Rapport scientifique

Edition 2017

LES GISEMENTS DE NICKEL LATERITIQUES DE NOUVELLE-CALEDONIE

LES OXYDES DE MANGANESE ASSOCIES AUX LATERITES DE TRANSITION



CNRT Nickel & son environnement
Tome Nickel et Technologie

Rapport Scientifique
2017

LES GISEMENTS DE NICKEL LATERITIQUES DE NOUVELLE-CALEDONIE

VOLUME IV – LES OXYDES DE MANGANESE ASSOCIES AUX LATERITES DE TRANSITION



Photographie illustrant l'association intime entre oxydes de manganèse, oxyhydroxydes de fer et phyllosilicates nickélifères dans des fractures de la latérite de transition d'un profil d'altération développé sur péridotite sur le site de Goro (Massif du Sud, Nouvelle-Calédonie).

Étude réalisée dans le cadre des programmes de recherche financés par le CNRT « Nickel & son environnement »

Février 2017

« Les oxydes de manganèse associés aux latérites de transition »

Rapport scientifique final

Février 2017

AUTEURS :

Rapport rédigé par F. Ploquin, E. Fritsch & F. Juillot

Avec la collaboration de G. Dublet, I. Esteve, D. Fandeur, M. Fiallin & J-M. Guinier

Révision du document

Réf.	**CSF du programme « Analyse fine des minerais latéritiques »**			
Version	**Date**	**Rédacteur(s)**	**Qualité du rédacteur(s)**	**Révision pour CNRT**
VF	Février 2017	F. Ploquin F. Juillot (IRD)	Post doctorant Relecteur	F. Bailly CNRT

Citation du document

Mots clés : latérite, nickel, cobalt, phyllomanganates, birnessite, asbolane, lithiophorite

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Ploquin F., Fritsch E., Juillot F. (2017) – *Les oxydes de manganèse associés aux latérites de transition*. Les gisements de Nickel latéritique, Volume IV. CNRT « Nickel & son environnement. 107 pages.

PRÉAMBULE

Le programme « Les gisements de nickel latéritiques de Nouvelle-Calédonie - Typologie des profils, caractérisation des latérites et identification des porteurs de Ni et Co » a fait l'objet d'une restitution publique en Juillet 2014, lors d'un symposium organisé par le CNRT « Nickel et son environnement »[1].

Parallèlement à cette restitution, trois rapports ont été produits, regroupant l'ensemble des contributions des différents partenaires de ce programme majeur de l'axe 'Nickel et Technologie' du CNRT. Ces rapports scientifiques sont complétés par un ouvrage à visée pédagogique conçu sous la forme d'un atlas. Ainsi le programme comporte 5 tomes déclinés comme suit :

- **Volume I – Synthèse** des principaux résultats du programme
- **Volume II –** Rapport scientifique du projet **« NICKAL – Typologie des minerais latéritiques de Nouvelle-Calédonie et facteurs de concentration de Co et Ni »**
- **Volume III –** Rapport scientifique du projet **« ANALYSE FINE DES MINERAIS LATÉRITIQUES – Facteurs de minéralisation Ni/Co des latérites de Nouvelle-Calédonie »**
- **Volume IV –** Rapport scientifique du projet **« LES OXYDES DE MANGANÈSE ASSOCIÉS AUX LATÉRITES DE TRANSITION »**
- **Volume V – « ATLAS DES LATÉRITES NICKÉLIFÈRES DE NOUVELLE-CALÉDONIE »**

Le présent volume IV constitue le rapport scientifique final du projet « les oxydes de manganèse associés aux altérites de transition »

[1] *Symposium « Latérites et gisements supergènes de Nouvelle-Calédonie », organisé à Nouméa les 24 et 25 Juillet 2014 par le CNRT « Nickel et son environnement » en partenariat avec l'IRD et l'UNC et avec le soutien du Gouvernement de Nouvelle-Calédonie et de Glencore.*

