

## OCCURRENCES DE LITHIOPHORITE, NSUTITE ET CRYPTOMÉLANE DANS LE MASSIF DE STAVELOT, BELGIQUE<sup>1</sup>

par

A.-M. FRANSOLET<sup>2</sup>

(2 figures et 5 tableaux)

**RESUME.**- Quatre nouvelles occurrences d'oxydes et hydroxydes de manganèse sont décrites dans la zone méridionale du massif de Stavelot, en relation avec des filons de quartz qui traversent les phyllades faiblement métamorphiques d'âge salmien supérieur.

Les analyses chimiques par voie humide et les diffractogrammes de poudre sont fournis pour la lithiophorite d'Ottre, particulièrement riche en CuO (3,19 o/o), la nsutite sensu stricto et la cryptomélane de Bihain ainsi que pour trois mélanges lithiophorite-cryptomélane, observés à Bihain, Malempré et Vielsalm. Les paramètres cristallographiques de la lithiophorite et de la cryptomélane sont calculés. Les comportements thermiques de la lithiophorite et de la nsutite sont également examinés.

A cause de la découverte de nsutite, résultant très souvent des processus d'oxydation supergène du carbonate de manganèse, une hypothèse sur la présence de rhodocrosite en profondeur dans certains filons de quartz de la région de Bihain est brièvement discutée.

**ABSTRACT.**- Four new occurrences of manganese oxide and hydroxide minerals are described in the southern border of the Stavelot massif in relationship with quartz veins cross-cutting the low-grade metamorphism slates of upper Salmian age.

The wet chemical analyses and the powder pattern are given for lithiophorite from Ottre, especially rich in CuO (3,19 o/o), nsutite sensu stricto and cryptomelane from Bihain, and for three lithiophorite - cryptomelane mixtures, occurring in Bihain, Malempré and Vielsalm. The cell dimensions of lithiophorite and cryptomelane are calculated. The thermal behaviours of lithiophorite and nsutite are also examined.

Owing to the discovery of nsutite, frequently observed in the supergene oxidation products of manganese carbonate, the occurrence of rhodocrosite in the deeper part of some quartz veins in the Bihain area is assumed and briefly discussed.

La partie méridionale du massif de Stavelot, affectée par un faible métamorphisme, est caractérisée par la présence de petits gisements de manganèse exploités jadis. D'une part, le bassin de la Lienne constitue un dépôt de type sédimentaire d'âge salmien supérieur (BERGER, 1965) et d'autre part, la région de Vielsalm-Lierneux abrite quelques amas peu importants, tel celui d'allure filonienne de Malempré (de RAUW, 1907).

### DONNEES ANTERIEURES

Dans la littérature, les recherches minéralogiques se rapportant aux minéralisations manganésifères de la zone de Vielsalm, concernée ici, sont extrêmement rares.

LASPEYRES (1876) a mis en évidence, dans la composition chimique des "psilomélanes" de Salmchâteau, la présence de lithium et a qualifié ce matériau de "lithion-psilomelan". Sans s'attacher à la composition minéralogique du gisement de Malempré, de RAUW (1907) a donné une description géologique précise de l'amas minéralisé et, seul, le nom de "psilomélane" est évoqué pour désigner le minerai.

Alors que la grande majorité des oxydes et hydroxydes de manganèse du massif de Stavelot a longtemps été considérée comme "psilomélane" ou "wad",

<sup>1</sup> Manuscrit déposé le 5 décembre 1979, communication présentée le 8 janvier 1980.

<sup>2</sup> Chercheur qualifié F.N.R.S., Institut de Minéralogie, Université de Liège, 9, place du Vingt-Août, B 4000 Liège, Belgique.

une révision rapide a récemment fait état de cette confusion, mettant notamment en doute l'existence de romanèchite ("psilomélane") en Belgique et révélant une abondance de cryptomélane (FRANSOLET & MELON, 1975 et MELON *et al.*, 1976). FRANSOLET & MELON (1975) ont également identifié la lithiophorite, associée à la wavellite, dans un filonnet de quartz près de Salmchâteau et recensé l'existence de nsutite à Salmchâteau et de hausmannite à Bihain. Ces deux dernières occurrences, bien que nouvelles pour la Belgique, pouvaient rester sujettes à caution car les déterminations s'adressaient à des échantillons appartenant à d'anciennes collections de l'Institut de Minéralogie de l'Université de Liège.

Lors de l'étude détaillée de la minéralogie des filons de quartz recoupant les phyllades métamorphiques du Salmien supérieur de la région de Vielsalm, plusieurs occurrences d'oxydes et hydroxydes de manganèse ont été observées, dont quatre font ici l'objet d'une description minéralogique. Le but de cette note, tout en poursuivant l'inventaire de la minéralogie de ces filons, est de préciser la nature du matériel récemment récolté à Ottré, Bihain, Malempré et Vielsalm. Les propriétés minéralogiques essentielles de la lithiophorite, de la nsutite et de la cryptomélane sont également présentées. Cette recherche attire encore l'attention sur l'apport éventuel de l'examen de ces minéraux supergènes dans l'étude générale des filons.

