoquées dans les gisements d'Afrique de l'Ouest (Perseil et Gradin 1985). On peut observer dans les grains de grenat sain de nombreuses inclusions (de l'ordre de 2–3 μm) de sulfures polymétalliques, ainsi que nous l'avons déjà constaté dans les gisements d'Afrique de l'Ouest.

La matrice quartzreuse du protore siliceux a subi dans la plupart des échantillons analysés un remplacement par le MnO₂ sous forme de pyrolusite ou cryptomélane. La présence de nombreuses traces d'éléments de transition, que l'on constate dans la pyrolusite comme dans la cryptomélane, pourrait avoir comme origine de la lithiophorite transformée en γ -MnO₂ (nsutite) et ensuite en β -MnO₂ (pyrolusite). Les travaux de synthèse ont montré (Giovanoli et Perseil 1985) que la lithiophorite peut subir de telles transformations dans un milieu acide. La cinétique de cette transformation est fonction de la température ainsi que de la concentration en SiO₂ du milieu.

CONCLUSIONS

L'héritage important de la pyrophanite dans le protore à grenat est responsable de la teneur appréciable en TiO₂ du minerai de manganèse de Serra do Navio. Contrairement à ce qui se passe pour les gisements de l'Afrique de l'Ouest (Perseil et Grandin 1985), la présence des éléments de transition dans la lithiophorite de Serra do Navio n'est pas liée au type d'altération subie par les protores, mais à l'associa-

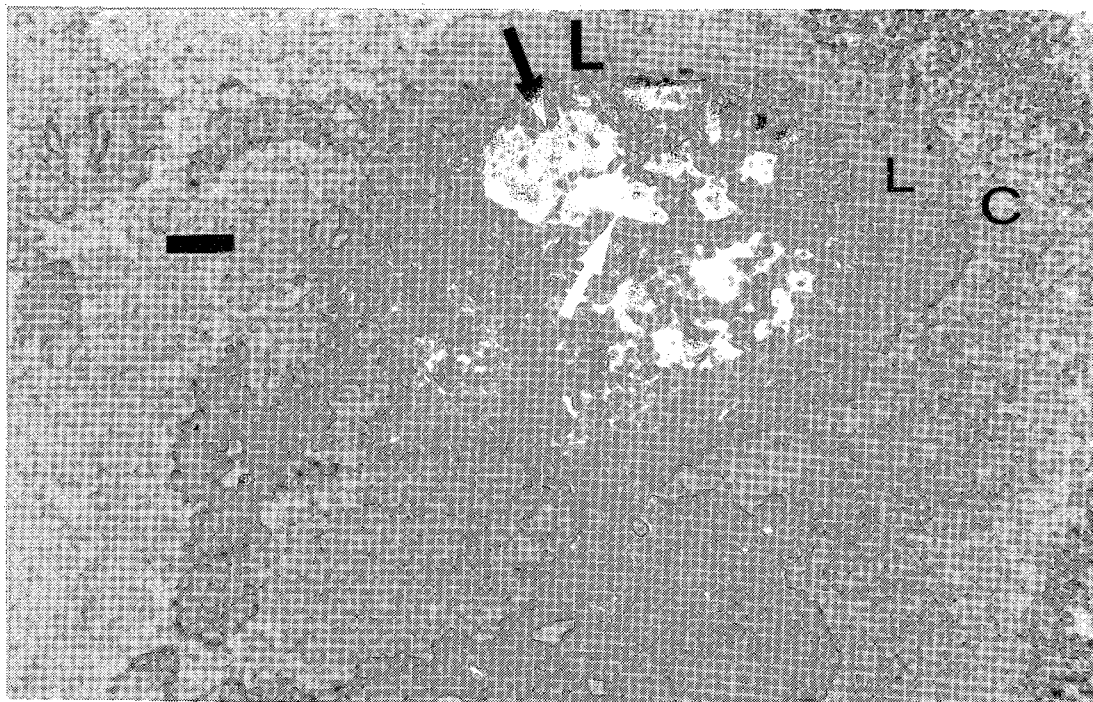


FIG. 7. Lithiophorite L en concrétions formant des flots dans la masse de cryptomélane C. La forme initiale du grenat est en partie conservée; il reste encore des flots résiduels des produits de l'hydrolyse (noir, indiqués par une flèche). Lumière réfléchie naturelle; le tiret équivaut à 0.1 mm.

