

## Pétrologie du gisement latéritique manganésifère d'Azul (Brésil)

A. Beauvais<sup>1</sup>, A. Melfi<sup>2</sup>, D. Nahon<sup>3</sup> et J. J. Trescases<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Pétrologie de la Surface, U.A. au CNRS 721, Université de Poitiers, France

<sup>2</sup> Instituto de Astronomia e Geofísica, Universidade de São-Paulo, Brésil

<sup>3</sup> Laboratoire de Géologie dynamique et de Pétrologie de la Surface, U.A. au CNRS 132, Université d'Aix - Marseille III, Centre S<sup>t</sup> Jérôme, 13397 Marseille Cédex 13, France

**Abstract.** At Azul (state of Para, Brazil) the lateritic weathering of organic shales with rhodochrosite and phyllosilicates (mainly muscovite) has led to one of the largest manganese deposits of Brazil (45 Mt of reserves with 42.65% Mn).

The oxidation of the rhodochrosite-rich levels produces ore that typically breaks into plates preserving the original bedding of the rock. This oxidation corresponds to a sequence of transformation (rhodochrosite → cryptomelane → nsutite → pyrolusite) by pseudomorphic replacement of the initial textures. At the top of this platy ore layer the late weathering of the micas releases potassium, and the nsutite and pyrolusite plasmas undergo a true retromorphic evolution toward cryptomelane, which is subsequently epigenized by lithiophorite.

The geochemical balance computation at each stage and the modeling of this evolution show that acid and reducing conditions of the superficial layer favor the recycling of the Mn to the bottom of the profiles. Cryptomelane and lithiophorite constitute the more stable forms of manganese in the superficial layers of the lateritic profiles.

Le gisement manganésifère d'Azul se situe à proximité du grand gisement de fer de Carajas (Etat du Para, Brésil), 500 km environ au Sud de Bélem. Associé à l'altération latéritique de roches sédimentaires ampélitiques attribuées au Précambrien inférieur, le minerai de manganèse de ce gisement constitue des réserves de l'ordre de 45 000 000 tonnes avec une teneur moyenne de 42,65% de Mn (Bernardelli et Beisiegel, 1978). Le gisement est allongé d'Est en Ouest sur environ 5 km et sa largeur ne dépasse pas 500 m.

Le but de l'étude présentée ici est d'établir une diagnose pétrologique des principales caractéristiques de ce gisement.

### Cadre géographique et géologique

Le gisement manganésifère d'Azul occupe le centre d'un bassin situé à une altitude moyenne de 550 m, cerné par un ensemble de collines à sommet tabulaire allongées dans une direction est-ouest.

Le cadre géologique est constitué par la séquence stratigraphique normale suivante (Beisiegel et al. 1973; Valarelli et al. 1978).

— Le complexe Xingu d'âge archéen constituant le socle de la plate-forme amazonienne est représenté par un ensemble de roches polymétamorphiques (migmatites, gneiss, amphibolites).

— La séquence volcano-sédimentaire, de type «greenstone belt», dénommée Salobo ou Buritirama, surmonte en discordance le complexe Xingu. Des gisements de cuivre et de manganèse sont associés à cette séquence.

— Les trois unités du groupe Grao Para constituent les dernières formations attribuées à l'Archéen (Schobbenhaus et al. 1984). Elles comprennent une unité intermédiaire d'itabirites encadrée par deux séquences volcano-sédimentaires, l'une inférieure, l'autre supérieure.

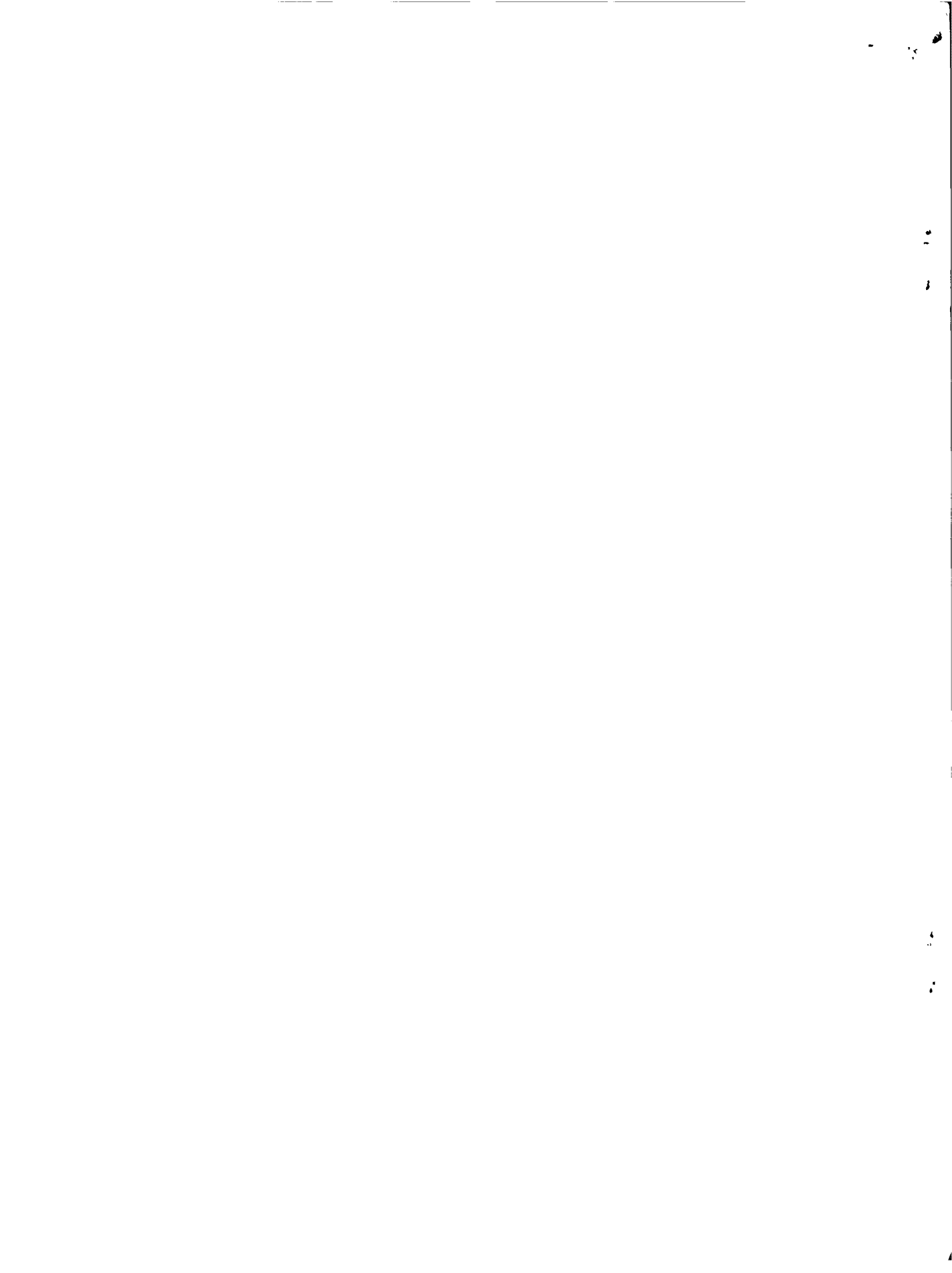
— La formation Rio Fresco, avec un âge minimal de -1 800 à -1 900 M.A. qui la situe dans la partie sommitale du Précambrien inférieur, occupe dans cette région le coeur d'un synclinal dessiné par les unités du groupe Grao Para. Cette formation puissante de 1 500 m est constituée de roches sédimentaires non métamorphisées: conglomérats à la base, puis arénites et siltstones avec des niveaux carbonés, pyriteux et carbonatés-manganésifères (ampélites) dans la partie supérieure. Ces derniers niveaux constituent le protore du gisement d'Azul.

— Un batholite granitique, le granite de la Serra de Carajas, daté de  $1\ 828 \pm 52$  M.A., est intrusif dans le groupe du Grao Para et dans les sédiments de la formation Rio Fresco, dans lesquels il a développé une auréole de métamorphisme de contact.

### Les formations manganésifères et le minerai

Il est possible de distinguer de bas en haut des coupes étudiées (coupes naturelles, puits d'hommes, sondages) quatre ensembles d'horizons majeurs (Fig. 1): l'ensemble d'horizons roche-mère ou protores manganésifères (1); l'ensemble d'horizons minerais manganésifères à plaquettes (2); l'ensemble d'horizons de transition bréchiques (3); l'ensemble d'horizons manganésifères pisolitiques (4). Seuls seront étudiés ici le protore manganésifère (1) et l'ensemble d'horizons minerai manganésifère à plaquettes (2) lié à l'oxydation in situ du protore et constituant l'essentiel des réserves du minerai d'Azul.





