LA MORAESITE DE LA MINE DE TOURMALINE DE HUMAITA, MINAS GERAIS, BRÉSIL

JACQUES P. CASSEDANNE et JEANNINE O. CASSEDANNE

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro & Conselho Nacional de Pesquisas, Cidade Universitária, 21.910 Rio de Janeiro, Brasil

SOMMAIRE

La moraesite se présente en enduits dans les cavités de la pegmatite granitique à tourmaline gemme de Humaita, au voisinage du Rio Jequitinhonha, dans le nord de l'état de Minas Gerais (Brésil). Ses indices de réfraction sont un peu plus élevés que ceux de la moraesite type de la mine Sapucaia, dans le même état. Sa formule chimique, obtenue à partir d'une analyse par voie humide, correspond à (Be_{1.594}Ca_{0.286}Mn_{0.092}Fe_{0.028})_{3.5}(PO₄)₂(OH)_{0.8}•7H₂O, avec remplacement notable de (PO₄) par (OH) et de Be par (Ca + Mn + Fe). Les données diffractométriques et les résultats d'analyses thermique différentielle, thermogravimétrique et d'absorption infrarouge conduisent à critiquer la formule originale du minéral.

Mots-clés: moraesite, pegmatite granitique, données chimiques, formule révisée, Brésil.

Abstract

Moraesite is found as a coating in pockets of the Humaita granitic pegmatite, which is worked for gem tourmaline, near the Jequitinhonha River, in the northern part of Minas Gerais state, Brazil. Indices of refraction are higher than those of moraesite from the type locality, the Sapucaia mine, in the same state. The chemical composition, obtained from a wet-chemical analysis, is $(Be_{1.594}Ca_{0.286}Mn_{0.092}Fe_{0.028})_{3.5}(PO_4)_2(OH)_{0.8}$ •7H₂O; (PO₄) is partly replaced by (OH), and Be by (Ca + Mn + Fe). Powder-diffraction data, thermal analyses (DTA and TGA) and the infrared-absorption spectrum lead to a revision of the accepted formula.

Keywords: moraesite, granitic pegmatite, chemical composition, revised formula, Brazil.

INTRODUCTION

La moraesite, qui a été découverte au Brésil, à la mine de Sapucaia, par Lindberg *et al.* (1953), et semble absente dans le "Nordeste" (Silva 1975), a été retrouvée par nous près de Divino das Laranjeiras (Lavra do Pires, São Felix) et surtout dans une série de pegmatites de la vallée du Rio Jequitinhonha, toujours à Minas Gerais, associée à d'autres phosphates: mines de Laranjeira (Cassedanne & Cassedanne 1980a), du Pirineú (Cassedanne & Cassedanne 1980b) et de Mulundu (Cassedanne & Cassedanne 1985). Dans la Fazenda Humaita, voisine des gîtes précédents, la moraesite a été récemment découverte en quantité relativement importante. Sa description et celle de son gisement font l'objet de la présente note.

LA PEGMATITE DE HUMAITA

Le gîte de Humaita, au nord-nord-ouest de Teófilo Otoni et au sud de la petite ville de Itinga, à peu de distance du Rio Jequitinhonha, se trouve à 1.5 km au nord-est du siège de la Fazenda Rivas (cote 370 m), sur le flanc abrupt d'un plateau allongé du nord vers le sud (Fig. 1). C'est une pegmatite orientée N30°E, homogène, subverticale, puissante de 6 à 8 mètres, recoupée par de nombreux joints à pendage 30°NW. Elle a été partiellement exploitée pour tourmaline gemme sur 30 m d'extension longitudinale par une tranchée en T avec un puisard, au sud (cote 615 m) et par une galerie de 8 m en allongement précédée d'une tranchée tortueuse, au nord (cote 625 m).

La pegmatite, dont le grain est généralement centimétrique, contient des enclaves de schistes noirs et de petits corps de remplacement avec cleavelandite, feldspath potassique en cristaux décimétriques, lépidolite, quartz translucide à fenêtres, quartz laiteux fétide et un peu de quartz enfumé et jaune. Des géodes renfermant de la tourmaline verte ou bicolore, de la muscovite en cristaux centimétriques et un peu de quartz rose cristallisé sont tapissées de moraesite. Une cavité plate, longue de 70 cm, dans la galerie, en a produit plus de 30 décimètres cubes. Béryl, grenat, tourmaline noire, magnétite, amblygonite et columbite sont disséminés en petits cristaux dans la pegmatite.

