

La gaudefroyite, une nouvelle espèce minérale ⁽¹⁾

PAR G. JOURAVSKY † (2),

Division de la Géologie du Maroc, Rabat.

ET F. PERMINGEAT,

Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Paris.

Résumé. — Hexagonal $P 6_3/m$ ou $P 6_3$. $a = 10,6 \pm 0,1$, $c = 5,90 \pm 0,05$ Å. $Z = 2$, $c/a = 0,5562 \pm 0,0005$ (goniomètre). Principales raies du diagramme de poudre (51 raies observées) qui a été indicé : 9,1 F, 4,54 F, 2,95 FF, 2,69 F, 2,62 FF, 2,46 FF, 1,80 F. Cristaux noirs en prismes hexagonaux aciculaires à terminaisons pyramidales (5 faces observées) atteignant 5 cm de longueur. Un clivage prismatique m (11.0). Aucune macle observée. Dureté Mohs 6, Vickers 840. $d_{mes} = 3,35$ à 3,50. $d_x = 3,44$. Uniaxe positif $n_o = 1,81 \pm 0,01$, $n_e = 2,02 \pm 0,01$. Pléochroïque de rouge orangé (sur n_o) à roux clair. En sections polies : forte anisotropie mais faibles colorations gris-blanc entre nicols croisés : pouvoirs réflecteurs $R_e = 12,5 \pm 0,03$, $R_o = 9,7 \pm 0,2$ (pour 5 200 Å). L'analyse chimique sur un échantillon soigneusement sélectionné, contrôlée par de nombreux essais chimiques, spectrographiques et thermiques, conduit à la formule $Ca_4Mn_{3-x}[(BO_3)_3/(CO_3)]/(O, OH)_3$ avec $x \sim 0,17$. Mais x paraît variable d'un échantillon à l'autre, traduisant une oxydation partielle du manganèse. Se décompose très rapidement vers 1 000°. Trouvée en quantité relativement importante dans un « accident » du filon 2 de Tachgagalt (Anti-Atlas, Maroc), associée à la marokite et divers autres minéraux de manganèse. Elle est probablement d'origine volcanique, liée au volcanisme acide du Précambrien terminal de l'Anti-Atlas. C'est le premier borocarbonate signalé dans la nature. Les échantillons-types sont conservés à Rabat et à Paris. Le nom de gaudefroyite est proposé en l'honneur de C. Gaudefroy.

I. — HISTORIQUE ET ÉTYMOLOGIE.

Le minéral a été observé pour la première fois en mars 1962, au cours de l'étude d'échantillons du minerai de manganèse du filon 2 de Tachgagalt (Anti-Atlas, Maroc), recueillis par M. P. Gallo.

Il est proposé de le désigner par le nouveau nom de gaudefroyite en l'honneur de M. le chanoine C. Gaudefroy qui, après avoir enseigné la minéralogie pendant près de trente ans à l'Institut catholique de Paris, où il était professeur, et au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne

où il exerçait les fonctions de chef de travaux, anime, depuis 1949, les études minéralogiques à la Division de la Géologie du Maroc.

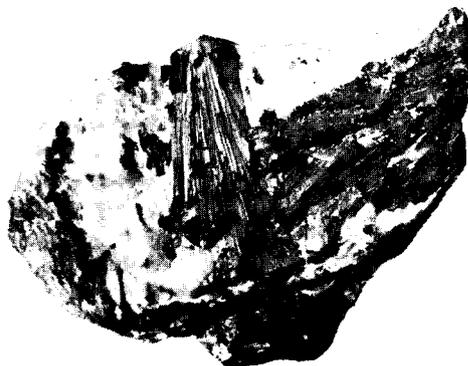


FIG. 1. — Gaudefroyite de Tachgagalt : faisceaux d'aiguilles noires sur un fond de calcite ($\times 0,8$).

(1) La gaudefroyite a été approuvée par le Comité français de nomenclature (séance du 13 février 1964), puis par la Commission internationale des nouveaux Minéraux et des Noms de Minéraux par 13 voix contre 1 (vote du 15 avril 1964).

(2) † Décédé le 15 janvier 1964.

2. — CARACTÈRES MACROSCOPIQUES.

Dans les échantillons, sur un fond de calcite et de barytine, la *gaufreyite* se présente (fig. 1) en faisceaux d'aiguilles noires, opaques, qui, partant d'une même région, vont en s'élargissant sous un angle faible, de quelques degrés seulement. Les aiguilles atteignent parfois 4 à 5 cm de longueur ; leur largeur varie depuis une fraction de millimètre jusqu'à 1 ou 3 mm. Leur contour est hexagonal avec des faces tantôt brillantes, tantôt ternes. Elles ne sont pas parfaitement rectilignes, mais ondulées.

La *gaufreyite* se distingue facilement des autres minéraux de manganèse par sa forme en aiguilles hexagonales rappelant la tourmaline noire.

3. — CARACTÈRES CRISTALLOGRAPHIQUES.

a. Formes cristallines et mesures goniométriques.

Les cristaux sont des prismes hexagonaux aciculaires, à terminaisons pyramidales (fig. 2). Les prismes comportent toujours les six faces *m* (10.0)

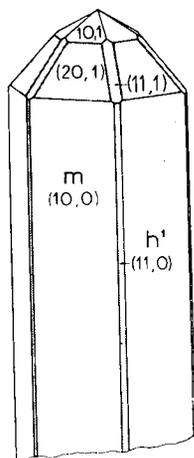


FIG. 2. — Cristal de *gaufreyite* montrant une terminaison pyramidale.

bien développées, brillantes et striées longitudinalement et souvent des faces *h*¹(11.0) étroites, mais parfois larges et ternes. Les terminaisons sont constamment formées par les pyramides hexagonales *b*¹(10.1) à faces brillantes, comportant des stries parallèles et perpendiculaires au plan de symétrie. Les pyramides *b*^{1/2}(20.1) sont

fréquentes, à faces plus grandes que *b*¹, mais creuses et ternes. Il semble parfois s'y ajouter de très petites faces *a*¹(11.1).

Quelques cristaux présentent, sur leurs faces *m*, des stries obliques qui suggèrent une hémiedrie 6₂₂ ou 6, mais peuvent aussi provenir d'actions mécaniques. Aucune macle n'a été observée.

Des mesures goniométriques (tableau 1) ont permis d'établir la symétrie hexagonale et de calculer le rapport :

$$c/a = 0,5562 \pm 0,0005$$

TABLEAU 1.

Gaufreyite de Tachgagalt

faces observées, angles calculés pour *c/a* = 0,5562 et précision des mesures goniométriques.

FACES	φ	ρ	PRÉCISION DES MESURES
<i>m</i> (011̄0).....	30°0'	90°0'	± 2'
<i>h</i> ¹ (112̄0).....	60°0'	90°0'	± 2'
<i>b</i> ¹ (011̄1).....	30°0'	32°42' 1/2	± 1'
<i>b</i> ^{1/2} (022̄1).....	30°0'	52°6'	± 10'
<i>a</i> ¹ (112̄1).....	60°0'	48°3'	± 1°

b. — Radiocristallographie.

Des diagrammes de cristal tournant, autour de l'axe vertical et autour d'un axe horizontal, ont donné :

$$a = 10,6 \pm 0,1, c = 5,90 \pm 0,05 \text{ \AA}, \\ c/a = 0,557 \pm 0,010.$$

Des diagrammes de Weissenberg (1) ont indiqué comme groupes spatiaux possibles : P 6₃/m ou P 6₃ et des valeurs de paramètres *a* = 10,66, *c* = 5,87 Å, *c/a* = 0,551, voisines des précédentes.

Le diagramme de poudre de la *gaufreyite*, qui a été contrôlé par deux diagrammes obtenus avec un double monochromateur en radiation CuKα (chambre de 180 mm, méthode Seemann-Bohlin) est donné dans le tableau 2. Il a été indiqué (on notera l'absence de la réflexion (00.1) avec

(1) Laboratoire de cristallographie du C. N. R. S. à Bellevue, où l'étude de la structure de la *gaufreyite* est en cours.