#### METHODES ANALYTIQUES

L'étude minéralogique des oxydes et des hydroxydes de manganèse n'est pas uniquement rendu délicat par leur état de cristallinité souvent mauvais et leur mélange intime. Parmi le grand nombre d'espèces actuellement connues, beaucoup se caractérisent par des propriétés assez voisines que peuvent affecter des phénomènes d'hydratation et des mécanismes d'oxydation ou de réduction du manganèse. Dans le cas présent, les déterminations s'appuient principalement sur la diffraction des rayons X et l'analyse chimique par voie humide.

A l'aide d'un équipement muni d'un monochromateur et en employant la radiation Fe, l'enregistrement répété de diffractogrammes de poudre a facilité la précision des lectures et l'estimation des intensités des raies. La matière sélectionnée contient souvent du quartz en faible teneur, servant de standard interne.

L'analyse chimique s'adresse aux seuls échantillons préalablement examinés par diffraction des rayons X. Les dosages de Mn et Fe sont effectués par colorimétrie.

Les teneurs en Al, Cu, Zn, Ni, Co, Ca, Mg, Na, K et Li sont obtenues par absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 603. La distinction  $MnO_2$  et MnO résulte du dosage volumétrique à l'oxalate. La teneur en eau est déterminée par la méthode de Penfield.

Les mesures de densité de la lithiophorite, de la nsutite et de la cryptomélane sont établies à la balance de Berman sur plusieurs grains sélectionnés dont le poids varie entre 5 et 15 mg.

Les analyses thermopondérales et différentielles sont réalisées simultanément grâce à un équipement Mettler DTA-DTG, sur des prises de 25 mg en creuset de Pt, portées jusqu'à 900°C dans l'air et à une vitesse de chauffe de 4°C/min.  $\alpha-Al_2O_3$  sert de référence et un traitement préalable du quartz permet de fixer les températures à 5°C près. La sensibilité est de 100  $\mu V$  et les thermocouples utilisés sont PtRh10/Pt. L'analyse thermique est uniquement mise en oeuvre pour caractériser la lithiophorite et la nsutite. Mais cette limite de 900°C, imposée par les conditions opératoires, est insuffisante pour envisager complètement le comportement thermique de la cryptomélane.

#### DESCRIPTION DES OCCURRENCES

Dans une des carrières ouvertes au sud du village d'Ottré, plusieurs filons de quartz, peu épais et d'allure discontinue, abritent une association hématite-chlorite (proche de la ripidolite) sporadiquement accompagnée de turquoise, en globules ou en agrégats crêtés bleu vert et millimétriques, et de wavellite en rosettes. Ces deux phosphates sont cependant mieux développés dans le réseau de diaclases des phyllades encaissants. Quelques veines de quartz montrent également des fractures imprégnées par la lithiophorite assez abondante et très rarement mélangée à la cryptomélane.

Au nord du village de Bihain, dans les anciennes exploitations de coticules, d'abondants débris de filons de quartz et de phyllades lie-de-vin montrent une association minéralogique variée. Des amas, des filonnets et des encroûtements noirs à gris sombre occupent les fractures et les cavités des veines de quartz, d'une part, et les joints des phyllades, d'autre part. Ces produits révèlent un éclat submétallique, une couleur gris bleuâtre dans les cassures conchoïdales fraîches et une structure cryptocristalline, parfois zonaire ou stalactitifforme. Il s'agit d'un mélange de lithiophorite et de cryptomélane. Sur la base de l'analyse chimique de ce mélange (tab. 1) et du diffractogramme de poudre (tab. 2), la

	Bihain	Malempré	Cahay
MnO <sub>2</sub>	58,17	56,81	62,43
MnO	8,61	8,12	8,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	1,44	0,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,42	13,69	9,97
CuO	0,31	0,31	0,80
ZnO	0,66	0,33	0,35
NiO	0,45	0,26	0,19
CoO	0,27	0,39	0,47
MgO	0,02	0,02	0,02
CaO	0,00	0,03	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,23	0,29
K <sub>2</sub> O	1,10	0,88	2,20
Li <sub>2</sub> O	0,94	0,82	0,68
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	11,54	10,22	7,29
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,11	0,43	0,37
insol.	0,48	4,67	4,75
total	99,46	98,65	98,95

Tableau 1.- Analyses chimiques des mélanges lithiophorite - cryptomélane  
Analyse : J.M. SPEETJENS

lithiophorite est plus abondante que la cryptomélane. Si cette situation est confirmée par la richesse en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en Li<sub>2</sub>O et en H<sub>2</sub>O de l'échantillon analysé, en revanche l'examen diffractométrique d'autres prélèvements à cet endroit révèle une grande variabilité des proportions au sein de ce mélange. La cryptomélane, à peine contaminée, s'observe plutôt comme produit de remplissage des fractures des phyllades lie-de-vin. Emballés dans des noyaux des lithiophorite-cryptomélane, des inclusions grises, plus résistantes et peu abondantes, ont été identifiées à la nsutite. Cet assemblage d'oxydes et hydroxydes de manganèse s'accompagne fréquemment de wavelite en touffes ou rosettes blanches. Dans les joints des phyllades, on retrouve la wavelite ainsi que des globules de turquoise déposés sur des placages blancs de pyrophyllite et de kaolinite (?).