## 1. L'ensemble d'horizons roche-mère ou protores manganésifères (1)

Les protores manganésifères n'ont pu être reconnus que grâce au sondage A<sub>1</sub>F<sub>5</sub> réalisé par la Compagnie Vale du Rio Doce (CVRD). Ce sondage traverse en effet un compartiment tectonique dans lequel les unités sédimentaires, décalées vers le bas, se retrouvent sous le front d'altération (Fig. 1). On y décrit de bas en haut:

- (i) une unité manganésifère inférieure d'environ 30 m d'épaisseur (teneur en Mn de 26%);
- (ii) une unité intermédiaire de siltstones d'environ 50 m d'épaisseur (teneur en Mn de 4%);
- (iii) une unité manganésifère supérieure d'environ 40 m d'épaisseur (teneur en Mn de 14%).

L'ensemble, affecté localement par des plis peu serrés, est généralement incliné vers le Sud avec un pendage de 30°.

### a) Etude macroscopique des unités manganésifères

Elles sont toutes les deux représentées par une ampélite gris-noir finement stratifiée, plus ou moins carbonatée silteuse. L'unité manganésifère inférieure est la plus carbonatée, tandis que l'unité supérieure est plus silteuse. Toutes les deux contiennent de la matière carbonneuse et des pyrites millimétriques disséminées.

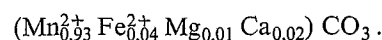
### b) Etude pétrologique et géochimique des unités manganésifères

Les unités manganésifères sont essentiellement constituées de rhodochrosite (30 à 65%), de quartz (15 à 30%), de phyllosilicates (15 à 25%), de feldspaths (0 à 10%), de pyrite (~ 5%) et de matière carbonneuse.

$\alpha$  – La rhodochrosite. La rhodochrosite existe sous forme de cristaux micritiques (taille variant de 2 à 10  $\mu$ ) et de

cristaux sparitiques (~ 50  $\mu$ ). Les premiers sont les plus fréquents et s'agencent en une structure micronodulaire en «œufs de poissons» comparable à celle qui a été décrite à Moanda au Gabon (Perseil et Bouladon 1971; Nahon et al. 1983). Les seconds tapissent ou remplissent les craquelures et fissures qui recoupent la roche à l'emporte-pièce.

Les différences sont minimes d'une forme à une autre, et entre les deux unités. La diffraction de rayons X n'a pas permis de différencier cristallographiquement les micrites des sparites. Les principales raies observées pour la rhodochrosite sont les suivantes: 3,660 Å; 2,840 Å; 2,386 Å; 2,169 Å; 1,998 Å; 1,825 Å; 1,760 Å; 1,538 Å. De même, les analyses chimiques réalisées à la microsonde électronique<sup>1</sup> (CAMEBAX, BRGM-CNRS d'Orléans) sur chacune des formes de rhodochrosite et pour chaque unité manganésifère inférieure et supérieure conduisent à calculer des formules structurales très proches les unes des autres, du type:



$\beta$  – Le quartz. Le quartz existe sous forme de grains détritiques de la taille des silts (20 à 50  $\mu$ ) mais peut aussi se présenter en mosaïque de gros cristaux automorphes (100 à 200  $\mu$ ) qui dans ce dernier cas s'associent à la rhodochrosite sparitique dans le remplissage des fissures.

$\gamma$  – Les phyllosilicates. Les phyllosilicates se présentent en grains dont la taille varie de 10 à 30  $\mu$ . Analysés par microscopie optique, diffraction de rayons X sur microprélèvement et par microsonde électronique, ces phyllosilicates sont des muscovites (phengites) et des chlorites. Ces minéraux, et notamment les muscovites (phengites) peuvent être altérés en kaolinite. Tous les stades existent entre

1 Non fournies ici pour ne pas alourdir le texte, toutes les données d'analyse chimique pourront être communiquées sur demande faite aux auteurs

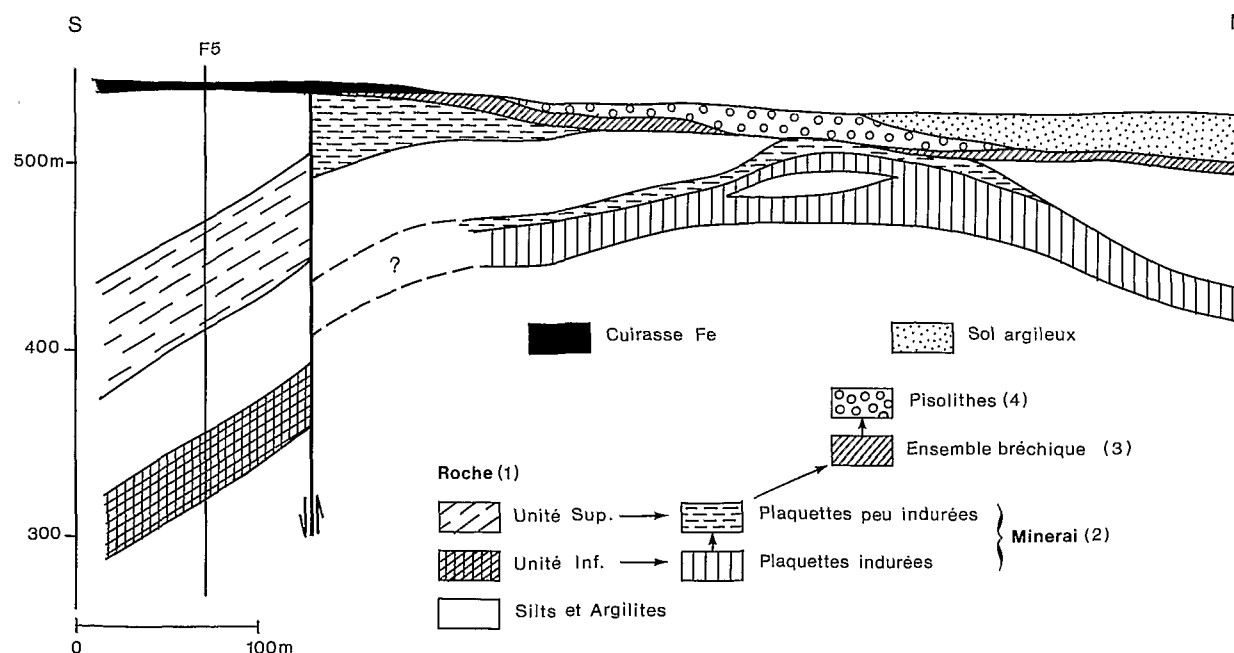
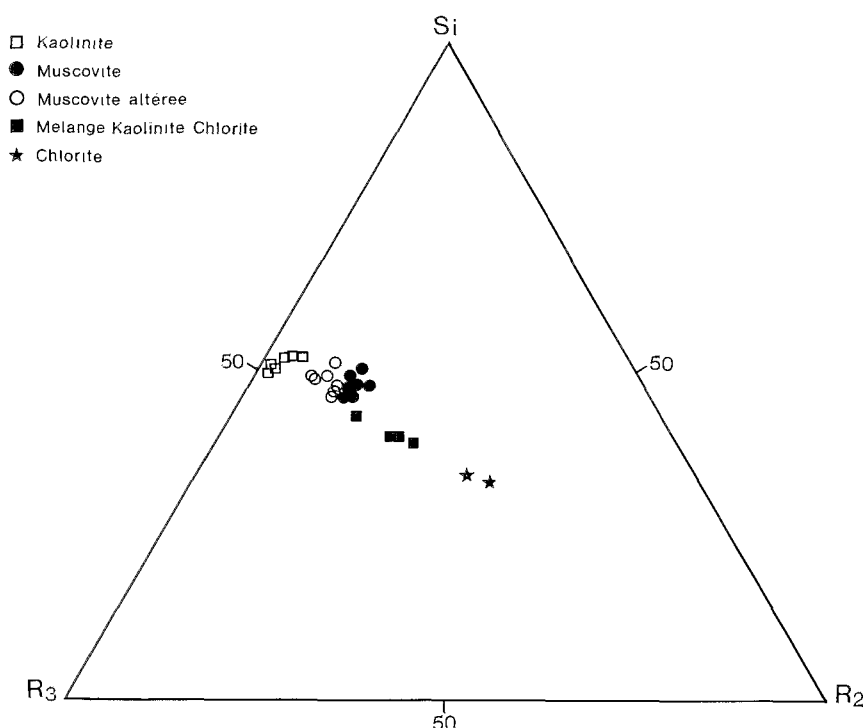


Fig. 1. Coupe synthétique transversale du gisement d'Azul (d'après Bernardelli et Beisiegel, 1978, modifié)



**Fig. 2.** Représentation chimiographique des phyllosilicates de l'unité manganésifère inférieure du protore du gisement d'Azul

$R_2 = \text{Fe}^{++}, \text{Mg}, \text{Mn}^{++}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K}$   
 $R_3 = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}$

des muscovites saines, des muscovites exfoliées et dont les teintes de polarisation sont du gris du 1er ordre et des muscovites entièrement kaolinisées. En ce qui concerne les chlorites, l'analyse microchimique révèle qu'elles peuvent être parfois proches d'un interstratifié chlorite-kaolinite. Les analyses chimiques de tous ces minéraux sont reportées dans le triangle Si-R<sub>2</sub>-R<sub>3</sub> (Fig. 2) où la tendance évolutive vers le pôle kaolinique est nette.