TABLEAU 2.

Diagramme de poudre de la gaufroyite de Tachgagalt

(Méthode Debye-Scherrer ; radiation FeK α filtrée ; chambre de 240 mm.)Intensités I : FF = très forte, F = forte, M = moyenne, f = faible, ff = très faible, fff = très très faible.
 d en Å, d calculé avec $a = 10,55$, $c = 5,89$ Å.

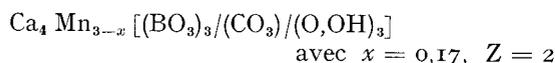
I	d	hkl	$d_{calc.}$	I	d	hkl	$d_{calc.}$	I	d
F	9,1	10.0	9,139	M	2,31	31.1	2,328	ff	1,58
fff	5,24	11.0	5,277	fff	2,26	40.0	2,284	fff	1,54
M	4,89	10.1	4,951	M	2,23	21.2	2,241	f	1,53
F	4,54	20.0	4,569	ff	2,12	30.2 40.1	2,117-30	fff	1,50
fff	3,88	11.1	3,930	ff	2,09	32.0	2,097	M	1,49
fff	3,58	20.1	3,610	ff	1,96	22.2 32.1	1,965-75	ff	1,46
ff	3,02	30.0	3,046	M	1,91	10.3 31.2	1,920-21	fff	1,43
FF	2,95	00.2 21.1	2,945-80	f	1,88	41.1	1,889	fff	1,39
fff	2,77	10.2	2,803	f	1,82	50.0	1,828	fff	1,35
F	2,69	30.1	2,706	F	1,80	20.3 40.2	1,804-05	fff	1,33
FF	2,62	22.0	2,638	f	1,74	50.1 33.0	1,746-59	fff	1,32
ff	2,52	31.0	2,535	ff	1,72	42.0	1,727	ff	1,28
FF	2,46	20.2	2,475	f	1,70	32.2 21.3	1,707-08	ff	1,26
fff	2,39	22.1	2,408	f	1,64	30.3 41.2	1,650-51-57		
						42.1			

$d \sim 5,9$) et les valeurs de d ont été calculées, pour comparaison, avec des paramètres un peu différents des précédents : $a = 10,55$, $c = 5,89$ Å, $c/a = 0,558$.

Il n'est pas possible, vu les marges d'erreurs, de dire quelle est la meilleure de ces trois séries de valeurs des paramètres. Par contre, le rapport c/a donné par les mesures goniométriques paraît plus précis. On admettra donc.

$$a = 10,6 \pm 0,1, c = 5,90 \pm 0,05 \text{ Å}, \\ c/a = 0,5562 \pm 0,0005.$$

La densité calculée pour le contenu de la maille exprimé par la formule :



est : $d_x = 3,44$.

La question de la densité sera discutée en même temps que la composition chimique (Cf. *Parag.* 6 d, *ci-après*).

4. — CARACTÈRES PHYSIQUES.

Les mesures de densité ont été effectuées, d'une part, par pesées, avec immersion dans CCl_4 à 20° et, d'autre part, par immersion dans des

solutions aqueuses de liqueur de Clerici. Elles ont donné :

— sur 500 mg de l'échantillon analysé (*tab.* 4)
 $d_{mes} = 3,50 \pm 0,02$;

— sur divers échantillons des valeurs s'éta-
geant entre 3,35 et 3,50.

Dureté Mohs : 6. La dureté Vickers : 840, est très voisine de celle de la marokite (800) et intermédiaire entre celles de la hausmannite (600) et de la braunite (1000).

La gaufroyite est cassante, avec cassure conchoïdale terne. Elle présente un clivage prismatic m (01.0) assez facile et très uni.

5. — CARACTÈRES OPTIQUES.

La gaufroyite est uniaxe positive, avec :

$$n_o = 1,81 \pm 0,01, n_e = 2,02 \pm 0,01.$$

a) **En plaques minces**, les sections perpendiculaires à l'allongement ont un contour hexagonal et sont colorées en roux clair, les sections parallèles sont pléochroïques de rouge orangé (n° 168 du Code Seguy) suivant n_e à roux clair (ocre d'Alger n° 193 du Code Séguy) suivant n_o , perpendiculaire à l'allongement qui est de signe positif. L'intensité de la coloration rend difficile

les observations ; les détails de texture seront décrits plus loin (*cf. alinéa c*). Aucune macle n'a été repérée en plaque mince.

b) **En sections polies**, la gaufroyite présente un assez bon poli. Son polychroïsme de réflexion est assez fort, de gris sombre à gris brunâtre plus clair. Entré nicols croisés, les sections perpendiculaires à l'allongement, qui ont souvent un contour hexagonal, sont isotropes. Les sections parallèles à l'allongement, ou presque, présentent une forte anisotropie ; mais les effets de coloration sont peu sensibles ne donnant que des teintes gris-blanc. Les réflexions internes jaune orangé à rougeâtre sont abondantes. On n'a pas observé de macles.

Des mesures de pouvoir réflecteur ont été effectuées avec une cellule photoélectrique et un photomultiplicateur en lumière monochromatique entre 4200 à 6400 Å, sur des sections polies orientées les unes parallèlement, et les autres perpendiculairement à l'axe principal. Les pouvoirs réflecteurs sont à peu près indépendants de la longueur d'onde, comme suffisent à le montrer les quelques valeurs données dans le tableau 3 ; ces valeurs confirment, en outre, l'uniaxialité positive du minéral.

TABLEAU 3.

Pouvoirs réflecteurs de la gaufroyite
(en %).

λ en Å	4 800	5 200	6 000
R_e	13,5 ± 0,4	13,1 ± 0,3	12,5 ± 0,5
R_o	10,3 ± 0,3	10,2 ± 0,2	10,1 ± 0,4
Blende étalon ..	17,50	17,00	16,40

c) **Inclusions et altération. Conséquences pour la composition chimique.**

Il est important d'examiner en détail la constitution interne des cristaux de gaufroyite, car elle influe largement sur les résultats des analyses et commande leur interprétation (*cf. parag. 6 d, ci-après*).

Les cristaux paraissant purs à l'œil et à la loupe binoculaire renferment parfois de petites inclusions (de l'ordre du 1/100 mm et au-dessus) principalement de hausmannite et de braunite,

en grains bien individualisés et facilement identifiables sur sections polies. Mais il est aisé de trouver des cristaux complètement exempts d'inclusions de ce genre.

Par contre, tous les cristaux de gaufroyite que nous avons pu observer sont sillonnés de veinules, opaques en plaques minces, et plus ou moins pigmentés de grains opaques. Leur coloration en plaque mince n'est pas homogène : ils paraissent constitués d'écailles imbriquées d'un roux plus ou moins foncé, dont le contour est souligné par un trait noir, souvent si fin qu'il n'apparaît qu'aux très forts grossissements. Ces traits ont fréquemment un tracé rectiligne se répétant parallèlement comme les traces d'un clivage très interrompu ; ce qui suggère que les écailles sont aussi limitées en épaisseur par des clivages m (01.0) obliques sur le plan de la plaque mince et que les variations de coloration sont fonction de l'épaisseur de l'écaille et surtout de la quantité de matière opaque se concentrant dans le clivage. Des veinules noires, irrégulières, sans direction privilégiée, s'individualisent principalement au voisinage des écailles plus foncées. Extrêmement minces (de l'ordre de 1/1 000 mm et au-dessous), elles sont très courtes (quelques 1/100 mm) et isolées les unes des autres. Mais aussi elles se réunissent pour former des veinules de plus en plus épaisses, à la manière d'un réseau hydrographique. Ça et là de minuscules taches noires apparaissent entre les veinules. Enfin, dans certains cristaux, les veinules opaques se développent beaucoup : leur épaisseur dépasse alors le 1/10 mm et, tout en se ramifiant, elles traversent même parfois de part en part les cristaux.