La roche encaissante est un micaschiste à staurotide, à foliation orientée Nord-Sud, à pendage 30°W, qui appartient au Groupe Macaubas du Précambrien supérieur, essentiellement formé de schistes (Da Costa & Romano 1976). L'ensemble, daté d'environ 650 Ma, est recoupé de plutons granitiques (520 Ma) et de pegmatites (un peu plus récentes que 500 Ma; Dirac & Ebert 1967, Sà 1977). Des grès et conglomérats crétacés reposent en discordance sur ce socle et sont antérieurs à la kaolinisation de nombreux autres corps pegmatitiques exploités pour gemmes au voisinage, près de Araçuaí et Barra de Salinas.

LA MORAESITE DE HUMAITA

Elle se présente en croûtes irrégulières, spongieu-



FIG. 1. Carte géologique des environs du gîte de Humaita, Minas Gerais, Brésil. Le gîte est situé au sud de Itinga.

ses, pouvant atteindre 8 cm d'épaisseur et plusieurs dm^2 (Fig. 2), formées de houppes soyeuses de très fines aiguilles blanches brillantes sans orientation déterminée, comme l'illustrent les deux photographies MEB (Figs. 3,4). La moraesite adhère peu à son support, ce qui permet d'en détacher des fragments massifs atteignant 15 cm de longueur, dont la base est légèrement polluée par des hydroxydes de fer, du quartz, du feldspath ou du mica. Les fibres, dont la longueur n'excède pas 5 mm, ont un diamètre généralement inférieur à 0.1 mm et se pulvérisent au moindre contact en très petites échardes.

La moraesite, reposant sur la roche graphique, la lépidolite, la muscovite, l'elbaïte ou le quartz des géodes, sans contact direct avec béryl ou apatite, ne peut être située exactement dans l'évolution génétique de la pegmatite. Postérieure à l'elbaïte, elle est à rapporter à la phase hydrothermale, comme dans tous les autres gisements brésiliens, toujours de type pegmatitique granitique. Les hydroxydes de fer maculant sporadiquement la moraesite sont d'origine superficielle, la pegmatite de Humaita, pauvre en béryl, étant pratiquement dépourvue de magnétite ou magnétite titanifère qui caractérise les gîtes de béryl industriel et d'aigue-marine (Cassedanne 1985).

La dureté des placages, qui se feutrent par simple pression, est basse et paraît voisine de 3, rappelant celle mentionnée par Povarennykh (1972). La densité, déterminée à l'aide de bromoforme dilué, est de l'ordre de 1.70 ± 0.05 . Elle n'a pu être mesurée avec plus de précision, les fibres s'exfoliant au contact des liquides.

Les indices, mesurés en lumière de Na, sont reportés dans le Tableau 1 ainsi que, pour comparaison, ceux de la moraesite du Sapucaia (Lindberg et al. 1953), de Russie (Vlasov 1966), de la Marcoux (Chantret et al. 1970), de Laranjeira-Pirineú (Cassedanne & Cassedanne 1980a, b) et de Mulundu (Cassedanne & Cassedanne 1985). Les indices de la moraesite où n'existe pas de substitution notable des cations présentent peu de variations, étant voisins de ceux déterminés dans l'échantillon du Sapucaia (Hodge & Pepper 1969). Par contre, dans la moraesite de Humaita, où (Ca + Mn + Fe) remplacent Be, les indices sont plus élevés, comme ceux de l'échantillon de Mulundu, où (Ca + Mg) remplacent Be. On ne possède pas de données chimiques sur la moraesite de Laranjeira et du Pirineú. La biréfringence est de 0.026, la moraesite étant biaxe négative. Le minéral est facilement soluble dans les acides dilués. Il n'est pas fluorescent.