Sur les anciennes haldes de la mine de Malempré (de RAUW, 1907), les encroûtements botryoïdaux, noirs et terreux, imprégnant les blocs de quartz, ou la pellicule gris noir, d'aspect velouté, recouvrant les cristaux de quartz hyalin, sont constitués d'un mélange de lithiophorite et de cryptomélane (tab. 1 et 2). La

diffractation des rayons X y met encore en évidence un composant très peu abondant qui pourrait être de la birnessite. Cependant, par leurs intensités relatives, les deux raies à 7,12 et 3,57 Å sont plus vraisemblablement attribuables à de faibles impuretés de chlorite ou de kaolinite, également fréquente dans les filons de quartz de la région méridionale du massif de Stavelot (FRANSOLET & BOURGUIGNON, 1978).

Le mélange lithiophorite-cryptomélane a été reconnu dans les carrières de Cahay, sises au sud est de Vielsalm (tab. 2). Dans les débris de quartz, il se présente en enduit noir à gris foncé, sous forme d'encroûtement à structure colloïdale, de masses botryoïdales ou stalactiformes. L'analyse chimique (tab. 1) confirme la dominance de la cryptomélane et fait apparaître une teneur notable en CoO et CuO. L'association de ce produit manganésifère avec les phosphates n'a pas été observée, bien que la turquoise et la libéthénite soient relativement fréquentes à cet endroit (MELON *et al.*, 1976).

## PROPRIETES MINERALOGIQUES

### LA LITHIOPHORITE D'OTTRÉ

De couleur gris foncé à noire et de densité  $3,35 \pm 0,01$ , la lithiophorite forme des encroûtements à structure botryoïdale. Dans les cavités, la surface mamelonnée altérée offre un aspect brun foncé. En contact avec le quartz, le minéral montre une zone cryptogrenue et prend une couleur gris de plomb avec éclat submétallique.

Sur le diffractogramme de poudre établissant l'identité de la lithiophorite (tab. 3), le repérage des raies de très faible intensité a réclamé une indexation complète afin de détecter les réflexions dues à d'éventuelles impuretés. Reprenant ainsi une méthode employée dans un cas analogue par MITCHELL & MEINTZER (1967), cette indexation s'est appuyée sur les données cristallographiques établies par WADSLEY (1952) plutôt que sur les conclusions de GIOVANOLI *et al.* (1973) qui adoptent un paramètre  $b$  trois fois plus grand, soit 8,70 Å, après avoir examiné, par diffraction électronique, des cristaux synthétiques de composition stoechiométrique avec Al: Li = 2:1. Le calcul des paramètres réticulaires de la lithiophorite d'Ottré, avec le programme d'affinement d'EVANS *et al.* (1963), fournit  $a = 5,047$  (1),  $b = 2,882$  (1),  $c = 9,585$  (1) Å et  $\beta = 100^{\circ}2'$  (1').

En plus du quartz, seule impureté détectée par dif-

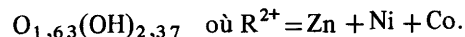
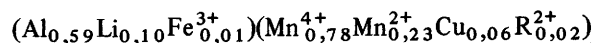
Bihain		Malempré		Cahay		(1)
I/I.	d(Å)	I/I.	d(Å)	I/I.	d(Å)	
30	9,50	65	9,43	40	9,42	L
	-	5	7,12		-	K(?)
10	6,95	10	6,96	25	6,94	C
10	4,90	10	4,89	20	4,91	C
100	4,73	100	4,73	100	4,71	L
	-	5	4,25	5	4,25	Q
2	4,018		-		-	N
	-	5	3,57		-	K(?)
	-	2	3,49	5	3,48	C
	-	15	3,343	30	3,343	Q
10	3,152	10	3,152		-	L
5	3,122	5	3,119	20	3,118	C
5	2,513	5	2,505	5	2,515	L
	-	5	2,454	5	2,456	Q
20	2,396	20	2,391	30	2,391	C
30	2,379	30	2,373	25	2,382	L
	-	5	2,284	2	2,281	Q
2	2,200		-	5	2,202	C
10	2,156	5	2,156	10	2,152	C
	-		-	5	2,130	C
	-		-	1	1,978	Q
20	1,886	10	1,884	15	1,882	L
5	1,837	5	1,836	10	1,836	C
	-	5	1,819	5	1,819	Q
	-		-	1	1,672	Q
2	1,644	2	1,639	5	1,647	C
5	1,577	5	1,581	5	1,575	L
5	1,541	5	1,542	5	1,541	Q, C
5	1,455	10	1,453	5	1,460	L
5	1,428	5	1,429	5	1,427	C
2	1,398	5	1,393	5	1,396	L

Tableau 2.- Diffractogrammes de poudre des mélanges lithiophorite - cryptomélane

Radiation : Fe  $K\alpha = 1,9373 \text{ \AA}$

(1) : Identification des minéraux; L = lithiophorite; C = cryptomélane; N = nsutite; Q = quartz; K = kaolinite.