Pour les analyses chimiques, on pourra choisir des cristaux de gaufroyite ne contenant pas d'inclusions, mais il sera impossible d'en trouver qui soient entièrement exempts de la matière opaque contenue dans les veinules, fissures et clivages. On doit alors chercher à déterminer la nature de cette matière, à estimer son abondance et à élucider son origine.

Cette matière opaque se polit très mal ; elle est sans doute pulvérulente, cryptocristalline. En effet, sur les sections polies, les veinules assez grosses apparaissent noires, en creux, les très fines veinules restent invisibles ; même des essais sur plaques minces polies, permettant un repérage en lumière transmise, sont restés infructueux. Cependant dans les plus grosses veinules on rencontre parfois de petits nodules présentant un polissage suffisant pour identifier la polianite. De plus, de petites plages de ce minéral,

à grain très fin, s'individualisent parfois entre les cristaux de gaudefroyite. On admettra donc que le remplissage de toutes les veinules, même les plus fines et jusqu'aux clivages, est constitué de polianite, c'est-à-dire, du point de vue chimique, essentiellement de bioxyde de manganèse.

Pour évaluer la teneur en polianite des cristaux de gaudefroyite, il faudrait pouvoir mesurer les dimensions des veinules, des taches et des remplissages de clivage, ce qui est impossible. On devra donc, pour l'analyse chimique, choisir des cristaux ne présentant pas de grosses veinules et le moins possible de petites.

En ce qui concerne l'origine de la polianite on peut faire deux hypothèses extrêmes :

1) ou bien elle a été introduite dans la gaudefroyite déjà cristallisée par des solutions qui, d'ailleurs, peuvent être aussi bien supergènes qu'hydrothermales hypogènes. Dans ce cas on se trouverait simplement en présence d'une association intime de deux minéraux indépendants : gaudefroyite pure, non altérée et polianite. Mais la texture microscopique ne correspond pas à celle d'une simple intercroissance. En outre, les analyses chimiques devraient faire apparaître des teneurs très variables d'un échantillon à l'autre, non seulement en MnO_2 , mais aussi, parallèlement, en manganèse total, ce qui n'a pas été observé (cf. *parag. 6 c, ci-après*) ;

2) ou bien la polianite provient de la gaudefroyite elle-même dont une partie du manganèse se serait oxydé et aurait quitté le réseau en s'individualisant sous forme de polianite d'altération. Les observations en plaques minces, qui viennent d'être décrites, suggèrent fortement une telle hypothèse. Par ailleurs, on sait qu'une oxydation partielle s'observe couramment dans les minéraux contenant du manganèse di- ou trivalent. Il est certain que les conditions oxydantes nécessaires pour une telle altération se sont trouvées réalisées dans les déblais de la mine de Tachagalt, où les échantillons de gaudefroyite ont été recueillis après y avoir séjourné pendant plusieurs années. S'il s'agit uniquement d'une altération supergène, on peut espérer qu'il existe en profondeur, au-dessous de la zone d'oxydation du gisement, de la gaudefroyite pure, non altérée, parfaitement fraîche. Mais ceci n'est pas certain, car l'altération a pu aussi se produire en profondeur dans le gisement, par suite de changements des conditions d'équilibre, avec ou même sans apport de nouvelles solutions, après le dépôt de la gaudefroyite. Nous ne disposons, jusqu'à présent, d'aucun argument pour trancher cette question. On notera seulement que, dans l'hypo-

thèse de formation de la polianite par altération, quelles qu'en soient les causes, la proportion de polianite indique le degré d'altération de la gaudefroyite ; et ce degré varie d'un échantillon à l'autre. Ceci se traduira dans les analyses chimiques par des teneurs très variables en MnO_2 , mais des teneurs en manganèse total sensiblement constantes, ce qui semble effectivement apparaître (cf. *parag. 6 b, ci-après*).

En résumé, pour l'interprétation des analyses chimiques et physico-chimiques (cf. *parag. 6 d et 7 d, ci-après*), on se basera sur le fait que les échantillons analysés contenaient une certaine proportion, malheureusement impossible à évaluer optiquement, de bioxyde de manganèse exprimé sous forme de polianite. De plus, on admettra, si les diverses propriétés observées et les résultats de tous les essais effectués le confirment ou tout au moins ne s'y opposent pas, que la polianite, présente dans les cristaux de gaudefroyite ne comportant pas de grosses veinules opaques, provient en totalité ou presque d'une altération plus ou moins poussée de la gaudefroyite elle-même, par oxydation partielle de son manganèse.

6. — CARACTÈRES CHIMIQUES.

De nombreuses difficultés ayant été rencontrées pour l'établissement de la composition chimique de la gaudefroyite, les essais tant qualitatifs que quantitatifs ont été multipliés et le choix des échantillons pour l'analyse définitive a été l'objet de précautions spéciales. Ce travail a exigé beaucoup de temps, mais il a été grandement facilité par l'abondance du minéral dans les échantillons dont nous disposons. En outre, beaucoup d'essais ont été effectués concurremment à Rabat et à Paris et les résultats ont été chaque fois confrontés.

a) Essais qualitatifs.

La gaudefroyite est très facilement attaquée, même à froid, par l'acide chlorhydrique, avec dégagement lent de chlore et de gaz carbonique (mais celui-ci est masqué par le chlore). Elle n'est que très difficilement attaquée par NO_3H . Au tube fermé elle ne fond pas, ne se décompose pas, et ne donne que très peu d'eau.

Des analyses quantitatives complètes à la microsonde électronique n'ont décelé que Ca et Mn dans la gaudefroyite. On peut en conclure que les seuls constituants essentiels, de nombre ato-

mique supérieur à 11, sont Ca et Mn. Mais la microsonde électronique ne pouvant pas déceler les éléments de nombre atomique inférieur à 11, les autres essais qualitatifs ont été principalement orientés vers ces éléments.

La spectrographie d'arc, complétée par la spectrophotométrie de flamme, a montré : la présence de B, Ca et Mn en abondance, de Na en petite quantité (moins de 0,5 % Na₂O), de Sr, Ba, Al, Pb, Si, Mg et Fe en traces, et l'absence notamment de Li et Be.

Des essais microchimiques complémentaires ont, en outre, indiqué l'absence de NO₃ et NO₂. Le fluor, dont la présence pouvait paraître vraisemblable, a été recherché de trois manières différentes : essais d'attaque de verre, dosage microchimique par pyrolyse avec extraction sous forme de WF₄ et dosage à la zircon-alizarine ; il n'a été trouvé qu'une teneur de l'ordre de 0,04 % en F.

En définitive, il semble possible d'affirmer, à la suite des essais qualitatifs, que les seuls constituants de la gaufroyite sont : Mn, Ca, B, C, O et peut-être H. Les autres éléments décelés (F, Na, Mg, Sr, Ba, Pb, Fe, Al et Si) ne constituent que des traces pouvant d'ailleurs provenir, au moins en partie, d'impuretés mélangées aux prises d'essais.

b) Essais quantitatifs.

1° Choix des échantillons analysés.

A la suite des examens optiques (*cf. parag. 5 c, ci-dessus*), nous avons été amenés à prendre des précautions spéciales dans le choix des échantillons destinés aux analyses définitives. Nous avons d'abord recherché, à l'aide de plaques minces, des fragments de minerai contenant de la gaufroyite ne présentant que très peu de veinules opaques d'altération. Puis, à l'aide de sections polies, nous avons choisi ceux qui ne contenaient que de la gaufroyite, isolée de tout autre minéral de manganèse, en dehors évidemment de la polianite d'altération. Un nouveau contrôle a alors été effectué par polissage de toutes les faces du fragment et examen au microscope à réflexion permettant de vérifier, sur toute la surface externe, l'absence de minéraux opaques autres que la gaufroyite ; mais malheureusement la polianite d'altération se décèle très mal sur section polie. Le fragment ainsi sélectionné a été légèrement broyé et des prismes de gaufroyite de 0,5 à 1 mm de longueur ont été isolés de la gangue (calcite et barytine) par triage à la pince sous loupe binoculaire, ce qui est aisé grâce à l'opposi-

tion des couleurs. Nous avons ainsi obtenu plusieurs grammes de gaufroyite pour les analyses chimiques définitives, sur lesquels nous avons, en outre, effectué : une plaque mince pour vérifier la pauvreté en polianite d'altération, un cliché de Debye-Scherrer, des mesures de densité, une courbe thermopondérale (*fig. 4*) et une courbe thermique différentielle.