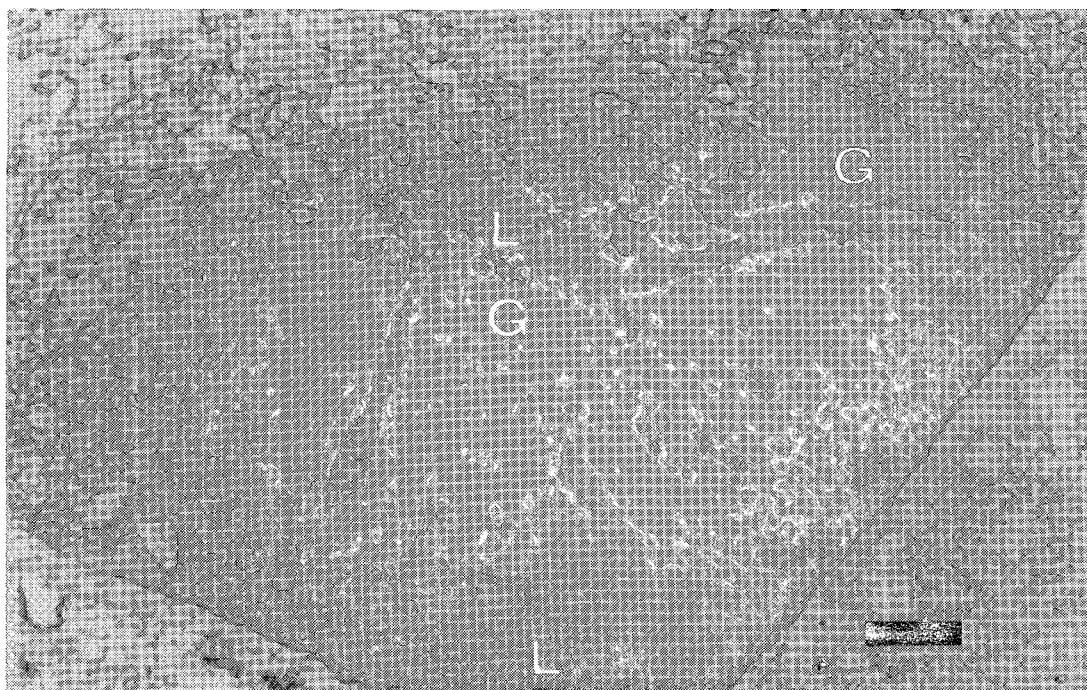


FIG. 8. Lithiophorite en fines concrétions L dans les plages de grenat incomplètement hydrolysé. Ilots résiduels de grenat sain G associés aux concrétions de lithiophorite L. Lumière réfléchie naturelle; le tiret équivaut à 0.1 mm.

tion de cette phase avec la pyrophanite, si bien que la teneur en éléments de transition du minéral augmente en même temps que celle de TiO_2 . Les néoformations de lithiophorite de Serra do Navio représentent un stade intermédiaire dans l'enrichissement en manganèse du gisement, car elles succèdent aux hydrolyses et aux lessivages intenses qui, dans un premier temps, ont vidé le protore silicaté de son contenu en manganèse.