On note en outre, dans l'unité inférieure des veines de kaolinite en vermicules remplissant de petites fissures partiellement ou totalement altérés en petites vermicules de kaolinite.

*δ - Les feldspaths.* Les feldspaths sont présents dans l'unité supérieure sous forme de grains détritiques de la taille des silts. L'analyse minéralogique et microchimique montre qu'il s'agit de microcline. Beaucoup d'entre eux sont partiellement ou totalement altérés en petites vermicules de kaolinite.

*ε - Les sulfures.* Les sulfures sont représentés par des pyrites dominantes avec un peu de covellite. Il s'agit dans tous les cas de cristaux automorphes le plus souvent associés à la rhodochrosite sparitique des fissures, mais parfois disséminés dans le sédiment.

#### c) Les protores manganésifères du gisement d'Azul

Les protores manganésifères du gisement d'Azul sont donc constitués par les deux niveaux à rhodochrosite décrits à la partie supérieure de la formation Rio Fresco. Il s'agit de roches sédimentaires composées de minéraux détritiques: micas, feldspaths, quartz, baignant dans une matrice carbonatée riche en matière organique. La rhodochrosite en «œufs de poisson» peut s'agencer en grappes allongées dans des directions qui recoupent la stratification. Bien plus, on remarque que localement cette rhodochrosite recoupe et remplace (épigénie) les micas détri-

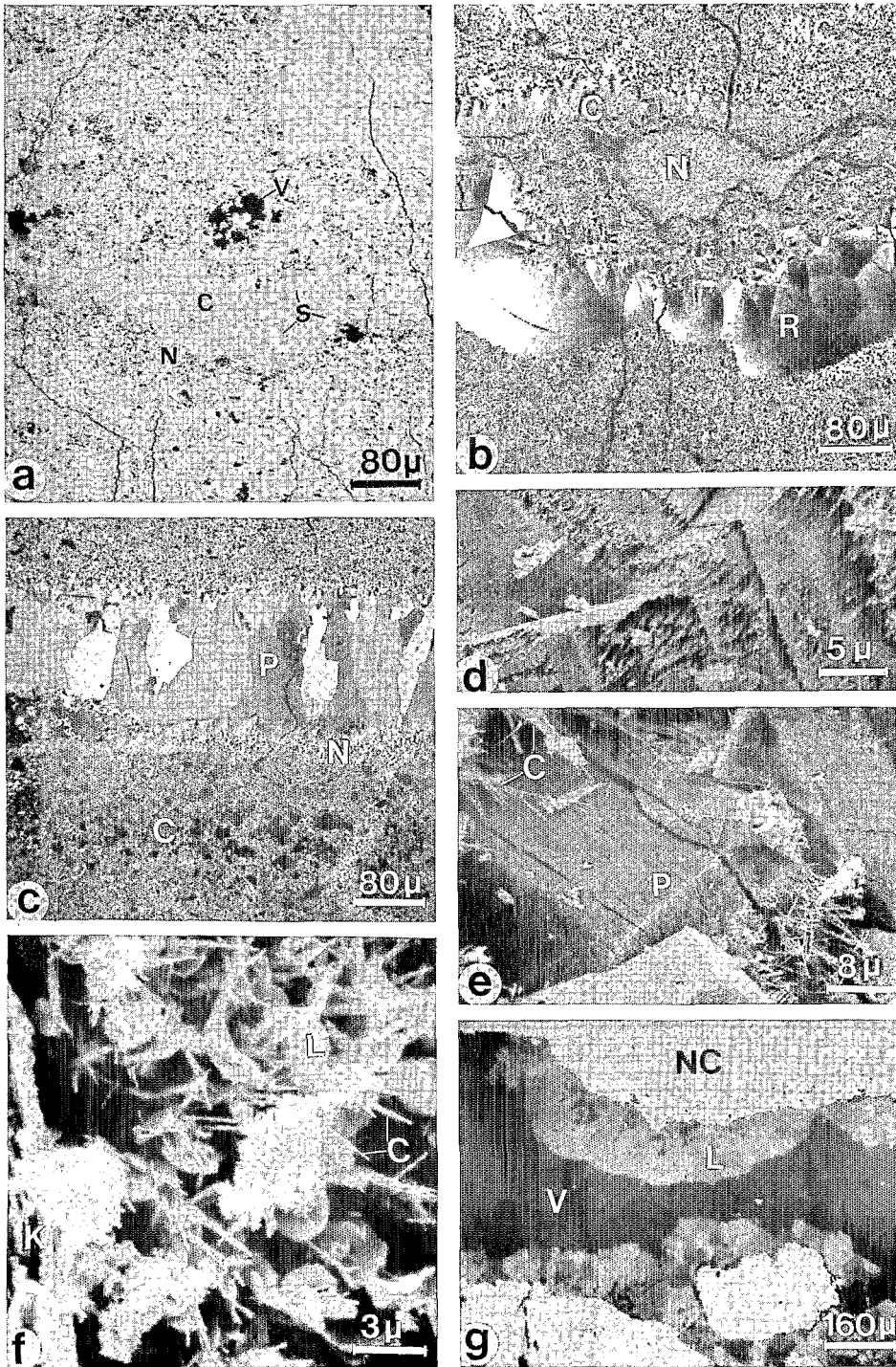
tiques. Enfin, ces derniers peuvent s'altérer en beaux accordéons de kaolinite sans que la rhodochrosite ne soit évacuée du milieu. Il est clair qu'une altération kaolinisante des micas respectant les carbonates, ne peut être le fait d'une altération supergène latéritique (Milot, 1964). On peut donc logiquement envisager qu'il s'agit là d'une évolution du sédiment lors de la diagenèse mimant une altération hydrothermale. Une telle diagenèse a déjà été envisagée par Valarelli et al. (1978). La diagenèse peut être induite soit lors de l'enfouissement, soit lors de la montée du batholite intrusif de la Serra do Carajas. L'altération kaolinisante a été estimée, dans le cas des altérations hydrothermales (Parneix et Meunier 1982; Beaufort et Meunier 1983), à des températures de l'ordre de 100 à 150 °C. Ces transformations minérales diagenétiques s'accompagnent de la mise en place de sulfures, de quartz néoformé et de rhodochrosite sparitique.

## 2. L'ensemble d'horizons minerais manganésifères à plaquettes (2)

D'après les travaux de Valarelli et al. (1978) et Bernardelli et Beisiegel (1978), les ensembles d'horizons minerais manganésifères à plaquettes (2) seraient les équivalents oxydés des deux unités manganésifères de la roche-mère. Pour ces auteurs, l'«horizon minerais granuleux à plaquettes manganésifères» résulte de l'altération latéritique de la rhodochrosite de l'unité manganésifère inférieure et l'«horizon minerais pélitique à plaquettes manganésifères» est pour l'essentiel issu de l'altération des minéraux constituant l'unité supérieure (Fig. 1).

### a) L'horizon minerais granuleux à plaquettes manganésifères (2a)

Cet horizon a été reconnu dans le puits A<sub>1</sub>P-170 où sa puissance est supérieure à 18 m.



### Planche 1

**a** Remplacement pseudomorphique de la cryptomélane (C) par la nsutite (N). On note la structure micronodulaire en «œufs de poissons» (S) héritée des rhodochrosites de la roche mère; V=vide. Observation en lumière réfléchie naturelle

**b** Recrystallisations de cryptomélane (C), nsutite (N) et ramsdellite (R) au sein des plasmas préexistants à nsutite cryptomélane (NC). Observation en lumière réfléchie entre nicols croisés

**c** Domaine à pyrolusite (P) en beaux cristaux palissadiques se développant au sein des plasmas manganésifères préexistants à nsutite (N) et cryptomélane (C). Observation en lumière réfléchie entre nicols croisés

**d** Détail des états de surface des cristaux de pyrolusite. Dissolution en «peignes». Observation au MEB

**e** «Rétromorphose» des pyrolusites (P) en cryptomélane (C) à la faveur des joints de grains et craquelures. Observation au MEB

**f** Transformation pseudomorphique des cryptomélanes (C) par la lithiophorite (L) K-«fantôme de kaolinite». Observation au MEB

**g** Remplissage des fissures secondaires par de la lithiophorite géodique (L) en bordure des vides (V), affectant les plasmas manganésifères à nsutite cryptomélane (NC). Observation en lumière réfléchie naturelle

*α - Etude macroscopique.* Dans la moitié inférieure de l'horizon, la roche présente une teinte dominante noire. Cette roche se débite en plaquettes indurées dont la taille est comprise entre 10 et 20 cm, pour une épaisseur de 1 à 5 cm. Cette structure en plaquettes rappelle la structure sédimentaire du protore. Ce minerai peut se présenter sous trois faciès: granuleux, placoïdal ou massif.