Pour les analyses préliminaires d'orientation, nous nous sommes contentés de trier à la pince les prismes de gaufroyite, sans faire les contrôles par plaques minces et sections polies. Les échantillons ainsi isolés contenaient probablement parfois des proportions non négligeables de minéraux de manganèse autres que la gaufroyite (notamment braunite, hausmannite et polianite), se traduisant dans les analyses principalement par un excès en Mn total.

2° Méthodes de dosage et résultats.

Le *tableau 4* (colonne 1) donne les résultats de l'analyse de la gaufroyite triée comme il est indiqué ci-dessus. Mais de nombreux autres dosages ont été effectués sur divers échantillons afin d'orienter l'analyse définitive.

TABLEAU 4.

Analyse chimique de la gaufroyite de Tachgagalt.

	1	2	3	4	5	6
MnO ₂ ..	24,86	21,39	20,58	3,54	3	2,83
MnO..	15,87	17,45	16,79	2,76	3	2,83
CaO...	35,06	36,80	37,10	7,77	8	7,99
B ₂ O ₃ ..	16,93	17,14	17,92	3	3	3,09
CO ₂ ...	6,57	7,22	6,95	1,85	2	1,90
H ₂ O....	0,63	—	0,66	0,44	—	0,45
Total .	99,92	100,00	100,00			

1. — Analyse de la gaufroyite de Tachgagalt, par H. Grillot, H. Vachey, M. Barbelet, J. Tournier et C. Sarcia (Labor. B. R. G. M.). Tout l'oxygène libérale est attribué à MnO₂.

2. — Composition théorique pour (8CaO.3Mn₂O₃.3B₂O₃.2CO₂).

3. — Analyse 1 recalculée à 100 après élimination de tout le MnO₂ en excès sur MnO, supposé être sous forme de 5,4 % de polianite d'altération.

4. — Rapports molaires déduits de l'analyse 1, en prenant pour base 3B₂O₃.

5. — Rapports molaires correspondant à la composition théorique (*col. 2*).

6. — Rapports molaires déduits de l'analyse recalculée (*col. 3*), en prenant pour base 30 atomes d'oxygène.

Le bore a été dosé par deux méthodes différentes : colorimétrie à l'acide carminique en milieu sulfurique et volumétrie au mannitol. Huit dosages ont été effectués et ont donné des résultats concordants. La teneur en bore a, dès lors, été prise comme base de référence pour le calcul de chaque analyse, d'autant plus que les impuretés pouvant accompagner la gaufroyite ne renferment pas de bore.

Le calcium a été dosé tantôt par volumétrie à l'E. D. T. A., tantôt par gravimétrie à l'oxalate. Les huit dosages effectués ont donné des rapports $\text{CaO/B}_2\text{O}_3$ allant de 2,45 à 2,65. Une telle variation reste sans doute dans les limites probables d'erreurs et on peut considérer le rapport comme constant.

Pour le manganèse total, trois méthodes différentes ont été utilisées : colorimétrie après oxydation au périodate, gravimétrie après précipitation au brome en milieu ammoniacal et méthode volumétrique Volhard. Les résultats obtenus sur divers échantillons donnent des rapports $\text{Mn/B}_2\text{O}_3$ allant de 2,03 à 2,70. Les valeurs les plus fortes proviennent des analyses d'orientation et sont certainement dues à des échantillons contenant d'autres minéraux de manganèse. On peut donc admettre pour la gaufroyite elle-même une teneur relativement constante en Mn total.

L'oxygène libérable a été dosé par volumétrie à l'acide oxalique, un dosage a été également fait par la méthode au chlore. L'oxygène « libérable » a été attribué à MnO_2 , ce qui a donné des rapports MnO_2/MnO allant de 1,05 à 4,1. Les variations sont très larges même si l'on rejette les valeurs les plus fortes comme provenant d'échantillons impurs, et on ne peut pas les paralléliser aux variations des teneurs en Mn total. Ceci vient à l'appui de l'hypothèse d'une altération partielle de la gaufroyite en polianite (*cf. parag. 5 c ci-dessus*).

Le gaz carbonique dégagé par une attaque chlorhydrique lente, en milieu dilué à froid, a été recueilli dans une solution ammoniacale de chlorure de baryum, puis pesé sous forme de carbonate de baryum.

L'eau a été dosée au tube Penfield. De nombreux essais ont été effectués en verre pyrex, avec du minéral seul, puis mélangé à divers fondants (Na_2WO_4 , Pb_3O_4 , borax). Les résultats ont été très divergents donnant de 0,43 à 2,7 % H_2O . Il est important de noter que les teneurs les plus élevées ont été obtenues sur les échantillons donnant les valeurs les plus élevées du rapport MnO_2/MnO . En outre, il a été prouvé, par des dia-

grammes de Debye-Scherrer, effectués sur les résidus d'essais, que la gaufroyite n'est pas décomposée à la température atteinte en verre pyrex (environ 850°), même en présence de WO_4Na_2 . Un tube de Penfield avec ampoule de platine a été alors réalisé pour atteindre des températures dépassant celle de décomposition de la gaufroyite (environ 1 000°) ; il n'a pas été trouvé de teneurs en eau supérieures à celles obtenues à 850°. La teneur en eau de l'analyse 1 du tableau 3 a été obtenue par un chauffage vers 1 200°.

c) Contrôles spectrographiques.

1° Une analyse quantitative à la microsonde électronique, en prenant de la marokite CaMn_2O_4 comme étalon, a donné les teneurs suivantes :

Ca 26,1 % et Mn 26,1 %

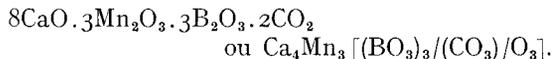
correspondant à : $\text{Ca/Mn} = 1,37$, 36,5 % CaO et 37,5 % Mn_2O_3 .

La microsonde a, en outre, permis de vérifier par des cheminements à travers les cristaux, qu'en dehors des veinules d'altération, les teneurs en Ca et Mn restent constantes. Les résultats obtenus seront discutés en même temps que la formule chimique de la gaufroyite (*cf. parag. 6 d, ci-après*).

2° Un dosage par spectrographie d'arc a donné : CaO 34 ± 3 % et Mn total en Mn_2O_3 37 ± 4 %. Ces valeurs ne sont pas assez précises pour être utilisables dans une discussion, il suffit de remarquer qu'elles correspondent bien à celles données par l'analyse chimique (*tab. 4, col. 1*).

d) Interprétation de la composition chimique.

Les rapports molaires, calculés à partir de l'analyse de la gaufroyite, en prenant pour base la teneur en B_2O_3 (*tab. 3, col. 1 et 4*) sont compatibles, si l'on admet des marges d'erreurs assez larges avec la formule théorique (*tab. 4, col. 2 et 5*) :

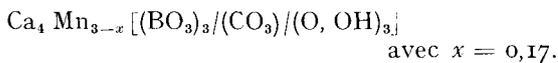


Toutefois, par rapport à cette composition théorique, l'analyse chimique donne notamment : un fort excès en oxygène libérable (calculé en MnO_2) et une teneur en eau.

La discussion déjà faite (*cf. parag. 5 c*) des observations microscopiques permet d'admettre que tout le MnO_2 , en excès sur MnO dans l'ana-

lyse était exprimé sous forme de polianite d'altération.

