

MICROFICHE ETABLIÉ A PARTIR DE
L'UNITE DOCUMENTAIRE
N

جديدة منجزة حسب الوثيقة
رقم :

7 2 1 0 4 1

ROYAUME DU MAROC

المملكة المغربية

المركز الوطني للتوثيق
CENTRE NATIONAL DE DOCUMENTATION

SERVICE DE REPROGRAPHIE
ET IMPRIMERIE

B.P. 826

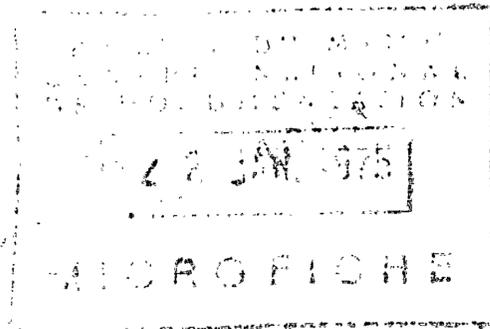
RAFIAT



مصلحة الطباعة والتصوير
ص.ب. 826 الرباط

F

1

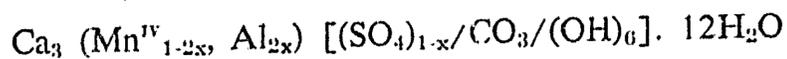


Une variété aluminifère de jouravskite à Tachgagalt (Anti-Atlas Maroc)

par

Christophe GAUDEFROY (†), Jacques, E. DIETRICH, Marcel ORLIAC
& François PERMINGEAT *

Résumé : Hexagonal $P6_3/m$ cm (ou $P6_3$ cm ou $P6c2$). $a = 10,997$ $c = 10,610$
 $\pm 0,003$ Å $Z = 2$. Diagramme de poudre identique à celui de la jouravskite.,
à part trois raies : 7,1 ff ; 4,35 fff ; 3,03 fff manquantes par extinction. d_{mes}
variable au moins de 1,91 à $1,87 \pm 0,01$. $dx = 1,88$. En fines aiguilles roses.
Clivage (10.0) parfait. Uniaxe négatif. $n_p = 1,548$ $n_g = 1,556$. Formule sem-
blable à celle de la jouravskite :



L'analyse donne $x = 0,13$ mais x est sans doute variable d'un cristal à l'autre,
au moins dans l'intervalle $x = 0,07$ à $0,15$. Formée tardivement par l'action
des fumerolles volcaniques, dans le minerai à hausmannite et minéraux rares
(marokite, gaufroyite, henritermiérite, despujolsite) du filon 2 de Tachgagalt
(Anti-Atlas, Maroc), à une température un peu plus élevée que la jouravskite
normale.

HISTORIQUE ET ETYMOLOGIE

Au cours de l'étude des minéraux rares du
filon 2 de Tachgagalt (Anti-Atlas, Maroc), pour-
suivie depuis près de dix ans, notre attention avait
été attirée très tôt par un minéral rose, en fines
aiguilles, dispersé çà et là dans le minerai. Sa rareté
nous en a fait différer l'examen détaillé. Nous
pensions avoir affaire à un nouveau minéral de
manganèse, nettement différent de tous les autres
minéraux de Tachgagalt.

Cependant, au fur et à mesure que l'étude
progressait, l'étroite parenté avec la jouravskite
se précisait. Enfin la détermination de la structure
et une analyse chimique nous mettent maintenant
en mesure de considérer le minéral rose de Tach-
gagalt comme une simple variété de jouravskite.
Il en diffère à la fois :

— du point de vue structural, par une symétrie
plus poussée dont les particularités sont exposées
dans la thèse de A. Aubry (Nancy, 1969) ;

— du point de vue chimique, par une teneur signi-
ficative en aluminium.

Donnant le pas, pour la nomenclature, à la va-
riation de la composition chimique, plus facile à
expliquer par un simple qualificatif, nous désigne-
rons la nouvelle variété de jouravskite par le nom
de « jouravskite aluminifère ».