Dans le faciès granuleux, le réseau de vides entre les plaquettes est très développé; les parois de ces vides sont tapissées d'excroissances stalactiformes. Le développe-

ment du réseau de vides peut être tel que la roche devient très friable et nourrit un sable noir manganésifère.

Dans le faciès placoïdal, les plaquettes constituent l'essentiel du minerai, l'importance des vides diminuant par rapport au faciès précédent.

Dans le faciès massif, le minerai se présente en blocs centimétriques très indurés, gris-métallique à la cassure.

Ces différents faciès alternent verticalement, mais aussi latéralement, et le passage de l'un à l'autre est toujours progressif.

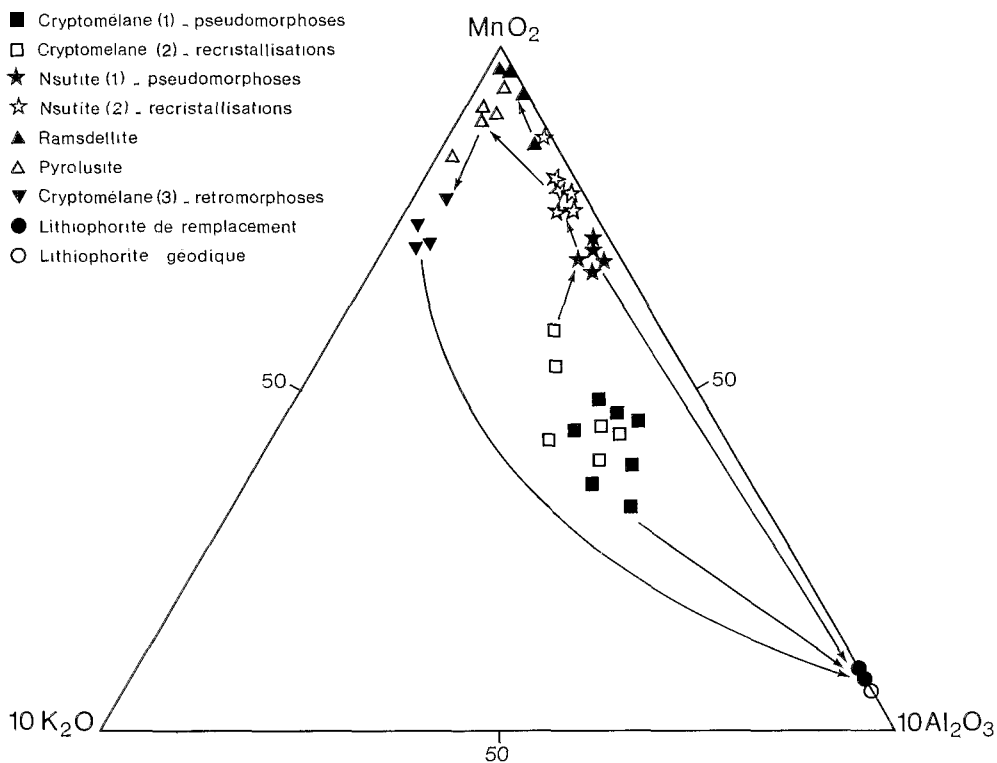


Fig. 3. Représentation chemiographique des phases manganésifères oxydées du gisement d'Azul

Dans la moitié supérieure de l'horizon, la teinte dominante est rougeâtre, la taille des plaquettes diminue progressivement (5 à 10 cm pour une épaisseur de 1 à 5 mm). Ces plaquettes sont emballées dans une matrice sablo-argileuse qui tapisse ou remplit plus ou moins totalement les nombreux vides (laminaires, alvéolaires, tubulaires et fissuraux) affectant les plaquettes (Valarelli et al. 1978; Bernardelli et Beisiegel 1978).

*β - Etude pétrologique et géochimique.* A la base des profils étudiés, le premier oxyde de manganèse qui apparaît est la cryptomélane. Elle se présente sous forme d'un plasma cryptocristallin au sein duquel nous avons pu reconnaître les structures micronodulaires originelles en «œufs de poissons» (planche 1, a), ainsi que des fantômes de structures de micas et kaolinites préexistantes. Cette altération de la rhodochrosite en cryptomélane s'accompagne de la dissolution complète des grains de quartz, alors que quelques reliques de micas subsistent encore. Le plasma à cryptomélane, analysé par diffraction de rayons X, présente les raies principales à 6,90 Å; 4,90 Å; 2,39 Å et 2,14 Å. Sa composition chimique comme celle de toutes les phases manganésifères oxydées du gisement d'Azul (unité inférieure) est reportée sur un triangle  $MnO_2 - 10Al_2O_3 - 10K_2O$  (Fig. 3).

— Rapidement, le plasma manganésifère à cryptomélane se transforme en un nouveau plasma essentiellement constitué de nsutite. Cette transformation s'effectue toujours avec conservation des structures originelles. De plus, il est fréquent d'observer des reliques de plasmas à cryptomélane au sein du plasma à nsutite. Il s'agit donc là d'une véritable pseudomorphose de la cryptomélane par la nsutite (3,966 Å; 2,590 Å; 2,428 Å; 2,138 Å; 1,639 Å et 1,610 Å).

— Plasma à cryptomélanes reliques et plasmas à nsutite subissent en bordure des vides majeurs (lamine, alvéoles, fissures ...) des recristallisations en cryptomélane, nsutite et ramsdellite qui effacent les structures en «œufs de poissons» jusque là héritées de la roche originelle. Bien plus, des reliques de plasma de pseudomorphose à cryptomélane et nsutite subsistent au sein du plasma de recristallisation à cryptomélane-nsutite-ramsdellite et les limites des îlots résiduels sont irrégulières en golfes et saillants (planche 1, b). Lorsque l'on compare les analyses chimiques moyennes de ces différents produits de recristallisation et celles des plasmas de pseudomorphose (Fig. 3), on note au cours de l'évolution des cryptomélanes vers les ramsdellites, un lessivage croissant, de l'alumine et de la potasse.

— En montant dans le profil, un nouveau stade est atteint dans l'évolution des oxydes de manganèse. En bordure des fissures et alvéoles qui parcourent la roche, et quelle que soit la nature du plasma encaissant (cryptomélane ou nsutite), on voit se développer à ses dépens de la pyrolusite (principaux pics à la diffraction de rayons X: 3,108 Å; 2,402 Å; 2,207 Å; 1,973 Å; 1,625 Å; 1,432 Å). Cette pyrolusite se développe en domaines en lamines ou en amandes recoupant la stratification et effaçant lorsqu'elles existent, les structures originelles en «œufs de poissons». Ces domaines à pyrolusite sont toujours constitués d'une mosaïque de gros cristaux (planche 1, c).

— La pyrolusite, constituant la phase à  $Mn^{4+}$  la plus stable dans les milieux oxydants, devrait apparaître comme le terme ultime des successions minérales développées dans les profils d'altération (Sorem et Cameron 1960; Bricker 1965; Giovanoli et al. 1976). On note cependant en montant dans les profils que cette pyrolusite subit à son tour de nouvelles évolutions qui apparaissent dans le

mécanisme d'oxydation du protore comme de véritables «rétromorphoses d'altération» comme Nahon (1983) a pu le montrer dans d'autres exemples africains. En effet, les cristaux palissadiques de pyrolusite sont progressivement remplacés par un plasma à cryptomélane. Ce fait pétrographique avait été déjà signalé par Perseil et Grandin (1978) mais interprété différemment. Et cette évolution peut être clairement observée au microscope électronique à balayage (planche 1 d, e). Cette nouvelle génération de cryptomélane, dont les principaux pics à la diffraction de rayons X sont 6,941 Å; 4,924 Å; 3,119 Å; 2,457 Å; 2,93 Å; 2,150 Å; 1,831 Å; 1,419 Å, est appelée ici «cryptomélane de rétro-morphose». Cette phase se différencie chimiquement des cryptomélanes apparus à la base des profils (cryptomélanes de pseudomorphose et de recristallisation) par un lessivage des impuretés ( $Al_2O_3$ , figure 3, mais aussi  $SiO_2$  et  $Fe_2O_3$ ). Ce remplacement de la pyrolusite par la cryptomélane de rétro-morphose est isovolume (au sens de Millot et Bonifas 1955). Il paraît ainsi que ce remplacement s'effectue avec un gain de 450% de  $K_2O$  et une diminution de la silice résiduelle (impuretés) d'environ 70%.