fraction des rayons X et exprimée ici en pourcentage d'insoluble, l'analyse chimique (tab. 4) donne 0,14 %  $K_2O$  qui pourrait indiquer une légère contamination par la cryptomélane. Cependant, des analyses chimiques font état de 0,21 % et 0,25 %  $K_2O$  et aucune allusion n'est faite à la présence de cryptomélane en impureté (FLEISCHER & FAUST, 1963 et WILSON *et al.*, 1970). Aussi, en première approximation et comme l'ont fait WILSON et ses collaborateurs, la teneur en  $K_2O$  est-elle négligée dans le calcul des nombres de cations intervenant dans la formule de la lithiophorite, ainsi que  $MgO$ ,  $CaO$  et  $Na_2O$  en très faibles pourcentages (tab. 4). L'établissement de la formule structurale basée sur les travaux de WADSLEY (1952) conduit à



Par son rapport  $Li/(Al + Fe^{3+} + Li) = 0,14$ , la lithiophorite d'Ottré se rapproche de celles notées C, 1, 2 et 3 par FLEISCHER & FAUST (1963) et de celle de Lecht, Banffshire (WILSON *et al.*, 1970). Elle se distingue par sa richesse en  $MnO$  et, surtout, présente le terme le plus en  $CuO$  (3,19 %) actuellement connu. La présence du  $Cu$  dans le minéral a été contrôlée qualitativement au microscope électronique à balayage du B.R.G.M. (Orléans).

La courbe ATD de la lithiophorite d'Ottré (fig. 1) est très caractéristique et comparable à celles de la littérature. Le pic endothermique démarre vers 310°C et présente son maximum à 428°C. Il est franchement asymétrique avec une inflexion bien marquée à 385°C, antérieurement observée et attribuée à une déshydroxylation en deux stades (FLEISCHER & FAUST, 1963 et WILSON *et al.*, 1970). La température du pic principal à 428°C est inférieure aux valeurs 480-510°C indiquées par FLEISCHER & FAUST; elle se rapproche de celle de 433°C, notée par WILSON *et al.* Vers 630°C, apparaît encore une légère dépression endothermique.

Dès 100°C, l'analyse thermopondérale montre une faible perte de poids, s'accroissant progressivement et devenant très nette à partir de 335°C. Son interruption à 456°C marque la fin du processus de déshydroxylation sur la courbe ATD (fig. 1). La perte de  $H_2O$  totale, enregistrée à cette température correspond à 14,60 %, en bon accord avec la teneur en  $H_2O$  de 14,47 % obtenue par la méthode de Penfield (tab. 4). Le produit continue à perdre du poids jusqu'à 800°C environ. Cette perte supplémentaire de 6,60 % correspond à un processus de réduction de  $Mn^{4+}$ . Compte tenu de l'importance de la perte en oxygène,  $Mn^{4+}$  doit se réduire en  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{2+}$ . Cette réduction jusqu'à l'état bivalent a été contrôlée chimiquement par FLEISCHER & FAUST (1963). Le diffractogramme de poudre de la lithiophorite, portée à 900°C, correspond à la phase "spinelle Li-Al-Mn" décrite par ces deux auteurs. Le spectre montre également la présence du quartz, n'ayant pas réagi avec les oxydes de  $Mn$ , et une réflexion à 2,71 Å, peu intense, qui pourrait correspondre à la partridgeite  $Mn_2O_3$  (tab. 5).

#### LA NSUTITE DE BIHAIN

Comme l'association intime de lithiophorite et de cryptomélane, la nsutite de Bihain présente un aspect massif et cryptogrenu. Toutefois, elle s'y remar-

Tableau 3.- Dépouillement des diffractogrammes de poudre

Radiation : Fe K $\alpha$  = 1,9373 Å

l = large; Q = quartz; L = lithiophorite; C = cryptomélane

Lithiophorite, Ottré			Nsutite, Bihain			Cryptomélane, Bihain		
I/I $\circ$	d <sub>obs.</sub> (Å)	hkl	I/I $\circ$	d <sub>obs.</sub> (Å)	hkl	I/I $\circ$	d <sub>obs.</sub> (Å)	hkl
	d <sub>calc.</sub> (Å)			d <sub>obs.</sub> (Å)			d <sub>calc.</sub> (Å)	
35	9,44	001	10	9,44 (L)		10	9,46 (L)	
100	4,72	002	10	6,93 (C)		95	6,96	110
2	4,25 (Q)		35	4,72 (L)		60	4,92	200
5	3,343(Q)		10	4,43		30	4,73 (L)	
5	3,146	003	100	4,007		10	3,477	220
5	2,497	110	20	3,343(Q)		5	3,343(Q)	
5	2,456(Q)		5	3,120		70	3,118	130
35	2,376	$\bar{2}$ 02	25	2,593		10	2,466	400
5	2,306	201	54	2,428		100	2,396	121
1	2,234(Q)		35	2,373(+L)		10	2,334	330
2	2,137(+Q)	$\bar{2}$ 03	35	2,343		15	2,202	240
1	2,050	202	10	2,230(+Q)		45	2,156	301
		$\bar{1}$ 13	65	2,136(+Q)		5	1,931	150
25	1,882	$\bar{2}$ 04	15	2,085		30	1,833	141
2	1,818(Q)		10	1,887(+L)		10	1,643	600
5	1,577	$\bar{2}$ 04	5	1,820(+Q)		25	1,542	251
		$\bar{1}$ 15	50	1,643(+C)				
		006	30	1,620				
1	1,541(Q)		10	1,486				
5	1,457	$\bar{3}$ 11	10	1,423				
5	1,448	$\bar{2}$ 06	15	1,371				
		115	15	1,365				
5	1,398	205						