RESUME DES TRAVAUX ET DES RESULTATS

Le projet *Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique* focalisé sur l'évaluation de la contribution des minéraux silicatés, des oxydes de fer et des oxydes de manganèse au piégeage des éléments métalliques d'intérêt économique Ni/Co a fait l'objet d'un rendu final scindé en deux rapports. Le premier rapport (Fritsch et al. ; 2014) était focalisé sur (I) les changements de spéciation de Ni et Co au cours de la maturation des profils d'altération latéritique sur péridotites, (II) la caractérisation des amas minéralisés Mg/Ni à phyllosilicates susceptibles d'enrichir les unités latéritiques de ces profils d'altération, (III) les conditions de formation et les processus associés à la mise en place de ces amas minéralisés et (IV) les transferts de matière et bilans de masse propices à la concentration et dispersion des éléments métalliques. Le présent rapport (deuxième rapport) est quant à lui focalisé sur la caractérisation fine des amas minéralisés Ni/Co à phyllomanganates permettant l'analyse des processus associés à leur mise en place et à l'enrichissement des unités des profils latéritiques où ils se concentrent.

Pour atteindre ces objectifs, des observations de terrain ont été couplées à des analyses (I) pétrographiques (microscopies optique et électronique à balayage sur lames minces et microscopie électronique en transmission sur coupes ultraminces), (II) chimiques (microsonde électronique sur lames minces) et (III) minéralogiques (diffraction de rayons X sur poudres). Le traitement des données chimiques par une méthodologie spécifiquement développée pour comprendre ces systèmes particulièrement complexes reposant sur la conception de diagrammes n-dimensionnels, constitue l'un des aspects originaux de cette seconde partie du projet. Ce dernier point est renforcé par une approche thermodynamique simplifiée destinée à vérifier l'adéquation entre la nature minéralogique et cristallochimique des oxydes de manganèse identifiés et les propriétés physico-chimiques (Eh/pH) de leurs différentes zones d'occurrence.

Les résultats obtenus en termes de minéralogie sont (I) la première description en Nouvelle-Calédonie d'une série de phyllomanganates composé de vernadite, birnessite potassique et potasso-sodique, ainsi que d'interstratifiés Ni-asbolane/birnessite (50/50) (massif du Koniambo), (II) la confirmation de l'existence d'une série lithiophoritique composé de Co-lithiophorite et d'interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane déjà décrite sur le territoire (site de Goro) et (III) la proposition que les interstratifiés Ni-asbolane/birnessite (50/50) déjà décrits dans le cadre de travaux antérieurs correspondent en fait à des interstratifiés triple Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite.

Ces différentes séries sont associées à des oxydes de manganèse bien cristallisés à faciès colloforme et à des oxydes de manganèse mal cristallisés à faciès cryptocristallin. La cristallinité décroissante depuis l'asbolane vers la vernadite (en passant par la birnessite) pour les oxydes de manganèse bien cristallisés (faciès colloforme) du massif du Koniambo suggère que cette série se serait mise en place selon un gradient de température décroissante. Cette hypothèse est renforcée par les caractéristiques minéralogiques de la birnessite qui suggèrent une température de formation de l'ordre de 100°C, alors que celles de la vernadite suggèrent plutôt des conditions de formation à température ambiante. L'évolution théorique du domaine Eh/pH de stabilité des interstratifiés asbolane/lithiophorite entre 25°C et 100°C suggère, quant à elle, que l'ensemble des oxydes de manganèse bien cristallisés du site de Goro se seraient mis en place à des températures plus proches de la température ambiante. Bien que fortement guidées par la nature des péridotites en question (densité des filons de gabbros riches en aluminium, notamment), ces différences de conditions de formation des oxydes de manganèse bien cristallisés entre les sites de Koniambo et de Goro pourraient être reliées à l'évolution géomorphologique post-obduction contrastée entre les klippes de la côte Ouest et le Massif du Sud. Enfin, la répartition préférentielle des oxydes de manganèse mal cristallisés (faciès cryptocristallin) à l'interface

entre les oxydes de manganèse bien cristallisés (faciès colloforme) et la matrice englobante à oxyhydroxydes de fer (principalement de la goethite) suggère qu'ils pourraient résulter d'une altération supergène caractéristique des conditions de maturation des profils d'altération.