La proportion de polianite dans la gaudefroyite serait ainsi de 5,4 % pour l'échantillon analysé, ce qui ne paraît pas incompatible avec l'observation en plaque mince de ce même échantillon. On peut alors recalculer à 100 l'analyse brute, après élimination de la polianite (*tab. 4, col. 3*), puis en déduire les rapports molaires (*col. 6*) en prenant pour base 30 atomes d'oxygène dans la maille élémentaire, ce qui conduit à la formule « réelle » :



Une partie des positions du réseau, normalement occupées par des atomes de manganèse, sont vacantes. L'équilibre électrique est rétabli par le remplacement d'atomes d'oxygène par des groupes OH.

Remarquons, en passant, que le faible excès en BO_3 (3,1 au lieu de 3,0) joint à un léger déficit simultané en CO_3 (0,95 au lieu de 1,0) indique peut-être que quelques positions d'atomes de carbone sont occupées par des atomes de bore. Les cas bien connus d'isomorphisme entre borates et carbonates rendent vraisemblables une telle possibilité ; mais nous la négligerons, car les écarts par rapport aux chiffres théoriques sont trop faibles pour être vraiment significatifs.

Il convient maintenant d'examiner si les résultats des divers essais effectués sur la gaudefroyite sont compatibles avec la formule « réelle » de ce minéral :

1° *Les teneurs en eau observées*, variables d'un échantillon à l'autre, et d'autant plus élevées que l'excès en MnO_2 sur MnO est plus fort s'expliquent aisément si l'on admet une valeur variable de x traduisant en quelque sorte le degré d'altération du minéral. Il est probable que, dans la gaudefroyite parfaitement « fraîche », x est nul et sa composition correspond à la formule théorique envisagée plus haut. La valeur maximale possible pour x , c'est-à-dire la limite au-delà de laquelle le réseau ne serait plus stable, n'a pas été déterminée.

On notera encore que la formule de la gaudefroyite suggère un rapprochement avec l'hydrohausmannite $(\text{Mn}^{++}, \text{Mn}^{+++})_{12-x}(\text{O}, \text{OH})_{16}$ et l'hydrohetaerolite $\text{Zn}_4 \text{Mn}_{6,67}^{++} \text{O}_{12}(\text{OH})_4$ dont les structures sont semblables à celles de la hausmannite Mn_3O_4 et de l'hetaerolite ZnMn_2O_4 , mais présentent des lacunes dans certaines positions de Mn (cf. Wadsley, 1954).

2° *Les résultats des essais thermiques* paraissent

apporter une confirmation valable de la formule « réelle » de la gaudefroyite (cf. *parag. 7 d, ci-après*).

3° *L'analyse à la microsonde électronique*, qui a porté sur des parties homogènes de cristaux de gaudefroyite, paraissant, au microscope, pauvres en polianite d'altération, a donné :

— une teneur en manganèse (26,1 % Mn) nettement inférieure à la teneur en manganèse total (28,0 % Mn) indiquée par l'analyse chimique et très proche de la valeur (26,0 % Mn) obtenue en recalculant cette analyse après élimination de tout le MnO_2 en excès sur MnO (*tab. 4, col. 3*) ;

— une teneur en calcium (36,5 % CaO) voisine aussi de celle (37,1 % CaO) de cette analyse recalculée (*tab. 4, col. 3*).

Ces résultats constituent donc, semble-t-il, un bon argument en faveur de la formule « réelle » de la gaudefroyite.

4° *Le calcul de la densité* à partir des dimensions de la maille élémentaire, donne, avec $Z = 2$: $d'_x = 3,53 \pm 0,05$ pour la formule théorique. $d_x = 3,44 \pm 0,05$ pour la composition « réelle » avec $x = 0,17$.

La densité mesurée de l'échantillon analysé est $3,50 \pm 0,02$, mais, corrigée pour tenir compte de la polianite d'altération (densité 5,0), elle devient : $d = 3,44$, identique à d_x calculée pour la composition « réelle ». Cependant, le fait que les marges d'erreurs possibles sont assez larges, enlève beaucoup de force à l'argument. On peut dire seulement que la probabilité d'exactitude de la formule se trouve renforcée et aussi, peut-être, que les variations obtenues dans les mesures de densité ($d = 3,35$ à $3,50$) traduisent une valeur de x variable d'un échantillon à l'autre.

5° *Le calcul de l'indice de réfraction* « moyen » par la loi de Gladstone et Dale, à partir de la composition chimique et de la densité (cf. *Larsen et Berman, 1934*) donne :

$n' = 1,89 \pm 0,05$ pour la composition « théorique » (*tab. 4, col. 2*) et $d_x = 3,53$.

$n = 1,87 \pm 0,05$ pour la composition « réelle » (*tab. 4, col. 1*) et $d = 3,44$.

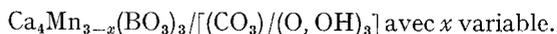
Ces valeurs sont en bon accord avec la moyenne des indices mesurés (cf. *parag. 5, ci-dessus*) :

$$n = (2n_o + n_e)/3 = 1,88 \pm 0,01.$$

Mais elles sont trop voisines pour permettre une distinction entre les deux formules « théorique » et « réelle ».

En résumé, les essais effectués jusqu'à présent loin d'infirmes semblent au contraire confirmer

que la composition de la gaufroyite peut s'exprimer par la formule :



Cependant, de nombreux essais comportant simultanément des analyses chimiques, des analyses ponctuelles à la microsonde, des mesures de densité et d'indices de réfraction, sur des échantillons soigneusement triés et repérés, seraient encore nécessaires pour préciser les valeurs possibles de x .

7. — CARACTÈRES PHYSICO-CHIMIQUES.

a) Analyses thermiques différentielles.

La courbe (fig. 3 a) jusqu'à 1200° comporte deux crochets endothermiques :

— le premier, assez large et arrondi, débute vers 950° et culmine vers 1020° ; il correspond à la décomposition de la gaufroyite ;

— le second, plus aigu, culmine vers 1150°.

Une deuxième, puis une troisième chauffe du même échantillon (fig. 3 b) ont encore fait apparaître deux crochets endothermiques, l'un, peu prononcé, vers 960°, l'autre vers 1020°. Le crochet à 1150° de la première chauffe ne réapparaît pas. Sa signification est inconnue et celle des deux autres crochets n'est pas claire : ils ne correspondent à aucun changement sensible du poids de l'échantillon. Cependant, le crochet à 860° indique peut-être, une réaction résiduelle, non achevée lors de la première chauffe, de réduction de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 ; tandis que le crochet à 1020° correspond peut-être à une transformation d'un borate de calcium (les courbes d'ATD de $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ montrent en effet un crochet semblable qui persiste lors d'une deuxième chauffe).

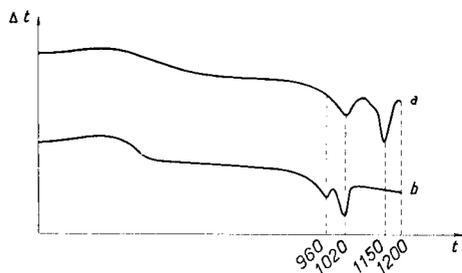


Fig. 3. — Courbes d'analyse thermique différentielle : a) de la gaufroyite ; b) deuxième et troisième chauffe de l'échantillon a.

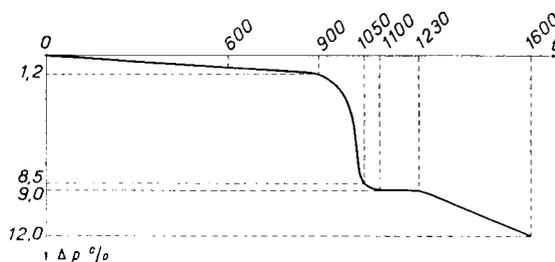


Fig. 4. — Courbe d'analyse thermopondérale de la gaufroyite (3).

b) Analyses thermopondérales.