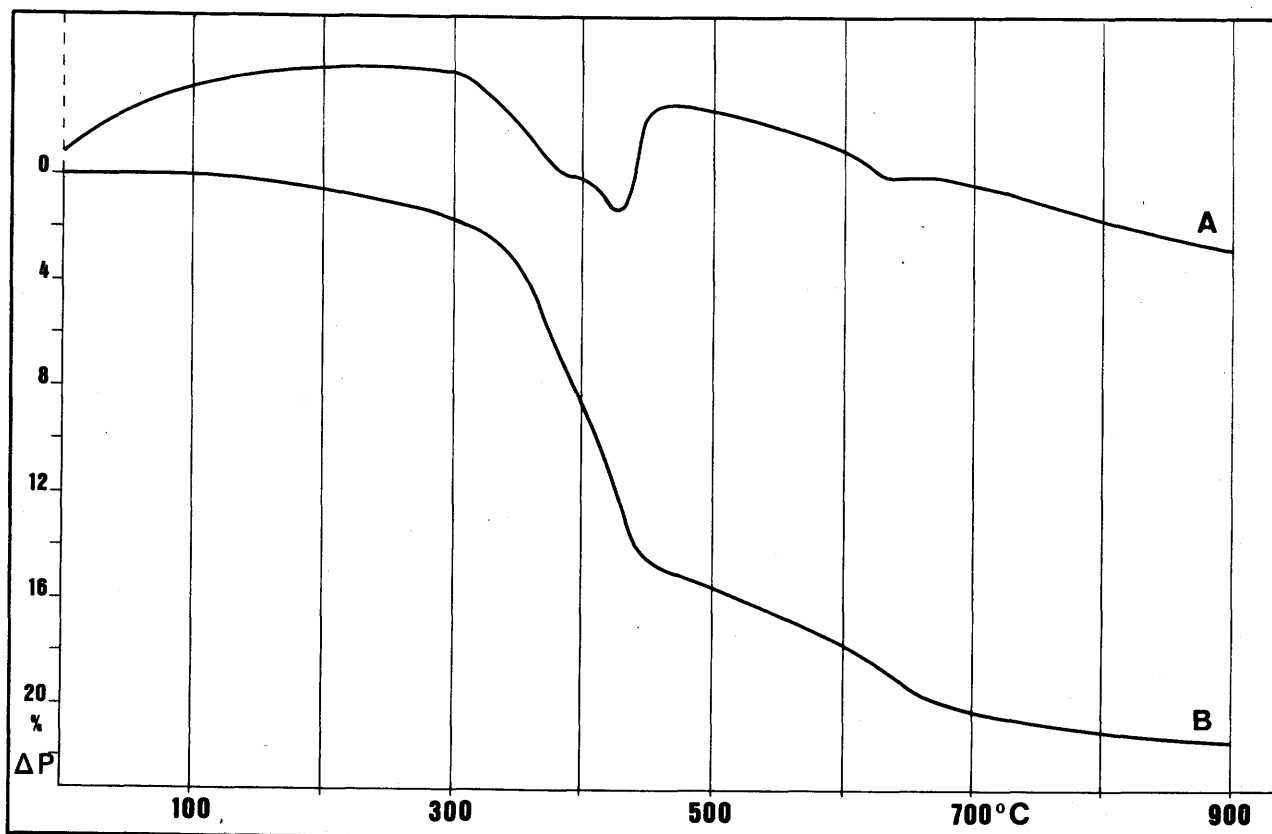
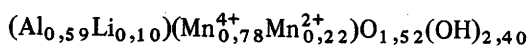


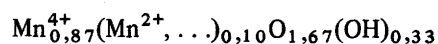
Figure 1.- Courbes d'analyse thermique différentielle (A) et thermopondérale (B) de la lithiophorite d'Ottre.

que notamment par une couleur franchement grise, un éclat plus métallique et une dureté plus élevée. Sa densité est de  $4,35 \pm 0,02$ .

Le diffractogramme de poudre, met en évidence la présence de lithiophorite et de cryptomélane sous forme d'impuretés peu abondantes (tab. 3). Dès lors, dans l'exploitation de l'analyse chimique (tab. 4), les teneurs en  $K_2O$  et en  $Li_2O$  sont respectivement attribuées à la cryptomélane et à la lithiophorite. Ce procédé est évidemment entaché d'erreurs. En effet,  $K_2O$  peut atteindre 0,22 o/o dans la composition chimique des nsutites étudiées par ZWICKER *et al.* (1962). De plus, sachant que la stoechiométrie n'est jamais atteinte dans les cryptomélanes naturelles et que celles-ci contiennent de l'eau, on retranche de l'analyse 0,36 o/o  $K_2O$  qui correspondent à 5,61 o/o de  $KMn_8O_{16}$ , composition idéale généralement admise par la cryptomélane (FAULRING *et al.*, 1960; PERSEIL & PINET, 1976). 5,50 o/o de lithiophorite sont défalqués sous forme de