Le diffractogramme Debye-Scherrer de la moraesite de Humaita (Tableau 2) a été réalisé avec un tube de cuivre (radiation $K\alpha$) et une vitesse de balayage de 1° θ /min., permettant d'obtenir une bonne précision sur les d_{hkl} , alors que la moraesite du Sapucaia avait été étudiée à partir d'un film. Les valeurs des paramètres réticulaires de la moraesite de Humaita ont été obtenues par une méthode dérivée de celle de Ito. La concordance entre les valeurs d observées et calculées est bonne et conduit à des paramètres légèrement différents de ceux de Lindberg et al. (1953), en ce qui concerne a, c et β . La valeur du paramètre b de la moraesite de Humaita est sensiblement un tiers de celle indiquée par les auteurs précités pour la moraesite du Sapucaia. Évidemment l'indice k de la moraesite de Humaita est un tiers de celui de la moraesite du Sapucaia pour les plans homologues. Le nombre d'unités formulaires par maille obtenu (Z = 4) s'accorde mieux avec la symétrie monoclinique (binaire) de la moraesite, que celui de Lindberg et al. (1953): Z = 12. Les paramètres de maille sont donc: a 8.55, b 36.90, c 7.13 Å et β 97° 41' pour Z = 12 (Sapucaia), et a 8.540(5), b 12.286(5), c 7.145(5) Å et β 98.25 (12)° pour Z = 4 (Humaita).

Les analyses par voie humide de l'échantillon de Humaita, recalculées après décompte du résidu insoluble de quartz, du Sapucaia (Lindberg *et al.* 1953), de Transbaikalie et de l'Oural (Vlasov 1966) et de Mulundu (Cassedanne & Cassedanne 1985), sont reportées dans le Tableau 3. À l'encontre de Pierrot (1979) et surtout de Povarennykh (1972), qui cite seulement "des substitutions isomorphiques faibles", on est conduit à admettre, dans la moraesite de Humaita, un important remplacement de Be par l'ensemble (Ca + Mn + Fe), d'où un léger excès de P₂O₅ par rapport aux résultats des autres analyses, alors que l'eau montre un léger déficit dans les mêmes conditions. En outre, un calcul des charges



FIG 2. Échantillon de moraesite massive. Longueur de l'échantillon: 7 cm.



FIG 3. Photographie de la moraesite prise au microscope électronique à balayage. Échelle: 100 μm.

oblige à admettre le remplacement d'une partie du (PO₄) par (OH). En fonction de ces données, la formule de la moraesite de Humaita peut s'écrire, sur la base de un (PO₄): (Be_{0.797}Ca_{0.143}Mn_{0.046}Fe_{0.014})_{E1.694} (PO₄)(OH)_{0.388}•3.44H₂O, soit, avec des valeurs entières, par approximation: (Be_{1.594}Ca_{0.286}Mn_{0.092} Fe_{0.028})_{E3.5}(PO₄)₂(OH)_{0.8}•7H₂O, ce qui permet de calculer un poids moléculaire de 386.33 et avec Z =4, une densité calculée de 1.717.

La courbe d'analyse thermodifférentielle (Fig. 5) présente deux pics endothermiques très nets, le premier à 140°C, un peu plus fort que le second à 285°C, et un troisième moins accentué à 690°C pré-



FIG 4. Photographie de la moraesite prise au microscope électronique à balayage. Échelle: 10 μ m.

TABLEAU 1. INDICES DE LA MORAESITE

-	a	b	c	ď	e	f	
α β Υ 2V	$\begin{array}{r} 1.467 \pm 0.002 \\ 1.486 \pm 0.002 \\ 1.493 \pm 0.002 \\ 629 \pm 0.59 \end{array}$	1.462 1.482 1.490 650	1.463 1.482 1.491	1.464 ± 0.002 1.483 ± 0.001 1.488 ± 0.004	$\begin{array}{r} 1.465 \pm 0.002 \\ 1.484 \pm 0.002 \\ 1.492 \pm 0.002 \\ 660 \pm 0.50 \end{array}$	$\begin{array}{r} 1.466 + 0.002 \\ 1.486 + 0.002 \\ 1.494 + 0.002 \\ 640 + 0.50 \end{array}$	

a)_H	lumaita	, b)	Sapucaia,	c)	Russie,	d)	La	Marcoux,	e)	Laranjeira-Piri-
neü,	,f)Mu'	lundi	1.							