1° La courbe (fig. 4), jusqu'à 1600° environ (1), sur 126 mg de gaufroyite prélevés sur l'échantillon trié pour l'analyse chimique définitive (tab. 4) indique :

- jusqu'à 900°, perte lente et régulière de..... 1,2 %
- entre 900° et 1000°, perte brutale de..... 7,3 %
- de 1050° à 1000°, perte se ralentissant de..... 0,5 %
- de 1000° à 1230° palier à poids constant..... —
- de 1230° à 1600°, perte continue, assez rapide de..... 3,0 %
- Perte totale jusqu'à 1600°..... 12,0 %

2° Une autre analyse thermopondérale, réalisée jusqu'à 1100° sur 1 g de gaufroyite, a donné une courbe semblable à la précédente avec perte brutale de 7,3 % vers 1000° et perte lente de 1,6 % de 20 à 900° (on retrouve, semble-t-il, une divergence semblable à celles constatées lors des dosages d'eau au tube Penfield).

c) Autres essais thermiques et vérification par diagrammes de Debye-Scherrer.

1° Un échantillon de gaufroyite a été maintenu pendant 4 jours à une température de 200°. Au bout de 24 heures, il avait perdu 0,43 % de son poids, puis celui-ci s'est maintenu constant. Le diagramme de poudre du minéral n'a pas varié.

2° Le produit récupéré après un essai Penfield à 850° ayant donné 2,6 % H_2O , a fourni un dia-

(1) Nous remercions bien vivement M. Cano de la Sté DAM à Lyon, qui a bien voulu réaliser cette analyse avec la balance Ugine-Eyraud, four 1600.

gramme de poudre identique à celui de la gaufroyite avant chauffage. Celle-ci reste donc stable à 850°, malgré un départ d'eau relativement important.

3° *Après chauffage à 1000°* la perte de poids constatée étant de 6,3 %, le diagramme de poudre est complexe et difficile à interpréter. Il semble comporter encore beaucoup de raies de la gaufroyite, plus quelques raies attribuables à de l'orthoborate de calcium $\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ (fiche ASTM, 3-1089) et peut-être aussi à $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (fiche ASTM, 6-0540). Quoiqu'il en soit, le diagramme de poudre comme la perte de poids montrent que la décomposition de la gaufroyite n'a pas été complète : c'est un stade transitoire de cette décomposition qui a été saisi.

4° *Après chauffage à 1100°* pour l'analyse thermopondérale (voir parag. 7 b, 2°, ci-dessus), le diagramme de poudre est très différent de celui de la gaufroyite non chauffée ou chauffée à 1000°. Il peut s'expliquer entièrement par une superposition des diagrammes de poudre de Mn_3O_4 (hausmannite) et de l'orthoborate de calcium $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ (fiche ASTM, n° 3-1089).

5° *Un chauffage pendant 2 h. à 1400°* a provoqué une fusion. Le diagramme de poudre du produit recristallisé par refroidissement est celui de la marokite CaMn_2O_4 (C. Gauderoy et al., 1963) avec quelques raies supplémentaires.

d) Interprétation des analyses et essais thermiques.

La gaufroyite reste stable jusqu'à une température un peu supérieure à 900° malgré une perte de poids variable de 1 à 3 % environ suivant les échantillons ; puis elle se décompose, comme le montrent la rupture de pente de la fig. 4 et le début du premier crochet endothermique de la fig. 3 a. La décomposition est très rapide vers 1000° et elle s'accompagne d'une perte de poids de 7 à 8 %. Le poids se stabilise ensuite entre 1100 et 1200° environ.

L'interprétation des pertes de poids est délicate, car plusieurs phénomènes se superposent (ce qui explique d'ailleurs, au moins en partie, les variations des pertes de poids observées dans les divers essais effectués avec des vitesses de chauffe différentes et des températures finales différentes).

1° *Départ d'eau.* — La teneur en eau absorbée est certainement très faible dans tous les échantillons : deux essais à 100° ont donné environ 0,2 % H_2O . Par chauffage prolongé à 200° le minéral ne perd certainement pas toute son eau ;

par contre, il semble bien qu'un chauffage prolongé à 850° provoque le départ de la totalité de l'eau, bien que le minéral ne soit pas décomposé.

2° *Départ de CO_2 .* — Il se produit très rapidement lors de la décomposition du minéral et correspond à la partie presque verticale de la courbe de la fig. 4. On peut estimer qu'il était achevé à 1050° ; la partie descendante de la courbe entre 1050° et 1100° traduisant alors simplement une perte d'oxygène due à l'achèvement de la transformation de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 .

3° *Départ d'oxygène.* — L'état d'oxydation du manganèse varie avec la température. On sait que le bioxyde MnO_2 se transforme en sesquioxyde Mn_2O_3 vers 600° ; puis en oxyde salin Mn_3O_4 vers 900° ; enfin, au-delà de 1200°, interviennent d'autres réductions conduisant progressivement au protoxyde MnO . S'il y a de la polianite d'altération (cf. parag. 5 c, ci-dessus), cette polianite subira toutes les transformations indiquées pour MnO_2 , en particulier la réduction en Mn_2O_3 vers 600°. Par contre, si tout le manganèse appartient effectivement au réseau de la gaufroyite, il n'y aura sans doute pas de réduction du manganèse avant la décomposition du minéral vers 1000°.

Le tableau 5 donne les pertes de poids jusqu'à 900° puis entre 900° et 1100° calculées à partir de l'analyse brute de la gaufroyite (tab. 4, col. 1) dans l'une et l'autre (col. 1 et 2) des deux alternatives sur la position du manganèse. La comparaison avec les pertes de poids observées (col. 3) est nettement en faveur de l'individualisation, sous forme de polianite, du MnO_2 en excès sur MnO dans l'analyse.

L'allure de la courbe d'analyse thermopondérale (fig. 4) donne une autre indication. La perte de poids jusqu'à 900° s'effectue d'une manière lente et régulière ; on n'observe qu'une très légère augmentation de pente entre 550 et 650° qui peut d'ailleurs correspondre à la réduction de la polianite d'altération en Mn_2O_3 . Les courbes d'analyse thermique différentielle, effectuées sur divers échantillons, ne montrent aucun crochet jusqu'à 900°. Le départ d'eau s'effectue donc très progressivement et ne s'accompagne d'aucune transformation dans les échantillons.

Conclusions. — En définitive, les divers essais thermiques jusqu'à 1100° paraissent apporter, malgré la complexité des phénomènes :

1° Un contrôle assez valable des teneurs en H_2O , O libérable et Mn total de l'analyse chimique (tab. 4, col. 1).

2° Un argument en faveur de l'hypothèse selon laquelle le MnO_2 , en excès sur MnO , serait

TABLEAU 5.

Perte de poids par chauffage de la gaudefroyite.

TEMPÉRATURE	NATURE DE LA PERTE	1	2	3
20° à 900° vers 600°	H ₂ O Réduction de la polianite	0,63 —	0,63 0,50	— —
Perte totale entre 20° et 900°.....		0,63	1,13	1,2
900° à 1 100°	Réduction de Mn ₂ O ₃ CO ₂	1,86 6,57	1,36 6,57	— —
Perte totale entre 900° et 1 100°.....		8,43	7,93	7,8

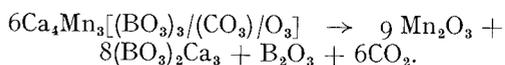
1. — Pertes de poids calculées de l'analyse brute (*tabl. 4, col. 1*) en supposant que tout le manganèse appartient au réseau de la gaudefroyite.

2. *Idem* : en supposant que MnO₂ en excès sur MnO est exprimé sous forme de polianite d'altération.

3. — Pertes de poids enregistrées par analyse thermopondérale (*fig. 4*).