— Dans les tous derniers décimètres de l'horizon minéral granuleux à plaquettes manganésifères, lorsque la taille des plaquettes diminue et que la proportion de matrice argilo-sableuse rougeâtre augmente, une dernière phase d'oxydes de manganèse apparaît. Il s'agit de la lithiophorite (principaux pics observés à 9,400 Å; 4,711 Å; 3,148 Å; 2,498 Å; 2,367 Å; 2,130 Å; 1,879 Å; 1,576 Å; 1,449 Å) qui se développe soit aux dépens des plasmas manganésifères préexistants (lithiophorite de remplacement), soit en cristallisation géodique dans les fissures et craquelures ouvertes (lithiophorite géodique).

Aux dépens des plasmas préexistants, la lithiophorite se digitte et s'anastomose préférentiellement là où des reliques de kaolinites originelles subsistent encore. Et l'on observe au sein du plasma à lithiophorite des flots résiduels reflétant toutes les phases d'oxydes préexistants (planche 1, f). De plus, lorsque la structure en «oeufs de poissons» subsistait dans le plasma manganésifère, elle est encore conservée dans le plasma à lithiophorite.

Dans les fissures et craquelures, la lithiophorite est présente en beaux cristaux orientés perpendiculairement aux épontes (planche 1, g). Cependant, lorsque la fissure ou craquelure se rétrécit, ces cristaux deviennent de plus petite taille, sans orientation préférentielle.

On a pu analyser chimiquement ces différentes lithiophorites (Fig. 3). La lithiophorite géodique des fissures, comparée à la lithiophorite de remplacement, apparaît un peu plus alumineuse. De plus, le taux de substitution en Al des cristaux géodiques paraît croître avec la largeur de la fissure où elle se développe. Les conditions de circulation des solutions, contrôlées par la porosité, semblent donc jouer un rôle important dans la concentration de l'alumine et donc dans son intégration dans le réseau de la lithiophorite. Ceci confirme donc ce qui avait été déjà observé dans les gisements africains de Moanda et de Ziemougoula par Beauvais et Nahon (1985).

*γ* — En résumé: les principales évolutions minéralogiques.

— L'altération par oxydation des constituants de l'unité manganésifère inférieure transforme d'abord une roche finement stratifiée, peu indurée, à rhodochrosite dominante, en une roche manganésifère très indurée à cryptomélane.

— Au cours d'un deuxième stade, la nsutite remplace la cryptomélane.

— Dans un troisième stade, les plasmas de pseudomorphose à cryptomélane et nsutite recristallisent partiellement en ramsdellite.

— Le quatrième stade est celui de l'évolution générale vers la pyrolusite des oxydes de manganèse apparus plus tôt.

— La pyrolusite subit ensuite une «rétromorphose d'altération» en cryptomélane.

— Enfin, l'ensemble des phases oxydées à  $Mn^{4+}$  (cryptomélane, nsutite, pyrolusite) sont remplacés par la lithiophorite.

— La succession de ces six principales étapes traduit l'évolution de l'unité manganésifère inférieure en minéral granuleux à plaquettes par altération latéritique. Elle traduit les variations des conditions géochimiques au cours du progrès de l'altération. Des cryptomélanes aux ramsdellites, l'enrichissement en  $MnO_2$  aux dépens des autres éléments est net. La «rétromorphose» de la pyrolusite en cryptomélane s'explique par l'altération tardive de muscovites reliques qui introduit du potassium dans les solutions en haut de profil. De la même façon l'aluminium libéré par l'altération tardive des micas et kaolinites permet à la lithiophorite de se développer aux dépens de toutes les autres phases manganésifères plus oxydées; et ce phénomène constitue également une véritable rétro-morphose d'altération puisqu'il y a réduction partielle du  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{2+}$ .

#### b) L'horizon minéral pélitique à plaquettes manganésifères

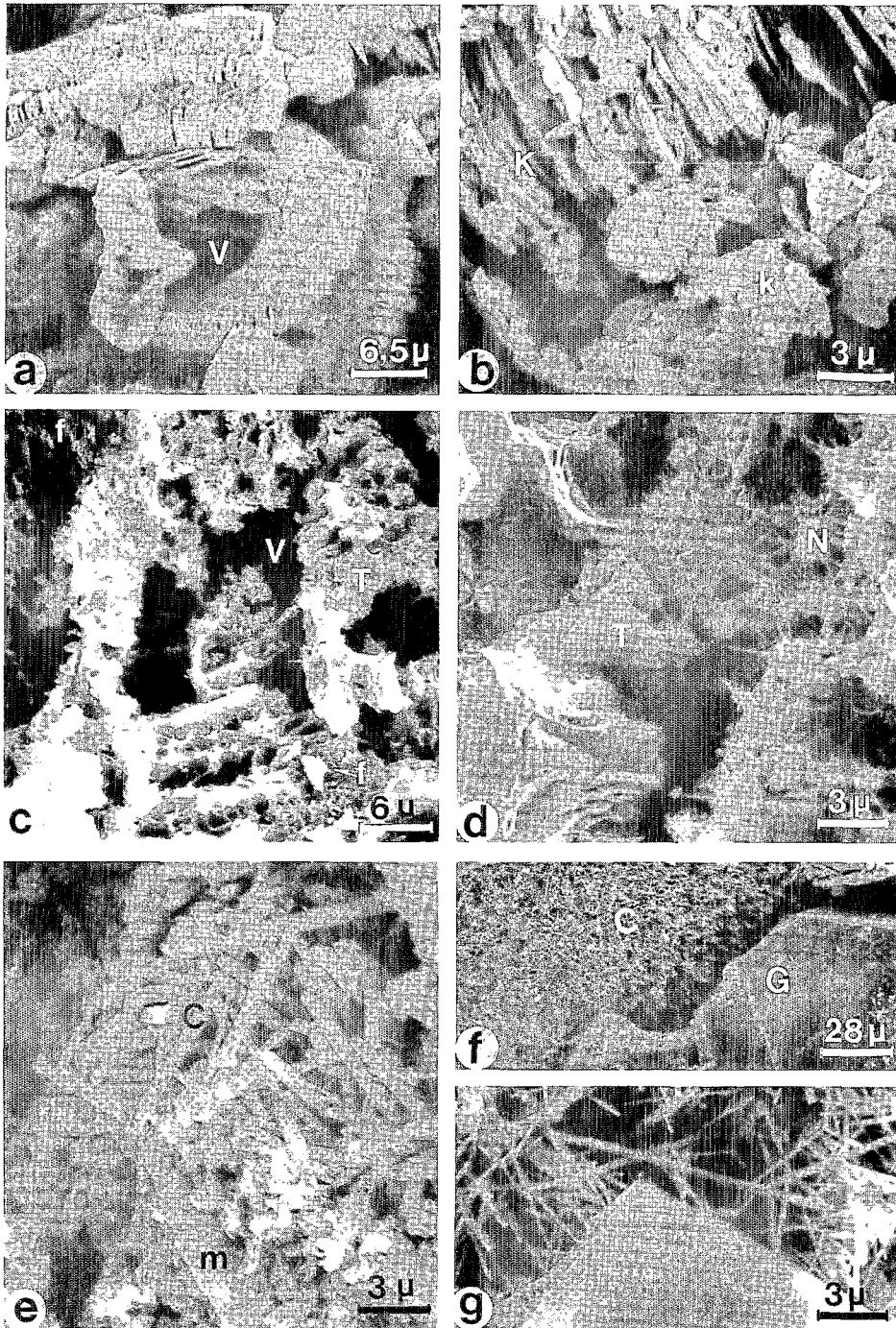
Cet horizon a été reconnu dans les puits  $A_1P \cdot 162$  et  $A_1P \cdot 163$  où il présente une épaisseur moyenne comprise entre 10 et 12 m.

*α* — Etude macroscopique. L'horizon minéral pélitique à plaquettes manganésifères apparaît peu induré à sa base constituée de petites plaquettes de 2 à 5 cm de longueur sur 1 à 2 mm d'épaisseur, et plus induré au sommet. Ces plaquettes sont constituées d'une alternance de lits sombres manganésifères peu indurés, et de lits blanchâtres argileux et friables kaolinitiques. La structure finement stratifiée de l'unité manganésifère supérieure y est facilement reconnaissable. Au fur et à mesure que l'on progresse vers le haut du profil, la couleur s'assombrit (noir à gris bleuté), l'induration s'affirme et les lits argileux finissent par disparaître.

*β* — Etude pétrologique et géochimique. — A la base des profils, les plaquettes sont essentiellement constituées de plasmas argileux à kaolinites microcristallines et macrocristallines, et de plasmas manganésifères à todorokite et nsutite.