formule idéalisée de la lithiophorite d'Ottre (voir ci-dessus) alors que le rapport Al:Li varie considérablement et que l'existence de lithiophorite très pauvre en  $Li_2O$ , voire même dépourvue de Li, est évoquée dans la littérature (PERSEIL, 1972). Vu la complexité des minéraux envisagés et au stade actuel des connaissances sur ces produits en provenance du massif de Stavelot, une telle méthode de calcul permet certainement une approche satisfaisante d'un problème sans solution vraiment rigoureuse. Par cette première approximation, le calcul des nombres de cations intervenant dans la formule structurale de la nsutite, contenant  $2(O+OH)$  (tab. 4), aboutit à une expression idéalisée



relativement proche de celles publiées par ZWICKER *et al.*, (1962). Comparée à la lithiophorite d'Ottre et à la cryptomélane de Bihain (tab. 4) la nsutite est particulièrement pauvre en Cu, Zn, Ni et Co; seule la teneur en MgO est un peu plus élevée.

L'examen diffractométrique et l'analyse chimique tendent à démontrer qu'il s'agit de nsutite s.s.



	Lithiophorite Otré		Nsutite Bihain		Cryptomélane Bihain	
MnO <sub>2</sub>	46,12	47,30	85,21	89,08	76,16	79,60
MnO	11,12	11,41	5,81	5,64	9,90	10,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,53	21,06	1,83	0,71	2,60	1,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,38	0,32	0,37	0,19	0,20
CuO	3,11	3,19	0,08	0,09	0,32	0,36
ZnO	0,23	0,23	0,10	0,12	0,23	0,26
NiO	0,21	0,21	0,04	0,04	0,02	0,02
CoO	0,38	0,39	0,08	0,09	0,09	0,10
MgO	0,01	-	0,10	0,12	0,02	0,02
CaO	0,06	-	0,06	0,07	0,05	0,05
Li <sub>2</sub> O	0,97	0,99	0,06	-	0,05	-
Na <sub>2</sub> O	0,02	-	0,15	0,18	0,64	0,69
K <sub>2</sub> O	0,14	-	0,36	-	2,95	3,18
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,41	14,84	3,91	3,49	4,18	3,72
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,43	-	0,36	-	0,58	-
insol.	2,06	-	0,75	-	0,57	-
total	100,22	100,00	99,22	100,00	98,55	100,00
Nombres de cations calculés sur la base de						
	8(O+OH)		2(O+OH)		16(O+OH)	
Mn <sup>4+</sup>	1,563		0,868		6,406	
Mn <sup>2+</sup>	0,463		0,068		1,000	
Al <sup>3+</sup>	1,187		0,012		0,238	
Fe <sup>3+</sup>	0,014		0,004		0,021	
Cu <sup>2+</sup>	0,115		0,001		0,028	
Zn <sup>2+</sup>	0,009		0,001		0,021	
Ni <sup>2+</sup>	0,009		0,001		-	
Co <sup>2+</sup>	0,014		0,001		0,007	
Mg <sup>2+</sup>	-		0,003		-	
Ca <sup>2+</sup>	-		0,001		0,007	
Li <sup>+</sup>	0,190		-		-	
Na <sup>+</sup>	-		0,004		0,154	
K <sup>+</sup>	-		-		0,476	
H <sup>+</sup>	4,733		0,328		2,888	

Tableau 4.- Analyses chimiques  
Analyse : J.M. SPEETJENS

vers 470°C. Un processus de réduction de Mn<sup>4+</sup> s'amorce donc avant la deuxième perte de poids, franche et correspondant parfaitement à la réaction endothermique de la courbe ATD. Vers 620°C, la perte résulte de la réduction du Mn<sup>4+</sup> en Mn<sup>3+</sup>. Au-delà de cette température, l'enregistrement d'une faible perte supplémentaire jusqu'à 900°C indiquerait une réduction nouvelle et progressive du Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>2+</sup>. A 900°C, la nsutite est complètement transformée en partridgéite et la raie peu intense à 2,48 Å (tab. 5) est vraisemblablement due à l'apparition de hausmannite observée vers 1000°C comme produit de transformation de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZWICKER *et al.*, 1962 et FAULRING, 1965).

#### LA CRYPTOMELANE DE BIHAIN

D'après MELON *et al.* (1976), la cryptomélane est omniprésente dans les produits manganésifères de la bordure méridionale du massif de Stavelot. A Bihain, ce

Lithiophorite, Otré			Nsutite, Bihain		
I/I <sub>0</sub>	d(Å)	Phases	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	Phases
35	4,78	S	25	3,83	P
15	3,34	Q	5	3,34	Q
25	2,93	S	100	2,714	P
1	2,75	?	5	2,512	P
5	2,706	P	5	2,481	H
100	2,495	S	35	2,350	P
5	2,398	S	5	2,218	P
25	2,067	S	5	2,102	P
2	1,817	Q	5	2,036	H ?
10	1,689	S	20	2,002	P
20	1,592	S	2	1,916	P
5	1,541	Q	20	1,841	P
25	1,463	S	5	1,714	P
			55	1,661	P
			5	1,608	P
			5	1,522	P
			1	1,486	P
			10	1,449	P
			25	1,417	P

Tableau 5.- Diffractogrammes de poudre des produits chauffés à 900°C

Radiation : Fe K = 1,9373 Å

Q = quartz; P = partridgéite; H = hausmannite; S = oxyde "Li-Mn-Al" de type spinelle (FLEISCHER & FAUST, 1963).

minéral, pratiquement pur dans les fissures des phyllades, se présente également sous forme de petites masses gris sombre à gris bleuté, assez denses (4,10 ± 0,02) avec une cassure conchoïdale et un éclat terreux à très faiblement submétallique.