cédé d'une légère inflexion à 510°C. On observe ensuite une ligne douce jusqu'à 1000°C, qui doit correspondre à une recristallisation (conditions opératoires: vitesse de chauffe 10°C/min. dans l'air). La forme de cette courbe rappelle celle figurée par Pokrovskii et al. (1963), où cependant les principaux pics sont à 200 et 310°C et le troisième à 600°C, ainsi que celle illustrée par Bhaskara Rao & Silva (1964) et Bhaskara Rao (1965), pour la moraesite du Sapucaia: deux forts pics endothermiques à 200 et 280°C et un faible à 680°C. Ces derniers auteurs interprètent le premier pic comme dû à la perte de l'eau d'hydratation, le second comme dû à la déshydratation totale du minéral et à la destruction de sa structure originale par perte des hydroxyles. Le troisième pic indiquerait la formation de "Be₂PO₄".

La courbe d'analyse thermopondérale (Fig. 6) accuse une perte importante entre 70°C et 655°C, avec une légère inflexion vers 225°C, entre les deux pics de la courbe d'ATD. La courbe est ensuite presque droite jusqu'à 1000°C, où la perte totale s'élève à 38.6% en poids (conditions opératoires: vitesse de chauffe 10°C/min., prise d'essai de 20 mg dans l'air). À 510°C (axe de la déflation signalée sur la courbe d'ATD), la perte de poids est de 34.2%, en bon accord avec la quantité d'eau totale fournie par l'analyse chimique (méthode de Penfield): 34.3%.

Sapucaia	Huma i ta	
d _{hk1} I/I, hk1	dobs I/I dcale	hkï
7.00 100 130	6.93 100 6.97	110
6.15 40 060	6.16 10 6.14	020
5.28 30 131	5.27 10 5.28	111
4.24 60 200	4.226 30 4.226	200
3.69 5 190		
3.54 10 002	3.538 10 3.538	002
3.49 10 260	3.490 53.481	220
3.34 5 191		
3.278 90 261	3.280 40 3.293	211
3.198 30 191	3.195 10 3.100	040
3.071 30 0.12.0	3 015 30 3 012	112
2 010 5 202	2.914 5 2.926	202
2 819 60 0 12 1	2,811 20 2,817	300
2.753 30 330	2.740 10 2.746	310
2,685 5 331	2.688 2 2.690	311
2.631 10 262		
2.479 10 192	2.486 2 2.484	240
2.459 10 331	2.456 2 2.457	050
2.405 10 2.12.1	2.402 2 2.408	241
2.354 20 1.15.0	2.357 8 2.357	003
2.325 40 390	2.310 13 2.313	321
2.288 5 2.12.1	2.252 4 2.264	241
	2 109 5 2 201	023
2 141 20 301	2.140 8 2.132	331
2 116 10 400	2,114 5 2,113	400
2.050 40 0.18.0	2.047 15 2.048	060
1,998 30 460	1.9976 10 1.9980	420
1.964 20 0.18.1	1.9632 8 1.9668	061
1.937 20 193	1.9355 8 1.9375	341
1.870 10 0. <u>1</u> 2.3	1.8609 8 1.8579	421
1.843 5 462		8
1.813 5 2.18.1	1.8104 2 1.8110	201
1.757 30 3.15.1	1./508 8 1./536	432
1.730 5 4.12.0	1 7179 9 1 7195	170
1.720 D 1.21.0	1 6704 4 1 6926	104
1 651 10 462	1.6515 4 1.6464	422
1.639 20 1.15.3	1.6380 7 1.6404	442
1.586 5 531		
1.571 5 591	1.5642 5 1.5625	530
	1.5312 1 1.5321	044
	1.4890 2 1.4874	541
	1.4475 2 1.4464	502
	1.4085 2 1.4085	600
	1.3//4 3 1.3781	025
	1.2000 11.2021	092