— Les plasmas à kaolinites sont représentés par de petites kaolinites enchevêtrées et orientées dans toutes les directions, associées à des kaolinites plus grosses en forme «d'accordéons» qui remplissent partiellement ou complètement les vides (planche 2 a, b), formant ainsi de véritables géodes. Les quartz ont entièrement disparus, laissant la place à de nombreux vides. Les micas si fréquents dans le protore ne sont réduits ici qu'à de toutes petites reliques, déchetées et rares, au sein du plasma à kaolinites microcristallines. Ceci laisse penser que ce dernier serait issu de l'altération in situ de minéraux





### Planche 2

a Remplissages des vides (V) par un plasma argileux à kaolinites macrocristallines en beaux « accordéons ». Observation au MEB

b Plasmas argileux à kaolinites macrocristallines (K) et kaolinites microcristallines (k). Observation au MEB

c Epigénie des kaolinites macrocristallines dont on ne reconnaît plus que les « fantômes » (f) par de la todorokite (T). V=vide. Observation au MEB

d Remplacement pseudomorphique de la todorokite (T) par de la nsutite (N). Observation au MEB

e Développement de la cryptomélane en belles baguettes (C) aux dépens des todorokites et des nsutites à la faveur de sites encore enrichis en micas reliques (m). Observation au MEB

f Remplissage des vides (fissures, craquelures) par de la cryptomélane secondaire (C) finement cristallisée. De la gibbsite (G) peut y être associée et se développe sur la cryptomélane. Observation au MEB

g Détail de la photo précédente. Observation au MEB

parentaux, alors que les kaolinites macrocristallines résultent de précipitations géodiques dans des vides.

Les compositions chimiques de ces kaolinites montrent qu'elles contiennent du fer. Les analyses par Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) indiquent qu'il s'agit d'un fer structural substitué à  $Al^{3+}$  dans les sites octaédriques (groupes de résonance dans la région de  $g = 4,2$ ) comme ont pu le montrer dans d'autres exemples Boesman et Schoemaker (1961), Mestdagh et al. (1980, 1982). Les kaolinites microcristallines contiennent cependant 3 à 4 fois plus de moles % de ferrikaolinites que les kaolinites macrocristallines. Les formules structurales

moyennes calculées sur la base de 7 oxygènes sont les suivantes:

$Si_2(Al_{1,985}Fe_{0,015})O_5(OH)_4$  pour les kaolinites microcristallines (5 analyses) :

$Si_2(Al_{1,996}Fe_{0,004})O_5(OH)_4$  pour les kaolinites macrocristallines (7 analyses).

– Le plasma manganésifère à todorokite constitue l'essentiel des lits manganésifères à la base des profils. Il semble s'être développé aux dépens des rhodochrosites, dont la forme rhomboédrique originelle est reconnaissable au sein



du plasma à todorokite, de même que la structure en «œufs de poisson». Il peut aussi remplacer les kaolinites macrocristallines (planche 2, c).

La diffraction de rayons X nous a permis de caractériser cette todorokite par les raies à 9,50 Å, 4,80 Å, 3,68 Å, 2,50 Å et 1,66 Å. L'analyse chimique de ce plasma montre que le remplacement volume à volume de la rhodochrosite par la todorokite s'accompagne du lessivage incomplet du calcium et de l'aluminium.

— Lorsque l'on monte dans les profils, la todorokite est rapidement remplacée par la nsutite identifiée par les raies de diffraction de rayons X à 4,00 Å; 2,425 Å; 2,12 Å et 1,63 Å. La transition entre la todorokite et la nsutite s'effectue sur quelques microns et d'une manière progressive avec un front de remplacement onduleux en golfes et saillants (planche 2, d).

Des îlots résiduels de todorokite ainsi que des «fantômes» de kaolinites remplacées subsistent au cœur du plasma à nsutite. Tout cela indique que l'altération de la todorokite en nsutite est isovolume: il s'agit d'une pseudomorphose. Et elle s'effectue avec un net enrichissement en  $MnO_2$  et un lessivage plus intense des impuretés comme l'ont vérifié les analyses chimiques.

Enfin, lorsque la nsutite se généralise, il est fréquent d'observer en son sein, en liaison avec de fines fissures, des recristallisations de nsutites qui recoupent à l'emportepièce toutes les structures préexistantes.

— Dans les derniers mètres supérieurs de l'horizon minéral péritique à plaquettes, c'est la cryptomélane qui apparaît et devient l'oxyde dominant. Ce type de plasma se développe dans des sites particuliers: (i) au sein des niveaux riches en micas en partie altérés et (ii) dans les fissures secondaires qui recoupent la stratification. Dans le premier cas (planche 2, e), todorokite et nsutite ont entièrement disparus, seules subsistent des reliques de micas et de kaolinite; goethite et gibbsite intimement mélangées au plasma sont présentes. Dans le second cas, la cryptomélane est un plasma de recristallisation d'aspect collomorphe ou laminaire; il se présente en fines baguettes orientées perpendiculairement à la direction des fissures (planche 2 f, g); de belles cristallisations géodiques de gibbsite et goethite se surimposent à cette cryptomélane.

Les compositions chimiques de cette cryptomélane (principales raies à 6,883 Å; 4,897 Å; 3,110 Å; 2,390 Å; 2,192 Å; 2,147 Å; 1,820 Å; 1,637 Å; 1,425 Å) présente sous deux habitus différents montrent que la cryptomélane de recristallisation est à la fois plus potassique et moins chargée d'impuretés.

*γ* — En résumé: les principales évolutions minéralogiques.

— L'oxydation de l'unité manganésifère supérieure par altération latéritique entraîne la constitution d'un minéral peu induré en plaquettes.

— C'est l'altération différentielle des rhodochrosites et des micas qui permet d'expliquer l'évolution initiale des carbonates de manganèse vers des oxydes à fort degré d'oxydation, puis leur rétro-morphose ultérieure en oxydes plus chargés en potassium. Ainsi, les rhodochrosites conduisent-elles par altération à la nsutite avec pour étape intermédiaire la todorokite. Cette suite évolutive peut être résumée comme suit:

rhodochrosite → todorokite → nsutite  
(pseudomorphose)

Les reliques de micas qui ne s'altèrent que plus tardivement, c'est-à-dire plus haut dans les profils, libèrent leur potassium dans le milieu d'altération, permettant ainsi une véritable rétro-morphose de la todorokite résiduelle et de la nsutite en cryptomélane.

## Discussion et conclusions

1. Le gisement manganésifère d'Azul s'est formé par altération latéritique d'un protore sédimentaire constitué d'ampélites manganésifères.

2. Les paragenèses observées dans le minéral ne présentent pas de différences fondamentales avec celles qui ont été déjà définies dans d'autres gisements manganésifères latéritiques (Horen 1953; Sorem et Cameron 1960; Holtrop 1965; Roy 1968; Perseil et Grandin 1978; Weber et al. 1979). La cryptomélane et la nsutite sont dominantes en regard de la todorokite, la pyrolusite, la ramsdellite et la lithiophorite.

3. Le protore est essentiellement constitué de rhodochrosite, de quartz et de phyllosilicates de type muscovite et kaolinite. C'est à la fois la plus grande altérabilité des rhodochrosites en regard des muscovites et la structure des couches sédimentaires qui contrôlent au travers des solutions le développement des oxydes de manganèse. L'altération tardive des micas libère leur potassium dans les solutions haut dans les profils, provoquant ainsi une rétro-morphose en cryptomélane des phases oxydées manganésifères issues de l'altération préexistante de la rhodochrosite. De plus, en raison du pendage général des strates sédimentaires du protore, la circulation des solutions d'altération se fait plus facilement en oblique, à l'intérieur d'une strate dans la direction du pendage, qu'à la verticale en direction du front d'altération. Il en résulte que chaque unité sédimentaire connaît une évolution spécifique contrôlée par les proportions respectives de rhodochrosite et de micas.

4. L'unité manganésifère inférieure et l'unité manganésifère supérieure s'altèrent donc respectivement en un minéral granuleux à plaquettes manganésifères et en un minéral péritique à plaquettes manganésifères.

Dans l'unité manganésifère supérieure, on note la suite minérale évolutive d'altération suivante:

rhodochrosite → todorokite → nsutite → cryptomélane.

Le stade à todorokite est un stade fugace et ne représente sur les lames minces qu'une épaisseur de quelques millimètres; il correspond cependant à un enrichissement en manganèse de +150% par rapport au carbonate. Le manganèse qui la constitue provient pour une part de l'altération in situ de la rhodochrosite, mais témoigne en outre d'une accumulation absolue après transfert. On note d'ailleurs une évidence structurale de cette accumulation absolue, le front d'oxydation recoupant en oblique la stratification et épigénisant des minéraux non manganésifères tels que les kaolinites. La todorokite ainsi formée se transforme très rapidement en nsutite.