Le diffractogramme de poudre (tab. 3) est comparable aux données de nombreux auteurs (FAULRING *et al.*, 1960 et PERSEIL & PINET, 1976). En se basant sur les recherches de A. et A.M. BYSTRÖM (1950) qui débouchent sur une symétrie tétragonale avec un groupe spatial I4/m, le calcul des paramètres réticulaires de la cryptomélane de Bihain fournit  $a = 9,847(2)$  et  $c = 2,858(2)$  Å. Le produit récolté, relativement mal cristallisé et assez riche en H<sub>2</sub>O, ne permet pas de contrôler une éventuelle symétrie monoclinique (MATHIESON & WADSLEY, 1950).

Les résultats de l'analyse chimique (tab. 4) sont également voisins de ceux connus dans la littérature.



Toutefois, la teneur en MnO, plus élevée que dans la majorité des cas, se rapproche d'une teneur également élevée, obtenue sur une cryptomélane de La Matte, Aude, France (PERSEIL & PINET, 1976). Sans prendre position, A. et A.M. BYSTRÖM (1950) suggèrent deux moyens d'établir la formule structurale des oxydes  $AB_8X_{16}$  en se basant sur  $X = O + OH = 16$  sur  $X = O = 16$ ; A représente les gros cations (K pour la cryptomélane, Ba pour la hollandite, Pb pour la coronadite, Na pour la manjiroite) et B, les petits cations ( $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ , ...). Après avoir défalqué 4,59 % de lithiophorite sur la base de l'approximation développée précédemment, le calcul des nombres de cations dans la formule (tab. 4) s'appuie sur  $O + OH = 16$ , comme l'ont fait PERSEIL & PINET (1976). Dans le cas d'une formule établie avec  $16(O + OH)$  par maille, la densité calculée est 4,19 alors que la densité mesurée est 4,10. Cet écart pourrait être dû à un excès d'eau dans la cryptomélane, résistant au séchage à 100°C pendant 24 h.

### CONCLUSIONS

Les résultats de cette investigation effectuée sur des oxydes et des hydroxydes de manganèse en relation avec les filons de quartz à Ottré, Bihain, Malempré et Vielsalm, tendent à montrer la fréquence du mélange lithiophorite-cryptomélane. Sur la base des analyses chimiques et de l'examen diffractométrique, les proportions de ces deux constituants varient notablement d'un prélèvement à l'autre. L'hypothèse selon laquelle le "lithion-psilomelan" analysé par LASPEYRES (1876) serait un mélange lithiophorite-cryptomélane, pourrait ainsi se vérifier (FRANSOLET & MELON, 1975).

A l'occurrence de lithiophorite pure de Salmchâteau, décrite par ces deux auteurs et trop rare pour envisager une analyse chimique par voie humide, s'ajoute celle d'Ottré où ce minéral abondant se singularise par sa richesse en CuO (3,19 %).

Cette recherche confirme également la présence de nsutite en Belgique, recueillie en place à Bihain. L'analyse chimique et la diffraction des rayons X conduisent plus précisément à l'identification de nsutite s.s. La mesure de densité, soit 4,35, comparée aux données de ZWICKER *et al.* (1962) tend vers la même conclusion. D'éventuels critères de distinction entre la nsutite manganéuse et la nsutite s.s., basés sur le comportement thermique et les températures de réactions endothermiques, appellent quelques réserves.

Du point de vue génétique, lithiophorite, nsutite et cryptomélane sont des minéraux largement répandus dans les dépôts de manganèse d'origine supergène. On considère généralement que la nsutite peut être remplacée par la cryptomélane (KIM, 1974) et que la lithiophorite résulterait d'une altération de cryptomélane (PERSEIL, 1972). Contrairement à la lithiophorite et à la cryptomélane rencontrées dans des gisements de type très divers, la présence de nsutite est plus significative et sa découverte à Bihain pose certainement un problème génétique intéressant. En effet, la majorité des occurrences de nsutite sont en relation avec les carbonates riches en manganèse (ZWICKER *et al.*, 1962). Dans de telles conditions de formation, la rhodocrosite constitue le terme primaire de la séquence d'altération généralement observée et qui peut être schématisée comme suit :

rhodocrosite  $\rightarrow$  birnessite  $\rightarrow$  nsutite  $\rightarrow$  cryptomélane et/ou pyrolusite

avec un processus d'oxydation croissant de  $Mn^{2+}$  vers  $Mn^{4+}$  (BRICKER, 1965 et KIM, 1974). De plus, dans le gisement de nsutite à Bihain, des cavités de forme rhomboédrique ont été détectées dans les débris de quartz (BOURGUIGNON, communication personnelle). Ces deux observations permettent de supposer la présence de rhodocrosite, en profondeur dans certains filons de quartz et ainsi préservée des processus d'oxydation superficielle.