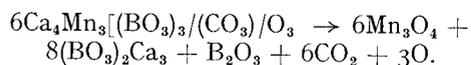
exprimé sous forme de polianite d'altération, hypothèse qui implique un déficit de Mn avec rétablissement de l'équilibre électrique par des OH (*cf. parag. 6 c, ci-dessus*).

La décomposition vers 1 000° de la gaudefroyite déjà déshydratée peut se schématiser par la formule :



Mais il y a réduction simultanée de Mn₂O₃ en Mn₃O₄, un peu plus lente que la décomposition de la gaudefroyite (ce qui permet de saisir partiellement la réaction précédente par des essais ne dépassant pas 1 000°) et vers 1 100° la réaction suivante paraît achevée.

On a :



Il est possible qu'il se forme un borate de manganèse plutôt que du B₂O₃ libre, mais nous n'en avons aucune preuve.

Au-dessus de 1 100° on ne dispose que de données très insuffisantes. On sait seulement qu'à 1 400° il y a fusion au moins partielle et formation d'un hypomanganite de calcium CaMn₂O₄ (marokite), ce qui implique une réaction entre le

borate de calcium et l'oxyde de manganèse. La perte de poids enregistrée par la thermobalance entre 1 230 et 1 600° est probablement due à un départ progressif d'un borate de calcium ; mais le crochet endothermique à 1 150° indique-t-il une transformation de l'orthoborate de calcium ? ou correspond-il à une autre des nombreuses réactions possibles dans ce mélange complexe résultant de la décomposition de la gaudefroyite ?

9. — CONDITIONS DE GISEMENT.

La gaudefroyite a été trouvée dans les halles du filon 2 du champ filonien de Tachgalt (coordonnées Lambert Sud-Maroc : 361,6-420,6), situé à 17 km au SSW de Ouarzazate. Ce champ filonien se rattache aux très nombreux filons manganésifères de l'Anti-Atlas, qui apparaissent dans les complexes volcaniques du Précambrien III (Infracambrien inférieur) (Bouladon et Jouravsky, 1952).

Le filon 2 est encaissé dans des ignimbrites et des rhyolites. Il a une direction NNE et un pendage de 80° W. Sa puissance varie de 1 à 2,5 m. Il a été reconnu sur 200 m de longueur et 30 m de profondeur. Une caractéristique du remplissage filonien est sa structure zonée, avec oligiste à une éponte, dolomie hématisée et un peu de

quartz à l'autre. Une formation manganésifère comportant : hausmannite, braunite, cryptomélane et polianite dans une gangue de dolomie et barytine, occupe la partie médiane et apparaît parfois en grandes poches, au sein de la masse ferrifère qui, localement, envahit toute la caisse filonienne. Une veine de calcite, de 20 cm de puissance, s'individualise aussi parfois au cœur de la masse de dolomie hématisée.

Les travaux miniers sur le filon 2 sont actuellement remblayés et il n'a malheureusement pas été possible de retrouver de la gaufroyite en place.

Cependant la composition minéralogique des échantillons contenant de la gaufroyite laisse à penser qu'elle fait partie d'une formation particulière, constituant un « accident » dans la minéralisation du filon 2.

En effet, la gaufroyite se trouve dans une gangue de calcite blanche non manganésifère, grossièrement cristallisée, localement colorée en brun violacé, et de barytine légèrement verdâtre avec très peu de quartz et parfois de brucite, alors que la gangue normale du filon 2 est essentiellement constituée de dolomie. En outre, à côté de la gaufroyite a été trouvé un autre nouveau minéral de manganèse, la marokite CaMn_2O_4 récemment décrite (Gaufroy, Jouravsky et Permingeat, 1963). Cette paragenèse manganésifère spéciale est complétée par : de la braunite localement abondante, de la hausmannite fréquente en petits grains, de la crednérine irrégulièrement répartie, parfois de la polianite en remplissage de fissures d'altération et cinq autres minéraux très peu abondants que nous n'avons pas encore définitivement identifiés, mais dont nous poursuivons l'étude.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉTIQUES

La présence de bore, même localisée, dans un filon manganésifère doit être signalée du point de vue métallogénique.

D. F. Hewett, M. Fleischer et N. Conklin (1960, 1963) ont écrit dans les conclusions de leur étude sur les gîtes d'oxydes de manganèse des États-Unis, basée sur de très nombreuses analyses chimiques et spectrographiques : « Le bore n'a été décelé dans aucun des échantillons d'oxydes supergènes, et un seul échantillon d'oxydes hypogènes filoniens montre une teneur atteignant 0,03 % B. De faibles teneurs apparaissent dans environ 35 % des oxydes de Mn déposés par des sources thermales, dans 4 sur 9

des oxydes des dépôts stratiformes et dans tous les oxydes de Mn des nodules de mers profondes... Le bore est constamment présent (jusqu'à 4,7 g/t) dans les eaux thermales contenant du manganèse (jusqu'à 3,4 g/t) ou déposant des oxydes de manganèse. »

B. Wassertein (1943) a montré que la braunite présente généralement un teneur non négligeable en bore : il a trouvé des teneurs allant de 0,3 à un peu plus de 1 % B_2O_3 , et il a conclu que « la braunite, et seulement la braunite, est un porteur de bore en quantité dosable chimiquement parmi les minéraux des minerais de manganèse ». Il explique ce fait par un remplacement de Si par B dans le réseau de la braunite.

D'une façon générale, les borates de manganèse, à l'exclusion des silico-borates, paraissent très rares. On connaît la sussexite $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{HBO}_3$, de Franklin (New-Jersey) et de la Chicagon Mine (Iron County, Michigan) ; dans ce dernier gisement, elle est associée à de la seamanite $\text{Mn}_3[(\text{PO}_4/\text{BO}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, qui n'a pas été trouvée ailleurs. La pinakiolite et l'orthopinakiolite $(\text{Mg}, \text{Mn})_2\text{Mn}[(\text{O}_2/\text{BO}_3)]$ n'ont été signalées qu'à Langban (Suède). Enfin, très récemment, T. Watanabe, T. Matsumoto et J. Ito (1963) ont décrit la jimboite $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$, isomorphe de la kotoïte $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$, qui se présente dans des couches de carbonates de manganèse ayant subi un métamorphisme de contact granitique, à la mine de Kaso (Tochigi Prefecture, Japon). Les borates de manganèse contiennent généralement du magnésium et il existe des séries isomorphes (Mn, Mg) .

Jusqu'à présent, il n'avait été signalé qu'un seul borate naturel de manganèse et calcium, la roweite $\text{CaMn}(\text{HBO}_3)_2$ et il n'en existe qu'un seul échantillon trouvé à Franklin (New Jersey).

Tous ces faits font apparaître comme exceptionnelle la paragenèse à gaufroyite et marokite du filon 2 de Tachgagalt. Les conditions qui ont permis sa formation ne se trouvent sans doute que très rarement réunies.

La remarquable stabilité thermique de la gaufroyite, et surtout de la marokite, suggère des conditions hydrothermales d'assez haute température mais basse pression (la synthèse de la marokite a été effectuée à la pression ordinaire), comme pour tout dépôt volcanique.

En outre, dans la région de Tachgagalt, on ne connaît aucun granite susceptible d'avoir affecté les filons manganésifères par un métamorphisme de contact, avec ou même sans apport de bore. Par contre, peut-être, peut-on faire un rapprochement avec la szaibelyite trouvée dans les serpentines d'Aghbar (région de Bou Azzer), elles

aussi en contact avec les formations volcaniques du Précambrien III de l'Anti-Atlas. On est ainsi amené à rechercher l'origine du bore dans le volcanisme, de nature acide, qui a donné naissance aux roches encaissantes : rhyolites, ignimbrites, etc. La formation des filons manganésifères serait alors contemporaine du volcanisme du Précambrien III. Cette conséquence, qui s'oppose à l'hypothèse d'un remplissage « per descensum », postérieur à l'activité volcanique, concorde avec les conclusions de J. Bouladon et G. Jouravsky (1952, 1955).