PROPRIETES MACROSCOPIQUES ET OPTIQUES

La jouravskite aluminifère se présente en fines
aiguilles roses de moins d'un millimètre de lon-
gueur maximale. Les aiguilles sont souvent grou-
pées en houppes dans de très petites géodes (moins
de 2 mm³) dispersées dans un minerai massif
constitué principalement de gaufroyite à laquel-
le s'associent de la hausmannite et de la calcite.

On distingue quelquefois le contour hexagonal
prismatique, limité par les faces (10.0) qui corres-
pondent à un clivage parfait et très facile.

En plaques minces, la jouravskite aluminifère
est incolore ou très faiblement rosée, sans pléochroïsme sensible ; cependant, sur des fragments
un peu épais, on distingue un faible pléochroïsme.

* J.E. D. ; M. O. & F.P. : Laboratoire de minéralogie et
cristallographie, associé au CNRS, Université Paul Saba-
tier, 31. Toulouse

de rose clair suivant n_{\parallel} à rose très pâle, un peu jaunâtre, suivant n_{\perp} . Elle est uniaxe négative, avec biréfringence faible : $n_p = 1,548$; $n_e = 1,556 \pm 0,002$. Les teintes de polarisation sont anormales, passant du gris au jaune rose, puis au rose, dans le premier ordre.

Il faut insister sur la couleur du minéral, variant d'un rose pur transparent à un rose délavé opaque, car elle s'oppose à la couleur vert-jaune de la jouravskite normale, constituant le caractère distinctif le plus frappant. Si, dans les cristaux de jouravskite normale, il y a parfois des taches

rosées, nous n'avons jamais observé de véritables transitions de couleurs entre les deux types.

PROPRIÉTÉS RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Par sa symétrie hexagonale et les dimensions de sa maille, la jouravskite aluminifère ne se distingue pas de la jouravskite normale (tabl. 1). Les différences, qui en font une variété structurale, apparaissent dans les particularités de la structure (Aubry, 1969).

TABEAU 1

Propriétés comparées de la jouravskite et de sa variété aluminifère.
Les données radiocristallographiques sont celles de A. Aubry (1969).

	Jouravskite	Jouravskite aluminifère
Symétrie	Hexagonal $P6_3$ ou $P6_3/m$	Hexagonal $P6_3/mcm$ (ou $P6_3cm$ ou $P6\bar{c}2$)
a en Å	$11,06 \pm 0,03$	$10,997 \pm 0,003$
c en Å	$10,50 \pm 0,03$	$10,610 \pm 0,003$
V en Å ³	1112 ± 9	1111 ± 1
Z	2	2
Densités : d_{mes}	$1,95 \pm 0,01$	$1,81 \text{ à } 1,92 \pm 0,01$
d_x	$1,93 \pm 0,02$	1,88
Optique :	jaune-verdâtre un axe négatif	rose uniaxe négatif
n_p	$1,548 \pm 0,002$	$1,548 \pm 0,002$
n_e	$1,556 \pm 0,002$	$1,556 \pm 0,002$
Composition chim.	$Ca_xMn^{IV}_{1-x} [SO_4 CO_3 (OH)_6] \cdot 12 H_2O$	$Ca_x(Mn^{IV}_{1-x}Al_x) [SO_4]_x CO_3 (OH)_6 \cdot 12 H_2O$

Signalons seulement ici que les diagrammes de poudre, quoique presque identiques, traduisent les différences de groupes d'espace par les extinctions systématiques ($h0l$) avec $l=2n+1$ dans la jouravskite aluminifère, caractéristiques de l'existence d'un miroir translatore de type c. Les raies à $7,1$ fff(10.1), $4,35$ fff(20.1) et $3,03$ Å fff(30.1), du diagramme de poudre de la jouravskite normale, n'existent pas dans celui de la jouravskite aluminifère.