Toutefois, pour étayer cette hypothèse, il serait souhaitable de multiplier les investigations minéralogiques sur les associations d'oxydes ou hydroxydes de manganèse dans cette région et d'envisager un examen analogue des filons de quartz du bassin de la Lienne, dans lesquels la rhodocrosite est associée à la chlorite et à la spessartine.

### REMERCIEMENTS

Cette recherche a pu être achevée à l'Institut de Minéralogie de la Ruhr-Universität Bochum, grâce à une bourse de recherche (1978-79) de la Fondation Alexander von Humboldt à qui l'auteur adresse sa sincère reconnaissance. Il remercie chaleureusement Docteur G. OELSCHLEGEL et Mme H. NOWARA qui ont bien voulu se charger de l'enregistrement des courbes thermiques, ainsi que M.P. JEANROT (B.R. G.M., Orléans). Le manuscrit a été critiqué par M. le Professeur P. BOURGUIGNON.

## BIBLIOGRAPHIE

- BERGER, P., 1965. Les dépôts sédimentaires de manganèse de la Liègne inférieure. *Ann. Soc. géol. Belgique* 88 : 246-267.
- BRICKER, O., 1965. Some stability relations in the system Mn-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 25° and one atmosphere total pressure. *Amer. Mineralogist*, 50 : 1296-1354.
- BYSTRÖM, A. & BYSTRÖM, A.M., 1950. The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. *Acta Cryst.* 3 : 146-154.
- EVANS, H.T., APPLEMAN, D.E. & HANDWERKER, S.S., 1963. The least squares refinement of crystal unit cells with powder diffraction data by an automatic computer indexing method. (Abstr.) *Amer. Crystallogr. Ass. Meeting*, 3.
- FAULRING, G.M., 1965. Unit cell determination and thermal transformations of nsutite. *Amer. Mineralogist*, 50 : 170-179.
- FAULRING, G.M., ZWICKER, W.K. & FORGENG, W.D., 1960. Thermal transformations and properties of cryptomelane. *Amer. Mineralogist*, 45 : 946-959.
- FLEISCHER, M. & FAUST, G.T., 1963. Studies on manganese oxide minerals. VII. Lithiophorite. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.*, 43 : 197-216.
- FRANSOLET, A.M. & MELON, J., 1975. Données nouvelles sur des minéraux de Belgique. *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 44 (1-2) : 157-160.
- FRANSOLET, A.M. & BOURGUIGNON, P., 1978. Pyrophyllite, dickite et kaolinite dans les filons de quartz du massif de Stavelot. *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 47 (5-8) : 213-221.
- GIOVANOLI, R., BÜHLER, H. & SOKOLOWSKA, K., 1973. Synthetic lithiophorite : electron microscopy and X-ray diffraction. *J. Microscopie* 18 : 271-284.
- KIM, S.J., 1974. Mechanism of formation of supergene manganese oxide ores at the Janggun Mine, Korea. *N. Jb. Mineral. Mh.* 1974, H. 8 : 371-384.
- KIM, S.J., 1975 a. Mineralogical studies on the manganese deposits at the Janggun mine, Korea. *J. National Academy of Sciences, Korea*, 14 : 21-175.
- KIM, J., 1975 b. Mineralogical and genetic significances of nsutite in supergene manganese oxide ores. *Fortschr. Mineral.* 52, Spec. Issue IMA-papers 9th meeting Berlin 1974 : 361-368.
- LASPEYRES, H., 1876. Der Lithion-Psilomelan von Salmchâteau in Belgien und die chemische Constitution der Psilomelane. *J. praktische Chemie*, 13 : 1-28.
- MATHIESON, A.McI. & WADSLEY, A.D., 1950. The crystal structure of cryptomelane. *Amer. Mineralogist*, 35 : 99-101.
- MELON, J., BOURGUIGNON, P. & FRANSOLET, A.-M., 1976. Les minéraux de Belgique. Ed. Lelotte, Dison, 280 pp.
- MITCHELL, R.S. & MEINTZER, R.E., 1967. Lithiophorite from Charlottesville, Virginia. *Amer. Mineralogist*, 52 : 1545-1549.
- PERSEIL, E.A., 1972. Quelques précisions sur la lithiophorite et l'absolite. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 275 (D) : 1019-1021.
- PERSEIL, E.A. & PINET, M., 1976. Contribution à la connaissance des romanéchites et des cryptomélanes - coronadites - hollandites. *Traits essentiels et paragenèses. Contrib. Mineral. Petrol.*, 55 : 191-204.
- RAUWN, H. (de), 1907. Sur un gîte filonien de manganèse en Ardennes. *Ann. Soc. géol. Belgique*, 35 : M13-M19.
- WADSLEY, A.D., (1952). The structure of lithiophorite, (Al, Li) MnO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. *Acta Cryst.* 5 : 676-680.
- WILSON, M.J., BERROW, M.L. & McHARDY, W.J., 1970. Lithiophorite from the Lecht mines, Tomintoul, Banffshire. *Mineral. Mag.*, 37, n° 289 : 618-623.
- ZWICKER, W.K., GROENEVELD-MEIJER, W.O.J. & JAFFE, H.W., 1962. Nsutite - a widespread manganese oxide mineral. *Amer. Mineralogist*, 47 : 246-266.