5. C'est cependant l'altération de l'unité manganésifère inférieure qui conduit au minéral granuleux le plus riche en manganèse car le protore renferme à l'origine plus de rhodochrosite. De plus, c'est cette altération qui montre les suites minérales évolutives les plus complètes. C'est

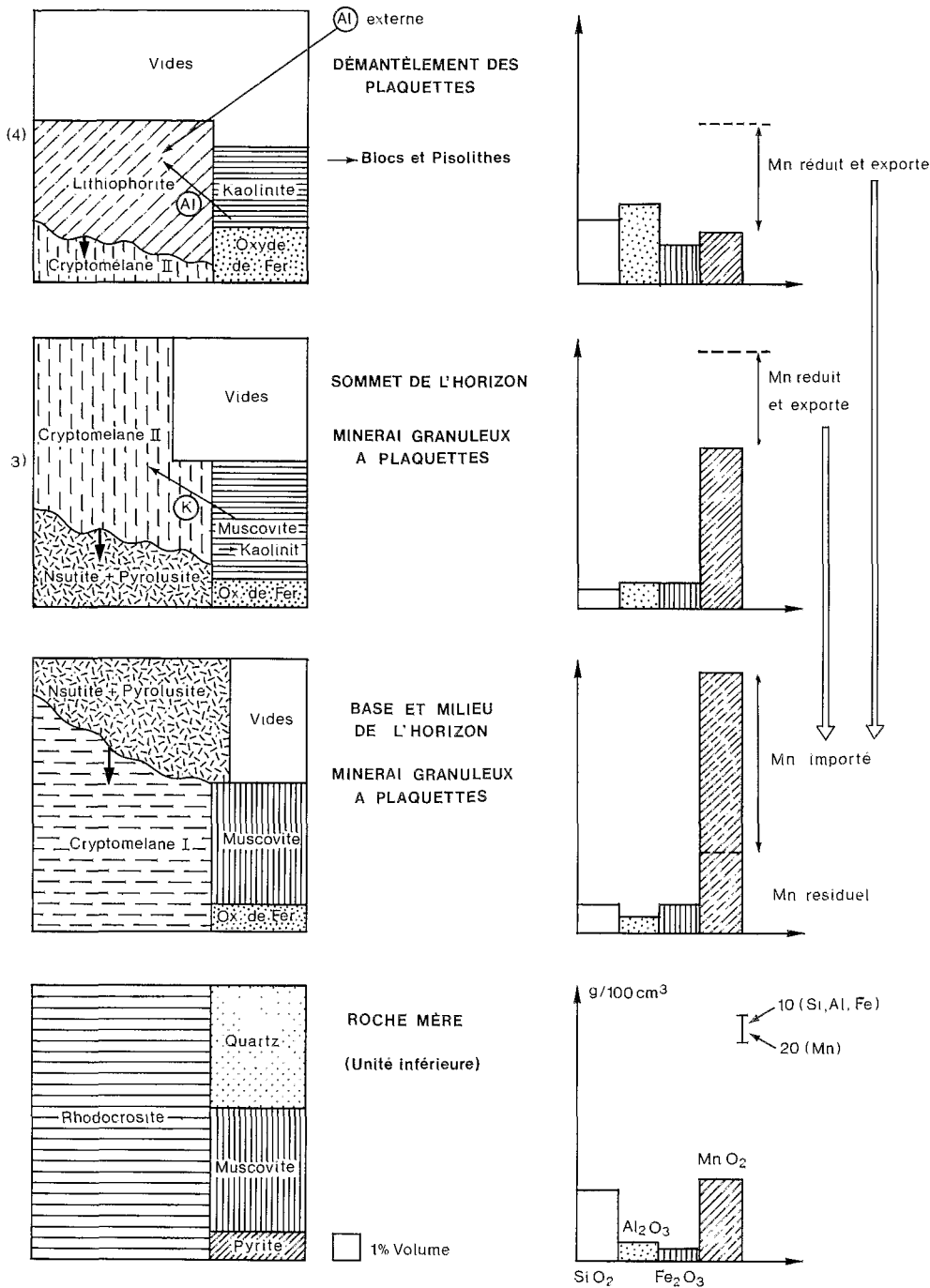
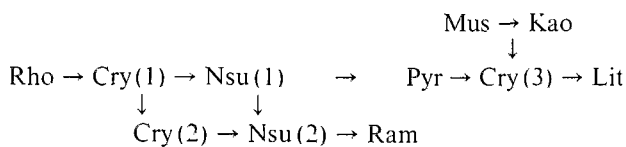


Fig. 4. Bilans géochimiques de l'altération latéritique de l'unité inférieure du protore du gisement d'Azul

pourquoi nous avons essayé d'en établir avec plus de précision les bilans géochimiques.

La suite minérale évolutive d'altération se résume comme suit:



→ oxydation en  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  croissante → || rétomorphose

Mus: Muscovite; Kao: kaolinite; Rho: Rhodochrosite; Cry(1): Cryptomélane de pseudomorphose; Cry(2): Cryptomélane de recristallisation; Nsu(1): Nsutite de pseudo-

morphose; Nsu(2): Nsutite de recristallisation; Ram: Ramsdellite; Pyr: Pyrolusite; Cry(3): Cryptomélane de rétomorphose; Lit: Lithiophorite.

Perseil et Bouladon (1971) avaient déjà signalé dans le gisement de Moanda au Gabon l'altération de rhodochrosite en cryptomélane. L'évolution de cette cryptomélane se poursuit ensuite vers les phases les plus stables à nsutite, ramsdellite ou pyrolusite. Il apparaît clairement dans nos observations que toute évolution de la nsutite vers la ramsdellite ne se poursuit jamais vers la pyrolusite, ce qui confirme les observations de Perseil (1979). En revanche, la rétomorphose de ces phases stables à  $\text{MnO}_2$  en cryptomélane  $\text{KMn}_3\text{O}_{16}$  est générale, comme cela avait d'ailleurs été signalé dans d'autres gisements brésiliens (Melfi et

Pédro 1974; Perseil 1979; Boeglin 1981), mais aussi africains (Perseil et Grandin 1978).

Enfin, la plupart des phases manganésifères oxydées (à l'exception de la pyrolusite) sont cryptocristallines, ce qui semble témoigner d'une part de conditions de drainage assez médiocre et d'autre part d'une oxydation rapide des protores (Stumm et Giovanoli 1976).

Toute cette évolution minéralogique de bas en haut des profils est isovolume. Les bilans de cette altération sont représentés sur la figure 4. Sur la base de ces bilans isovolumétriques, une tentative de modélisation de la suite évolutive est proposée; elle est schématisée par les réactions suivantes:

- (i)  $2,45 \text{CO}_3(\text{Mn}_{0,932}\text{Fe}_{0,038}\text{Mg}_{0,012}\text{Ca}_{0,018}) + 5,72 \text{Mn}^{2+} + \text{K}^+ + 8,64 \text{H}_2\text{O} + 3,773 \text{O}_2 \rightarrow \text{KMn}_8\text{O}_{16} \text{ cryptomélane} + 2,45 \text{HCO}_3^- + 0,093 \text{Fe}^0 \text{OH}_{\text{goethite}} + 0,029 \text{Mg}^{2+} + 0,044 \text{Ca}^{2+} + 14,74 \text{H}^+$ ,
- (ii)  $\text{KMn}_8\text{O}_{16} \text{ cryptomélane} + \text{H}^+ + 0,25 \text{O}_2 \rightleftharpoons 8 \text{MnO}_2 \text{ (nsutite ou pyrolusite)} + \text{K}^+ + 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ,
- (iii)  $8 \text{MnO}_2 \text{ (nsutite ou pyrolusite)} + 1,5 \text{Al}^{3+} + 20,9 \text{H}^+ + 13 \text{e}^- \rightarrow 0,3[(\text{Mn}_5^{4+}\text{Mn}^{2+}\text{O}_{12})^{2-} \text{Al}_5(\text{OH})_7^{3+}] \text{ lithiophorite} + 6,2 \text{Mn}^{2+} + 8,5 \text{H}_2\text{O}$ .

La formule choisie pour la lithiophorite étant celle proposée par Giovanoli et al. (1973).

Au sommet des profils d'altération et d'une manière générale, le manganèse migre plus que l'aluminium, et cela s'observe à toutes les échelles (Melfi et Pédro 1974; Hem 1981). En effet, sous une végétation de grande forêt équatoriale, l'abondance de la matière organique entraîne une baisse du pH et un milieu réducteur. Dans ces conditions une partie du  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  accumulée sous forme de nsutite et de pyrolusite est réduite en  $\text{Mn}^{2+}$ , forme beaucoup plus mobile (Brockamp 1976). L'essentiel de ce manganèse réduit migre en aval pendage en direction du front d'altération où, avec le manganèse libéré par l'altération des carbonates, il participe à la première génération de cryptomélane, épigénisant la rhodochrosite. Les hautes teneurs du minerai granuleux en plaquettes résultent donc d'une accumulation absolue du manganèse lessivé du haut des profils lors du démantèlement chimique de ces plaquettes. Une petite proportion du manganèse réduit s'associe au reliquat de  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  et à l'aluminium libéré par l'hydrolyse des derniers silicates (et probablement importé de l'amont où des bauxites sont présentes) pour former la lithiophorite. Cette dernière pseudomorphose peu à peu l'ensemble des phases manganésifères à  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  au sommet des profils, cette évolution devenant très achevée dans l'horizon pisolitique supérieur.