COMPOSITION CHIMIQUE

Analyses qualitatives. Des recherches qualitatives systématiques des éléments constitutants ont été faites à la microsonde électronique. Les seuls

éléments décelés, de nombre atomique au moins égal à celui du bore, sont : Mn, Ca, Al, S, O, C, Si, et Fe. Le minéral se deshydratant sous la microsonde, il n'a pas été possible de procéder à des dosages de ces éléments ; on peut seulement dire que le fer est très peu abondant.

Analyse chimique qualitative. Par concentrations fractionnées sur liqueurs denses et par tri sous loupe binoculaire, nous avons pu obtenir environ 150 mg de jouravskite aluminifère, pratiquement pure, et, en particulier, à peu près exempte de calcite.

Les dosages ont été effectués par les méthodes suivantes :

— le manganèse par colorimétrie après oxydation au périodate ;
 — le calcium par spectrophotométrie de flamme, avec contrôle par absorption atomique ;
 — l'aluminium en émission de flamme acétylène-protoxyde d'azote ;
 — SO_3 par néphélométrie du sulfate de baryum ;
 — SiO_2 par colorimétrie du complexe silicomolybdique ;

— l'eau totale, par gravimétrie en tube de Penfield (voir ci-dessous) ;
 — enfin, la teneur en CO_2 a été obtenue par différence entre la perte au feu et la teneur en eau, en tenant compte de la libération d'oxygène liée à la formation de marokite par réaction de MnO_2 sur CaO (voir ci-dessous).

Les résultats de l'analyse sont consignés dans le tableau 2.

TABLEAU 2
Analyse de la jouravskite aluminifère de Tachgagalt

	1	2		3
CaO	26,8	478	Ca	6
MnO	8,9	125	Mn ^{IV}	1,56
O libér.	1,9	119	—	—
Al_2O_3	2,2	21	Al	0,52
SiO_2	0,7	11	—	—
SO_3	8,7	109	SO_4	1,36
CO_2	7,2	164	CO_3	2,05
$\text{H}_2\text{O} - 150$	34,8/	1933	H_2O	24,27
$\text{H}_2\text{O} + 150$	7,9\	439	OH	11,02
Totai	99,1			

1 — Analyse sur 150 mg de jouravskite soigneusement triée, par M. Orliac.
 2 — Nombre de millimoles correspondant à l'analyse 1.
 3 — Rapports atomiques et molaires, calculés sur la base de 6 atomes de Ca.

ESSAIS THERMIQUES

Une fraction de 50 mg environ, de l'échantillon pur analysé, a été chauffée progressivement dans l'air, par paliers successifs, à température croissante. Pour chaque palier, le chauffage a été

prolongé jusqu'à poids constant ; entre deux chauffages l'échantillon a été préservé d'une réhydratation éventuelle en le plaçant dans un exsiccateur.

Les pertes de poids mesurées à chaque température sont notées dans le tableau 3, et l'allure

TABLEAU 3
Pertes de poids cumulées par chauffage à température constante dans l'air de 50 mg de jouravskite aluminifère

température	perte %	température	perte %
100°	30,3	450°	43,2
150°	34,3	500°	45,0
200°	35,4	600°	49,4
250°	38,4	700°	50,5
300°	40,3	800°	50,8
350°	41,4	900°	50,9
400°	42,2	1000°	50,9