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement les rapporteurs désignés par

TABLEAU 4. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA LITHIOPHORITE EN FEUTRAGE DANS LES CAVITES DE GRENAT LESSIVÉ

	a	b	c	d	e	f
MnO	42.53	43.95	46.39	46.43	46.81	46.92
Al_2O_3	23.85	26.56	26.32	23.95	25.47	24.47
SiO_2	0.96	0.07	0.04	1.18	—	0.19
TiO_2	0.44	0.14	0.16	0.30	—	—
BaO	0.16	—	—	—	0.21	0.15
CoO	0.17	—	—	0.02	—	—
CuO	0.08	0.06	—	0.35	—	—
NiO	0.70	—	—	0.26	—	—
ZnO	1.11	—	—	0.22	0.71	—
FeO	1.62	1.33	0.72	1.61	0.17	—
CaO	—	0.02	—	—	—	—
MgO	0.04	—	—	0.04	0.02	0.03
K_2O	—	—	—	1.60	0.03	0.01
Na_2O	0.01	0.01	0.04	—	—	—

TABLEAU 5. COMPOSITION CHIMIQUE DES CONCRÉTIONS DE LITHIOPHORITE DANS LE MINÉRAL (MG) DE SERRA DO NAVIO

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
MnO	53.63	51.96	50.29	50.05	49.52	48.79	48.56	42.59	48.10	47.13
Al_2O_3	18.04	22.83	21.28	23.63	23.12	23.68	23.04	24.21	23.16	24.83
SiO_2	0.24	0.06	0.10	0.06	0.08	0.01	0.12	18.61	2.28	1.11
TiO_2	—	0.02	0.06	—	0.03	—	0.08	0.39	0.39	0.57
BaO	0.07	—	—	0.02	—	0.14	—	0.02	0.03	—
CoO	0.02	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—
CuO	0.13	—	—	—	0.10	0.03	—	—	0.06	—
NiO	—	—	—	—	0.07	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	0.41	—	—	—	0.28	—	—	—
FeO	—	0.01	0.09	0.06	—	—	—	1.35	1.75	1.59
CaO	—	—	0.03	—	—	—	—	0.79	—	—
MgO	0.02	—	0.04	—	0.03	0.01	0.01	0.36	—	0.06
K_2O	0.59	0.12	0.08	—	0.17	0.16	—	0.01	0.01	—
Na_2O	0.06	—	—	—	0.01	0.03	—	0.07	—	0.05

* a, b, c, d, e, f, g : concrétions de lithiophorite largement cristallisées dans la masse de la cryptomélane ;

h, i, j : fines concrétions issues du remplacement de la couronne de grenat hydrolysé.

le rédacteur associé, M. Robert Ledoux, dont les observations constructives ont contribué à une meilleure mise en valeur de ce travail. Je souhaite en outre exprimer ma gratitude à Monsieur J. Barrandon et à Mlle E. Méral pour l'appui technique qu'ils m'ont constamment apporté.

RÉFÉRENCES

- AINES, R.D. & ROSSMAN, G.R. (1984): The hydrous component in garnets: pyrospites. *Amer. Mineral.* **69**, 1116-1126.
- FLEISCHER, M. & FAUST, G.T. (1963): Studies on manganese oxide minerals. VII. Lithiophorite. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **43**, 197-216.
- GIOVANOLI, R. & PERSEIL, E.A. (1985): Etude comparative des lithiophorites de synthèse et des lithiophorites de la zone d'oxydation des gisements ferromanganésifères. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **65**, 9-27.
- GRANDIN, G. & PERSEIL, E.A. (1983): Les minéralisations manganésifères volcano-sédimentaires du Blafo-Guêto (Côte d'Ivoire) - Paragenèses - Altération climatique. *Mineral. Deposita* **18**, 99-111.
- PERSEIL, E.A. & GRANDIN, G. (1985): Altération supergène des protores à grenats manganésifères dans quelques gisements d'Afrique de l'Ouest. *Mineral. Deposita* **20**, 211-219.
- SCARPELLI, W. (1970): Genesis of Precambrian iron and manganese deposits. *Proc. Kiev Symposium, Earth Sciences* **9**, 217-228. UNESCO, Paris.
- VALARELLI, J.V. (1975): La lithiophorite de la Serra do Navio, Amapá, Brésil. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **55**, 19-30.
- WADSLEY, A.D. (1952): The structure of lithiophorite $(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$. *Acta Cryst.* **5**, 676-680.

Reçu le 22 octobre, 1985, manuscrit corrigé accepté le 3 février, 1986.