TABLEAU 2. DONNEES DIFERACTOMETRIQUES SUR LA MORAESITE

TABLEAU	з.	DONNEES	CHIMIQUES	POUR	LA
		1100 1 00 10			

	a	b	с	d	e
Be0	17.70	25.28	23.93	25.26	17.70
CaO	7.10				4.69
MgO					5.06
MnO	2.97				
Fe0	0.93				
Fe ₂ 0 ₃		0.11			1.03
P205	37.25	34.76	35.23	34.03	37.25
H20,	34 30+	20.004	20.10+	24.35	20.71
H ₂ 0 ^T	34.30"	39.00"	22.12.	14.3	13.00
F -		0.30		0.38	
Ins.				0.13	
	100.25	100.25	98.35	98.45	99.44
a) Hu lie, *=e	maita, d) Oura au tota	b) Sapu I, e) Mu Ie	caia, c ulundu.) Trans	baika-
Analy	stes: a)&_e} •	J.O.Cas	sedanne	, b)
Milit	indberg	, C) IV	anova a	Kuznet	sova,
a) Po	krovski	i et al.	•		

La partie supérieure de la courbe, après ce point correspondant à la déshydratation totale de l'échantillon (H₂O + OH), représente probablement le début de la décomposition du minéral. Un cliché de poudre (chambre de diamètre 57.3 mm, radiation CuK α), réalisé sur le produit résultant du chauffage à 1000°C, a démontré la présence du pyrophosphate Be₂P₂O₇ (fiche PDF 19–157) et du phosphate de béryllium α Be(PO₃)₂ (fiche PDF 19–156).

Sur le spectre d'absorption infrarouge (Fig. 7), les pics de 543, 970 et 1040–1100 cm⁻¹ correspondent aux fréquences de vibration du groupe PO₄. Les pics de 1630 et 3420 cm⁻¹ et l'épaulement de 3225 cm⁻¹ sont à rapporter à H₂O. Finalement, le pic de 655 cm⁻¹ et les épaulements de 770–820 et 3520–3580 cm⁻¹ appartiennent à des groupes OH (Gadsden 1975), que l'analyse chimique laissait prévoir (conditions opératoires: temps d'enregistrement 12 min., solvant KBr). Le premier épaulement peut aussi être interprété comme une libration P-OH (Fransolet 1975).

La formule primitive de Lindberg *et al.* (1953), Be₂PO₄(OH)•4H₂O, reprise par presque tous les auteurs (Pierrot 1979, Burt 1982), a été modifiée en Be_{3-m}PO₄(OH)_m•nH₂O par Beus (1966) et critiquée par Vlasov (1966), à la lumière des données de l'analyse thermique. Il constate "que les proportions des différents types d'eau du minéral sont différentes de celles découlant de la formule de Lindberg *et al.*". L'analyse de la moraesite du Sapucaia démontre un excès de charges cationiques qui n'a pu passer inaperçu.

L'analyse chimique, le nombre d'unités formulaires par maille, la densité calculée, ainsi que les données thermiques et d'absorption infrarouge de la moraesite de Humaita permettent donc de questionner la formule proposée par Lindberg *et al.* (1953). Cependant la structure du minéral n'ayant pas encore été établie (Donnay & Ondik 1973), il n'est pas possible de confirmer la nouvelle formule proposée, avec $(PO_4)(OH)_{0.4}$ et seulement 3.5 H₂O. Le remplacement de Be par d'autres cations paraît toutefois bien établi, tant à Humaita qu'à Mulundu (Cassedanne & Cassedanne 1985).

REMERCIEMENTS

Le Dr A. Baptista, de l'IEN (Rio de Janeiro), a réalisé le diffractogramme de la moraesite, le Professeur F. Fontan, de l'Université P. Sabatier (Toulouse), l'analyse thermique, Madame R.R. Macedo, au CETEL (Rio de Janeiro), les photographies au microscope électronique, et le Professeur J.M. Correia Neves, de l'UFMG (Belo Horizonte), le spectre d'absorption infrarouge.

REFERENCES

- BEUS, A.A. (1966): Geochemistry and Genetic Types of Beryllium Deposits. Freeman & Co., San Francisco, California
- BHASKARA RAO, A. (1965): Note on the DTA study of some rare Brazilian phosphate minerals. *Mineral. Mag.* 35, 427-428.