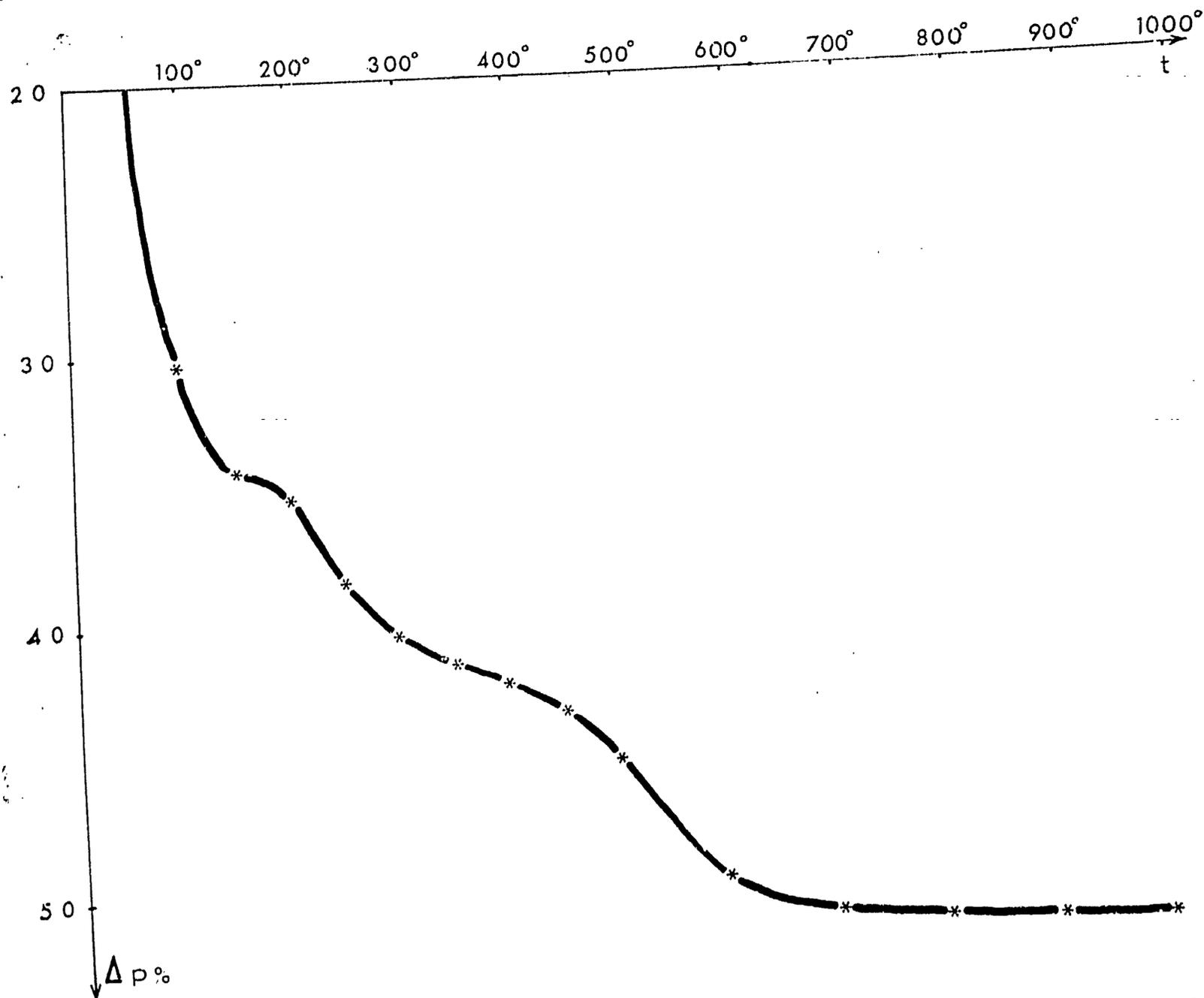


FIG. 1 : Perte de poids Δp % de la jouravskite aluminifère en fonction de la température t (cf. tableau 3).

de la déshydratation est donnée par la courbe de la figure 1.