**Remerciements.** Nous tenons à remercier la Compagnie Vale do Rio Doce qui a grandement facilité notre séjour sur le gisement d'Azul, et ses ingénieurs Mozart Kraemer Litwinski et Juliano pour l'aide apportée sur le terrain. Nous remercions également le CNRS (ATP PVD), l'UNESCO et Madame d'Andigné de Assis, et le Centro Nacional<sup>1</sup> de Pesquisa do Brésil, pour le soutien matériel de cette recherche. Nous remercions enfin MM. J. V. Valarelli et F. Weber, dont les connaissances sur le gisement d'Azul ont permis les discussions scientifiques qui ont précédé la mise au point de cet article.

## Bibliographie

- Beaufort, D., Meunier, A.: A petrographic study of phyllic alteration surimposed on potassic alteration. The Sibert porphyry deposit (Rhône, France). *Econ. Geol.* 78:1514–1527 (1983)
- Beauvais, A.: Concentrations manganésifères latéritiques. Etude pétrologique de deux gîtes sur roches sédimentaires précambriennes. Gisements de Moanda (Gabon) et d'Azul (Brésil). Thèse Univers. Poitiers, 156 p. (1984)
- Beauvais, A., Nahon, D.: Nodules et pisolites de dégradation de profils d'altération manganésifère sous condition latéritique. *Sci. Géol. Bull.* 38:4, 359–381 (1985)
- Beisiegel, V.R., Bernardelli, A.I., Drummond, N.F., Ruff, A.W., Tremaine, J.W.: Geologia e recursos minerais da Serra dos Carajas. *Rev. Bras. Geoc.* 3:215–241 (1973)
- Bernardelli, A.L., Beisiegel, V.R.: Geologia economica da jazida de manganés do Azul. *An. XXX Congr. Bras. Geol.* 4: 1431–1444 (1978)
- Boeglin, J.L.: Minéralogie et géochimie des gisements de manganèse de Conselheiro Lafaiete au Brésil et de Moanda au Gabon. Thèse Univers. Paul Sabatier Toulouse, 154 p. (1981)
- Boesman, E., Schoemaker, D.: Résonance paramagnétique de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans la kaolinite. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 252, D, 1931–1933 (1961)
- Bricker, O.P.: Some stability relations in the systems  $\text{MnO}_2\text{--H}_2\text{O}$  at 25° and one atmosphere total pressure. *Amer. Min.* 50:1296–1354 (1965)
- Brockamp, O.: Dissolution and transport of manganese by organic acids and their role in sedimentary Mn ore formation. *Sedimentology* 23:579–586 (1976)
- Giovanoli, R., Bühler, H., Sokolowska, K.: Synthetic lithiophorite: electron microscopy and X-ray diffraction. *Journal de Microscopie* 18:3, 271–284 (1973)
- Giovanoli, R., Feitknecht, W., Maurer, R., Häni, H.: Über die Reaktion von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  mit Säuren. *Chimica* 30:307–309 (1976)
- Hem, J.D.: Rates of manganese oxidation in aqueous system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45:8, 1369–1374 (1981)
- Holtrop, J.F.: The manganese deposits of the Guiana Shield. *Shield. Econ. Geol.* 60:1186–1212 (1965)
- Horen, A.: The manganese mineralization at the Merid Mine, Minas Gerais, Brazil. Ph.D. Thesis Harvard Univers., 224 p. (1953)
- Melfi, A.J., Pedro, G.: Etude sur l'altération expérimentale des silicates de manganèse et la formation exogène des gisements de manganèse. *Bull. Gr. Fr. argiles* 26:91–95 (1974)
- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L., Herbillon, A.J.: Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals* 10:313–345 (1980)
- Mestdagh, M.M., Herbillon, A.J., Rodrique, L., Rouxhet, P.G.: Evaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites. *Bull. Miner.* 105:457–465 (1982)
- Millot, G., Bonifas, M.: Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latérisation et de bauxitisation. *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.* 8:3–10 (1955)
- Millot, G.: Géologie des argiles, Altérations, Sédimentologie, Géochimie. Masson, Paris, 277–412 (1964)
- Nahon, D.: Caractérisation des microsystèmes d'altération géochimiques dans les concentrations supergènes manganésifères sur protores métamorphiques. Coll. ATP «Géochimie-Métallogénie» CNRS, Bonas, 288–292 (1983)
- Nahon, D., Beauvais, A., Boeglin, J.L., Ducloux, J., Nziengui-Mapangou, P.: Manganite formation in the first stage of the lateritic manganese ores in Africa. *Chem. Geol.* 40:25–42 (1983)
- Parneix, J.C., Meunier, A.: Les paragenèses de remplacement des biotites utilisées comme marqueurs des conditions T–X dans les altérations hydrothermale et supergène du granite de Mayet-de Montagne (Allier, France). *Bull. Miner.* 105: 662–672 (1982)

- Perseil, E.A., Bouladon, J.: Microstructures des oxydes de manganèse à la base du gisement de Moanda (Gabon) et leur signification génétique. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 273, D, 278–279 (1971)
- Perseil, E.A., Grandin, G.: Evolution minéralogique du manganèse dans trois gisements d'Afrique de l'Ouest: Mokta, Tambao, Nsuta. *Miner. Deposita* 13:295–311 (1978)
- Perseil, E.A.: Etude comparative des phases  $MnO_2$  dans quelques gisements manganésifères. 104e Congr. Soc. Savantes, Bordeaux, *Comptes-Rendus*, 253–263 (1979)
- Roy, S.: Mineralogy of the different genetic types of manganese deposits. *Econ. Geol.* 63:760–786 (1968)
- Schobbenhaus, C., Campos, D. de A., Derze, G.R., Asmus, H.E.: *Geologia do Brasil*. DNPM Brasília, 501 p. (1984)

- Sorem, R.K., Cameron, E.N.: The Nsuta manganese deposits, Ghana, West Africa. *Econ. Geol.* 55:278–310 (1960)
- Stumm, W., Giovanoli, R.: On the nature of particulate manganese in simulated lake waters. *Chimica* 30:423–425 (1976)
- Valarelli, J.V., Bernardelli, A.L., Beisiegel, V.R.: Aspectos genéticos do minério de manganês do Azul. *An. XXX Congr. Bras. geol.* 4:1670–1679 (1978)
- Weber, F., Leclerc, J., Millot, G.: Epigénies manganésifères successives dans le gisement de Moanda (Gabon). *Sci. geol. Bull.* 32:147–164 (1979)

Received: June 25, 1985

Accepted: October 1, 1986

## Announcements

### 5<sup>th</sup> Meeting of European Geological Societies. Orogeny, Magmatism and Metallogeny in Europe

will be held in Dubrovnik, October 6–9, 1987. *Topics*: Orogeny and tectogeny in time and space; models and types of orogenies; migration of orogeny; neotectonics and contemporary tectonics; orogeny and relations with magmatism; magmatism of different chemism, epochs and magmatic phenomena; magmatism and metallogeny; metallogeny as synsedimentary phenomena; alteration and metallogeny. *Time and place*: October 6–9, 1987. Hotel "Libertas", Dubrovnik. *Languages*: English and French. *Excursions*: many one- and more days excursions will be organized to geological structures, magmatic products and ore deposits of Yugoslavia. *Further information*: Secretariat MEGS 5, Sava-Centre, PO Box 5, 11000 Beograd, Yugoslavia. Phone: (11) 136 739 Telex: 12 042

### Colloque International

*Mobility and concentration of base metals in sedimentary cover rocks: manifestations, mechanisms, prospection*, 28–30 March 1988. Paris–Orléans, France.

*Conference will be held on*: 28 March: Registration – Opening session: Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, F-75006 Paris; 29–30 March: Conference: Bureau de recherches Géologiques et Minières, Avenue de

Coneyr, F-45100 Orléans La Source. This conference is dedicated to Jean Bouladon. *All correspondence should be addressed to*: J. F. Sureau, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Département Gites Minéraux, B.P. 6009, 45060 Orléans Cedex, France

### 'Silver – exploration, mining and treatment'

An international conference, organized by the Institution of Mining and Metallurgy in association with the Cámara Minera de México and the Silver Institute – is to be held in *Mexico City from 21 to 24 November, 1988*. All enquiries in connection with the conference should be addressed to: The Conference Office, The Institution of Mining and Metallurgy, 44 Portland Place, London W1N 4BR, England

### Mining Latin America/Mineração America Latina

The Institution of Mining and Metallurgy is pleased to announce that the next conference and exhibition in the *Mining Latin American* series will be held in Rio de Janeiro, Brazil, from 25 to 28 September, 1989. *Details of the conference* and its associated events will be given in the First circular, which will be available shortly from The Institution of Mining and Metallurgy, 44 Portland Place, London W1N 4BR, England