FIG 5. Courbe d'analyse thermodifférentielle de la moraesite.



FIG 6. Courbe d'analyse thermogravimétrique de la moraesite.



FIG. 7. Spectre d'absorption infrarouge de la moraesite.

- & SILVA, J. DA C. (1964): Differential thermal analysis of some Brazilian phosphates. *Anais Acad.* bras. Ciências 36(3), 295-303.
- BURT, D.M. (1982): Minerals of beryllium. In Granitic Pegmatites in Science and Industry (P. Černý, ed.). Mineral. Assoc. Can., Short Course Handbook 7, 135-148.

- CASSEDANNE, J.P. (1985): Pegmatites à aigue-marine et pegmatites à tourmalines du Brésil. *IV Congr. geol. Chileno, Univ. del Norte, Actas, Antofagasta* II (3), 184-203.
 - & CASSEDANNE, J.O. (1980a): Quartzo róseo cristalizado e fosfatos do pegmatito de Laranjeira (MG). Anais XXXI Congr. bras. Geol., Baln. Camboriú (SC) 4, 1952-1960.
- <u>4</u> (1980b): Itinéraires minéralogiques au Brésil: d'Itaobim à Araçuaí (dans l'État de Minas Gerais). *Monde et Minéraux* 38, 4-10.
- CHANTRET, F., GUILLEMAUT, A., MARQUAIRE, C. & POUGET, R. (1970): Moraesite de la Marcoux, commune de Saint Léger Magnazeix (Haute Vienne). *Bull. Minéral.* 93, 406.
- DA COSTA, M. & ROMANO, A. (1976): Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais. Secr. Plan. e Coord. Geral. Inst. Geoc. Apl., Belo Horizonte, Brazil.
- DIRAC, F. & EBERT, H. (1967): Isotopic ages from the pegmatite provinces of eastern Brazil. Nature 215, 948-949.
- DONNAY, J.D.H. & ONDIK, H. (1973): Crystal Data Determinative Tables, (3rd ed.). 2. Inorganic Compounds. NSRDS-JCPDS-NBS, Washington.
- FRANSOLET, A.-M. (1975): Étude Minéralogique et Pétrologique des Phosphates des Pegmatites Granitiques. Thèse Doct., Inst. Minéral., Univ. Liège, Liège, Belgique.

GADSDEN, J.A. (1975): Infrared Spectra of Minerals

and Related Inorganic Compounds. Butterworth, London.

- HODGE, L.C. & PEPPER, R.S. (1969): The occurrence of moraesite in the Londonderry pegmatite, Coolgardie. Govt. Chem. Lab. West. Aust., Invest. Rep. 4.
- LINDBERG, M.L., PECORA, W.T. & BARBOSA, A.L. DE M. (1953): Moraesite, a new hydrous beryllium phosphate from Minas Gerais, Brazil. Amer. Mineral. 38, 1126-1133.
- PIERROT, R.M. (1979): Chemical and Determinative Tables of Mineralogy (without the Silicates). Masson, New York.
- POKROVSKII, P.V., GRIGOR'EV, N.A., POTASHKO, K.A. & AIZIKOVICH, A.N. (1963): Moraesite from the Urals. Zap. Vses. Mineral. Obshchest. 2, 232-239.
- POVARENNYKH, A.S. (1972): Crystal Chemical Classification of Minerals 2. Plenum Press, New York.
- SA, J.A. DA S. (1977): Pegmatitos Litiníferos da Região Itinga-Araçuaí, Minas Gerais. Tese Doutorado, Inst. Geociências, Univ. Saõ Paulo, Saõ Paulo, Brazil.
- SILVA, R.R. DA (1975): Phosphate minerals from pegmatites of northeastern Brazil. Fortschr. Mineral. 52, Spec. Issue IMA 9th meet. (Berlin-Regensburg 1974), 293-301.
- VLASOV, K. (1966): Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of their Deposits. II. Mineralogy of Rare Elements. Israel Program Sci. Transl., Jerusalem, Israel.
- Reçu le 21 février, 1986, manuscrit revisé accepté le 31 octobre, 1986.