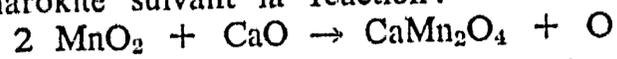
On constate :

— une perte de poids très rapide et forte jusqu'à 150°C, puis un ralentissement très net de la perte jusqu'à environ 200°. Cette variation brutale de la vitesse de déshydratation correspond à deux types d'eau de constitution : l'un faiblement lié sous forme de H_2O , l'autre fortement lié sous forme de OH. Il n'est pas possible d'assigner une température précise de séparation, mais on ne doit pas être loin de la réalité en admettant que la perte à 150° représente la totalité des H_2O sans qu'il y ait encore eu départ de OH. Cette valeur est reportée dans le tableau 2 comme $H_2O_{150^\circ}$.

— une perte de poids à nouveau rapide à partir de 200°, qui se ralentit vers 400°. La perte totale est alors de 42,2 % ; elle concorde très bien avec

la teneur totale en H_2O de 42,7 % obtenue au tube de Penfield. La teneur en H_2O sous forme de OH est alors de $42,7 - 34,8 = 7,9$ % ; cette valeur est reportée dans le tableau 2 comme $H_2O_{150^\circ}$.

Enfin, entre 400° et 1000°C, une perte de poids qui représente la teneur en CO_2 , augmentée de la perte d'oxygène consécutive à la formation de marokite suivant la réaction :



Cette perte d'oxygène, calculée à partir de la teneur en manganèse de l'analyse, est de 1,0 %.

On peut alors calculer la teneur en CO_2 du minéral, en retranchant de la perte totale à 1000°, la teneur en eau de 42,7 % (tube de Penfield) et la perte d'oxygène. On obtient :

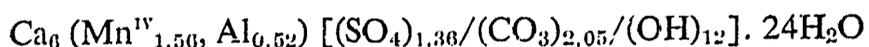
$$\% CO_2 = 50,9 - 42,7 - 1,0 = 7,2 \%$$

chiffre reporté dans le tableau 2.

ETABLISSEMENT DE LA FORMULE CHIMIQUE

Le tableau 2 (col. 3) donne les nombres d'atomes et de groupements dans l'unité formulaire, calculés sur la base de 6 atomes de calcium. La petite quantité de silice donnée par l'analyse a été négligée, car elle provient probablement d'impuretés.

En s'appuyant sur les études de structure (Granger & Protas, 1969; Aubry, 1969), on peut évidemment arrondir à 24 et 12 respectivement les nombres de groupements H₂O et OH, et admettre un remplacement partiel de Mn par Al. La formule de la jouravskite aluminifère s'écrit alors :

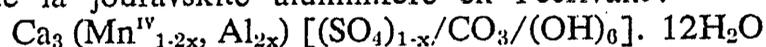


Le déficit en charges +, dû au remplacement de manganèse tétravalent par de l'aluminium trivalent, est compensé électriquement par un déficit en groupements SO₄. On constate cependant que l'analyse donne un déficit en SO₄ un peu plus élevé qu'il ne serait nécessaire pour rétablir l'équilibre électrique ; cela peut s'expliquer :

— soit par une précision insuffisante de l'analyse en ce qui concerne SO₄ ;

— soit par la présence d'un peu de manganèse trivalent parmi le manganèse tétravalent.

En définitive, on peut schématiser la formule de la jouravskite aluminifère en l'écrivant :



L'analyse chimique donne x = 0,13 ; les variations de x sont discutées ci-dessous.

DENSITE ET TENEUR EN ALUMINIUM

Le remplacement du manganèse par l'aluminium dans la jouravskite ne modifie pratiquement pas les dimensions de la maille élémentaire (tab. I), tout au moins lorsque ce remplacement ne va pas très loin. Il n'affecte guère les indices de réfraction, à cause sans doute de la très forte teneur en eau. Par contre il se manifeste spectaculairement par le changement de couleur, du jaune-verdâtre au rose, mais cet effet ne peut être expliqué pour le moment.