Une deuxième conséquence serait l'existence possible de concentrations de bore issues du volcanisme du Précambrien III, très largement développé dans tout le Sud-Marocain. En dehors de Bou Azzer et de Tachgagalt, le bore n'a jamais été signalé dans cette région, ni d'ailleurs dans tout le bouclier Saharien. Cependant, il n'est pas impossible que les remaniements, qui se sont produits depuis le Précambrien, aient aussi provoqué des concentrations secondaires de borates.

IO. — RAPPORTS AVEC LES AUTRES ESPÈCES MINÉRALES ET LES PRODUITS SYNTHÉTIQUES.

Tant par son diagramme de poudre que par sa composition chimique la gaudefroyite se distingue nettement de toutes les espèces minérales et de tous les composés synthétiques dont nous avons trouvé des descriptions dans la littérature.

Tout au plus peut-on noter une certaine ressemblance entre le diagramme de poudre de la gaudefroyite et ceux du groupe de la hausmannite (en particulier celui de l'hydrohausmannite) dont la maille quadratique est d'ailleurs assez voisine d'une maille pseudo-quadratique du réseau de la gaudefroyite. Mais ce diagramme est très différent de ceux du groupe des fluoborates hexagonaux (nocérine-fluoborite).

Nous n'avons trouvé aucune référence à des boro-carbonates synthétiques et aucun n'a encore été signalé dans la nature. Le minéral dont la composition se rapproche le plus de celle de la gau-

defroyite est sans doute la roweite $\text{CaMn}(\text{HBO}_3)_2$, le seul borate de Ca et Mn connu (*cf. parag. 9, ci-dessus*). La gaudefroyite paraît donc être le premier boro-carbonate jusqu'à présent signalé.

II. — CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS-TYPES.

Les échantillons types ayant servi à la présente description de la gaudefroyite sont conservés en partie à la collection de minéralogie de la *Division de la Géologie du Maroc à Rabat*, et en partie à la collection de minéralogie de l'*Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*. Le gisement-type (filon 2 de Tachgagalt) a déjà fourni une quantité appréciable (une dizaine de kilogs au moins) de gaudefroyite.

REMERCIEMENTS.

L'étude de la gaudefroyite a été réalisée en même temps que celle de la marokite grâce à une étroite collaboration entre la Direction des Mines et de la Géologie du Maroc, dirigée par M. Chefchaoui, et le Bureau de Recherches Géologiques et Minières. Nombreux sont ceux qui, de part et d'autre, ont aidé à définir les propriétés du minéral ; à tous nous adressons nos bien vifs remerciements et en particulier :

— à M. P. Gallo, le mineur qui, le premier, a su distinguer l'originalité des caractères du minéral ;

— à M^{mes} M. Fleury et F. M'Handi, M^{lle} A. Lepoint, MM. J. Agard, C. Gaudefroy, A. Kosakévitch, G. Le Roy, A. Maati, L. Ortelli, A. Simeray et N. Tchrentchi de la Division de la Géologie du Maroc dirigée par M. M. Diouri ;

— à M^{me} Y. Laurent, MM. C. Bahezre, J. Bouladon, P. Cadiou, R. Caye, R. Giraud, C. Guillemain, J. Goñi, C. Levy, N. Mazars, J. Moatti, P. Picot et R. Pierrot du B. R. G. M.

Nous ne saurions oublier l'aide précieuse que nous ont apportée les conseils et les renseignements du D^r M. Fleischer, du D^r W. T. Schaller et de Miss W. E. Mrose de l'U. S. Geological Survey, du Prof. T. Watanabe de l'Université de Tokyo, du Prof. M. Fornaseri de l'Université de Rome, de M^{lle} S. Caillère, du Muséum National d'Histoire Naturelle, de M. J. Protas, du Laboratoire de Cristallographie du C. N. R. S. à Bellevue et du Prof. F. Leutwein du Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy.

BIBLIOGRAPHIE

A. S. T. M. (1962). — *X-ray powder data file*.

BOULADON, J. et JOURAVSKY, G. (1952). — *Notes Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 87.

BOULADON, J. et JOURAVSKY, G. (1955). — *Notes Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 127.

DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY (1951). — 2, 7^e éd.

GAUDEFROY, C., JOURAVSKY, G. et PERMINGEAT, F. (1963). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 359-67.

GMELIN'S Handbuch der Anorganischen Chemie (1956-57).

GUILLEMIN, C., PERMINGEAT, F. et PIERROT, R. (1949-63). — *Revue des espèces minér.*

- rales nouvelles, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*
- HEWET, D. F. et FLEISCHER, M. (1960). — *Econ. Geol.*, U. S. A., 55, 1-55.
- HEWET, D. F., FLEISCHER, M. et CONKLIN, M. (1963). — *Econ. Geol.*, U. S. A., 58, 1-51.
- HEY, M. H. (1955). — *Chemical index of minerals*, 2^e ed.
- LARSEN, E. S. et BERMAN, H. (1934). — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, n° 848.
- MIKHEEV, V. I. (1957). — *La détermination des minéraux aux rayons X*.
- PASCAL, P. (1960 et 61). — *Nouveau traité de chimie minérale*, 16 et 6.
- SÉGUY, E. (1936). — *Code universel des couleurs*.
- STRUNZ, H. (1957). — *Mineralogische Tabellen*, 3^e éd.
- TENNYSON, Ch. (1963). — *Fortschr. Mineral., Dtsch.*, 41, 1, 64-91.
- WADSLEY, A. D. (1954). — *Amer. Mineral.*, 40, 349-53.
- WASSERSTEIN, B. (1943). — *Econ. Geol.*, U. S. A., 38, 389-98.
- WATANABE, T., MATSUMOTO, T. et ITO, J. (1963). — *Proc. Jap. Acad.*, 39, n° 3, 170-5.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1964). LXXXVII, 229-235.

Croissance cristalline et répartition des oligo-éléments dans une pyrite triglyphe

PAR G. MACHAIRAS,

École Nationale Supérieure des Mines de Paris,
Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Paris

Résumé. — L'étude d'un cristal de pyrite de type triglyphe a montré que la forme cubique était construite par une répétition d'un très grand nombre des formes hémédriques. Les oligo-éléments Pb-Co-Ag-Cu se trouvent concentrés plutôt à la périphérie que vers le centre du cristal.

Nous avons étudié un cristal de pyrite de forme cubique et de 6,5 cm d'arête, provenant de la mine Cassandra (Grèce). Ce cristal de pyrite a été coupé par des plans passant par sa partie centrale et il a été possible d'observer la croissance du cristal du centre vers la périphérie.

A) LA CROISSANCE DU CRISTAL.

Comme on le sait, la pyrite cubique présente souvent des stries indiquant l'hémédrie caractérisée par 3^2 , 4^3 , C, 3π .

Les stries sont les intersections des faces p et des pyritoèdres $1/2 b^2$.

Les pyritoèdres $1/2 b^2$ font avec les faces p un angle $\delta = 26^\circ 33' 54''$ tandis que l'angle entre les plans $1/2 b^2$ est $\delta = 53^\circ 7' 48''$. Nos mesures ont donné des angles très voisins de ces angles théoriques à 1° près.

a) La partie centrale du cristal.

La partie centrale du cristal montre que sur chaque face p les intersections des 8 plans $1/2 b^2$

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1964.

ont provoqué des stries principales et aussi des stries complémentaires dessinant ensemble de nombreuses petites formes hémédriques (fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6).

Ces formes hémédriques se présentent en groupes répétés parallèles entre eux ; elles suivent la direction des stries principales de la face p . Le développement des formes hémédriques s'est effectué suivant les trois modalités ci-dessous.

1) Développement répété autour des centres.

Autour de chaque centre s'est constituée une première forme hémédrique, suivie ensuite par quelques autres de dimension plus grande (fig. 1).

Ailleurs les intersections des pyritoèdres et des faces p ne sont pas rectilignes, mais irrégulières et courbes (fig. 2). Cette anomalie indique que