La densité paraît susceptible de fournir un moyen commode d'estimer la teneur en aluminium. En effet on peut, en première approximation, considérer comme constant le volume de la maille élémentaire ; la variation relative de la densité est alors égale à la variation relative de la masse formulaire. Celle-ci tombe de 649 pour le terme exempt d'aluminium (x=0) à 573 pour le terme hypothétique exempt de manganèse (x=0,50). L'abaissement théorique correspondant de la densité calculée va de 1,941 à 1,714 ; il est schématisé par la droite de la figure 1 et peut se calculer à l'aide de la formule :

$$\Delta d = -0,45 x$$

La densité a été mesurée par immersion dans un mélange de bromoforme et de méthanol, sur

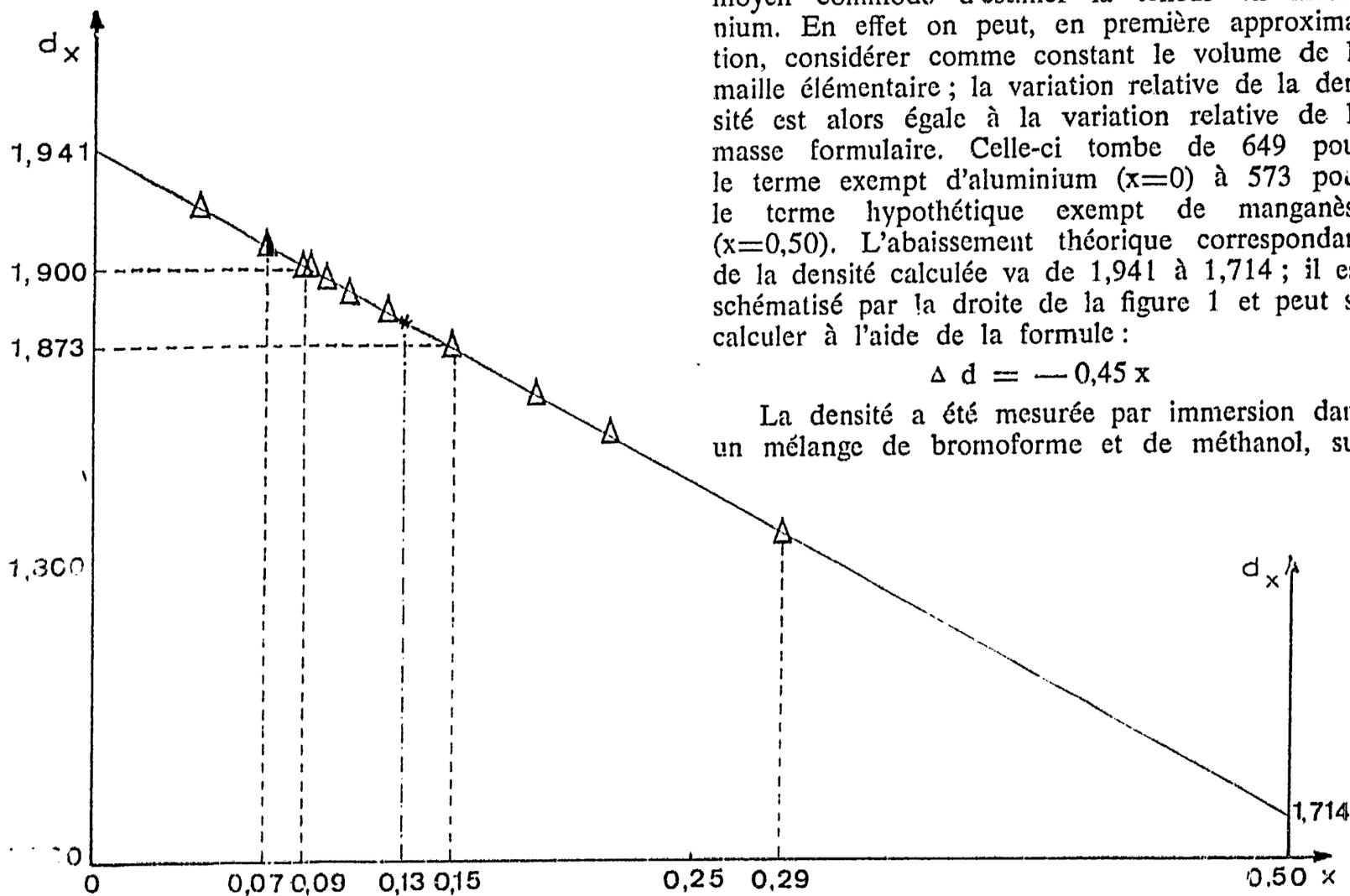


FIG. 2 : Variations de la densité calculée de la jouravskite aluminifère en fonction de la teneur en Al exprimée par x (= moitié du nombre d'atomes Al remplaçant Mn dans la formule théorique). Le volume de la maille élémentaire est supposé constant V = 1111 Å³. Sur la droite, les densités mesurées sont représentées par des triangles, et les densités théoriques correspondant à l'échantillon analysé et au cristal utilisé pour l'étude de la structure, respectivement, par une étoile et un demi-triangle plein qui se superpose à un triangle représentant une densité mesurée.

12 grains isolés et soigneusement triés de jouravskite aluminifère, prélevés sur des fragments variés de minerai. Les valeurs trouvées, reportées sur la figure 1, s'étagent de :

$$d_{mes} = 1,81 \text{ à } 1,90 \pm 0,01.$$

Les valeurs les plus fréquentes (quartiles médians) se situent dans l'intervalle :

$$d_{mes} = 1,87 \text{ à } 1,90 \pm 0,01.$$

On remarque que la densité calculée à partir de la teneur en aluminium donnée par l'analyse chimique (tab. 2) avec $x = 0,13$, soit $d_x = 1,88$ se place dans cet intervalle. L'étude de la structure (Aubry, 1969) a permis de situer vers $x = 0,07$ la teneur en Al du cristal utilisé, dont la densité calculée $d_x = 1,91$ est, compte tenu de la marge d'erreur, à la limite supérieure de l'intervalle médian ci-dessus.

Les mesures de densité semblent bien démontrer que la teneur en aluminium de la jouravskite aluminifère est variable d'un échantillon à l'autre. On peut sans doute admettre, dans cette perspective, un intervalle de $x = 0,07$ à $x = 0,15$ (cf. fig. 1). Le prolongement vers le terme exempt d'aluminium reste probable. Par contre, vers les fortes teneurs en Al, la valeur maximale $x = 0,29$, indiquée par une seule mesure de densité, doit être considérée comme douteuse.

CONSIDERATIONS GENETIQUES

Dans la paragenèse à minéraux rares de Tachgagalt, la jouravskite aluminifère est l'un des derniers minéraux formés. Elle est certainement postérieure à la marokite, la hausmannite, la braunite, la gaudefroyite, la crednérite, la manganite et l'henritermiérite. Son mode de gisement, en

petites géodes très dispersées dans les minéraux noirs massifs, rappelle celui de la despujolsite ; cependant elle est nettement plus fréquente. Elle n'est pas, contrairement à la jouravskite normale, étroitement associée à de la calcite tardive abondante, et aucune concentration notable n'a été observée.

On peut donc admettre que la jouravskite aluminifère a été déposée par les fumerolles volcaniques tardives imprégnant le remplissage filonien, un peu avant la jouravskite normale, à une température légèrement plus élevée.

Cette interprétation est renforcée par une particularité de la structure. En effet, le remplacement de l'atome Mn^{IV} , dans les octaèdres $Mn(OH)_6$, par un atome Al, un peu plus gros, provoque une légère dilatation (Aubry, 1969). Il doit donc se faire d'autant plus facilement que la température est plus élevée. Ainsi au cours du refroidissement des fumerolles il se formerait d'abord de la jouravskite aluminifère, avec une teneur en aluminium probablement variable, puis, la température s'abaissant, de la jouravskite normale, exempte d'aluminium.

CONSERVATION DES ECHANTILLONS TYPES

De nombreux échantillons du minerai à minéraux rares du filon 2 de Tachgagalt contiennent des traces de jouravskite aluminifère, facilement repérable à sa couleur rose. On peut estimer à quelques centaines de mg la quantité totale disponible. Les échantillons types seront conservés dans la Collection de Minéralogie de l'Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, et des topotypes seront déposés dans les collections du Service géologique du Maroc et de la Faculté des Sciences de Toulouse.

REMERCIEMENTS : L'étude de la jouravskite aluminifère n'a pu être poursuivie que grâce à une étroite collaboration avec, d'une part, le Service d'Etudes des Gîtes Minéraux de la Division de la Géologie du Maroc, sous la direction de MM. SAADI et HILALI, et d'autre part, le Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy (MM. J. BOLFA, J. PROTAS et J. AUBRY), pour toutes les questions concernant la radiocristallographie et la structure. Nous tenons aussi à remercier MM. R. PIERROT et R. GIRAUD du B.R.G.M. (Orléans) pour divers essais, notamment à la microsonde électronique.

REFERENCES

- AUBRY A. (1969) : Contribution à la cristallographie des espèces minérales remarquables du gisement manganésifère de Tachgagalt (Maroc). Etude d'une modification structurale de la jouravskite. Thèse de spécialité, Nancy, 15 décembre 1969, inéd.
- GAUDEFROY C. & PERMINGEAT F. (1965) : La jouravskite, une nouvelle espèce minérale. *Soc. fr. Miner & Cristal.*, t. 88, pp. 254-262.
- GRANGER G.G. & PROTAS J. (1969) : Détermination et étude de la structure cristalline de la jouravskite $Ca_3Mn^{IV}(SO_4)(CO_3)(OH)_n \cdot 12H_2O$. *Acta Cryst.*, B 25, pp. 1943-1951.

(Manuscrit reçu le 26 juin 1972)

4 - 1044 - E

BIBLIOGR. B

INDEXATION

VERIFICATION

CODE SPECIAL ATATL

IDENTIFICATION DE L'UNITE DOCUMENTAIRE

CLASSE LG LG EXIST. REFERENCES OBSERVATIONS

C.C. 01

AUTEUR

SAUDEFRUY C. DIETRICH E. ORLIAC M. PERMINGEAT E.

11 12

TITRE

UNE VARIETE ALUMINIFERE DE JOURAVSKITE A TACHGAGALT / ANTI-ATLAS, MAROC

21 22 23 24

SOURCE

NOTES SERV. GEOL. MAROC, REPT. 1972 - NO 241, TOME 38, P. 19-24, 3 TABLES, 5 GRAPH., 3 REF. - NOTES MEM. SERV. GEOL. MAROC, NO SPEC., MINERALOGIE - CF 72-1039

31 32 33 34

DONNEES COMPL.

Empty grid for additional data.

02



	10	20	30	40	50	60	70	75	
RÉSUMÉ - INDEX	MÉTODES D'ANALYSE MINÉRALE NON SPÉCIALE							5	01
	D'UNE MINÉRALE DE *JOURANSKITE* ALUMINIFÈRE							5	11
	A *MÉTODES D'ANALYSE MINÉRALE NON SPÉCIALE* PARTIC.							5	12
	MÉTODES D'ANALYSE MINÉRALE NON SPÉCIALE PARTIC.							5	13
	MÉTODES D'ANALYSE MINÉRALE NON SPÉCIALE PARTIC.							5	14
	MÉTODES D'ANALYSE MINÉRALE NON SPÉCIALE PARTIC.							5	15
	MÉTODES D'ANALYSE MINÉRALE NON SPÉCIALE PARTIC.							5	02
	MÉTODES D'ANALYSE MINÉRALE NON SPÉCIALE PARTIC.							5	
AUTRE									

NOTES D'INDEXATION

72.1041

FIN