L'ensemble des résultats obtenus sur ces phyllomanganates Ni/Co qui remplissent le réseau de fractures des latérites de transition des sites étudiés suggère ainsi que ces phyllomaganates Ni/Co pourraient, comme cela a préalablement été proposé pour les phyllosilicates Ni (garniérites), résulter d'une mise en place en deux étapes. La première étape correspondrait à une altération précoce des réseaux majeurs de fractures (certaines serpentinisées) des péridotites lors des épisodes tectoniques post-obduction. Cette première étape d'altération précoce se serait déroulée en contexte hydrothermal de basse température (environ 100°C) et elle serait à l'origine de la mise en place d'une partie des phyllomanganates Ni/Co dans le réseau de fracturation encore visible dans les latérites de transition du massif du Koniambo (et potentiellement des autres massif péridotitiques de la côte Ouest). La seconde étape serait attribuée à une altération massive de la masse ophiolitique qui se serait propagée préférentiellement depuis les zones intensément fracturées et minéralisées de l'ophiolite vers la péridotite encaissante. Cette altération supergène, qui aurait engendré l'essentiel des minéralisations Co/Mn du Massif du Sud, serait toujours active en se propageant aux interfaces entre les oxydes de manganèse primaires et le plasma d'oxyhydroxydes de fer dans lequel ils baignent.

Selon ce modèle, tout comme les garniérites, les minerais Ni/Co manganésifères accumulés dans le réseau de fractures préservé dans les latérites de transition des massifs péridotitiques nourriraient les latérites en nickel et cobalt du fait de leur dissolution progressive au cours de la maturation des profils d'altération. Ces éléments seraient ainsi progressivement incorporés dans les oxyhydroxydes de fer (principalement la goethite) qui représentent la principale fraction minérale de ces latérites. Dans les stades ultimes de différentiation de ces latérites, le nickel et le cobalt seraient progressivement expulsés du système à la faveur des cycles successifs de dissolution/recristallisation de ces oxyhydroxydes de fer qui conduisent au phénomène de cuirassement.

SOMMAIRE

Préambule **4**

Résumé des travaux et des résultats **5**

I. Introduction **9**
A. Contexte de l'étude **9**
B. Travaux antérieurs sur les oxydes de manganèse de Nouvelle-Calédonie **9**
C. Quelques rappels sur les phyllomanganates **10**

II. Materiels et methodes **16**
A. Sites et échantillonnage **16**
B. Techniques analytiques **17**
1. Diffraction des rayons X 18
2. Microscopie optique 18
3. Microscopie électronique à balayage 18
4. Microsonde électronique 18
5. Microscopie électronique à transmission 18
C. Traitement des données géochimiques **18**
1. Introduction aux diagrammes *n*-dimensionnels 18
2. Classes géochimiques 20
3. Cartographies cristallochimiques 22
4. Diagrammes de Pourbaix 23

III. Resultats et discussion **24**
D. Les oxydes de manganèse à faciès colloforme (ou botryoïdal) du massif du Koniambo : La série asbolane-birnessite-vernadite **24**
1. Observations de terrain et pétrographiques 24
2. Minéralogie : Mise en évidence d'un gradient de cristallinité le long de la série asbolane-birnessite-vernadite 26
3. Cristallochimie (microsonde électronique, MEB, MET) 29
a. Projection des analyses de microsonde électronique dans un diagramme à 5-dimensions : Caractéristiques chimiques de l'asbolane, de la birnessite et de la vernadite 29
b. Distribution spatiale des analyses MEB-EDS : La séquence de cristallisation asbolane – birnessite – vernadite 31
c. Analyses MET : Mise en évidence d'une interstratification asbolane/birnessite 34
4. Synthèse 37
E. Les oxydes de manganèse à faciès colloforme (ou botryoïdal) du site de Goro : La série lithiophoritique **39**
1. Observations de terrain et pétrographiques 39
2. Cristallochimie (microsonde électronique, MEB) 40
a. Projection des analyses de microsonde électronique dans un diagramme ternaire Al-Co-Ni : Comparaison avec les données de la littérature 42
b. Projection des analyses de microsonde électronique dans un diagramme à 4-dimensions Al-Co-Ni-Mn : Mise en évidence de trois voies différentes d'interstratification des feuillets d'oxydes de manganèse 45
c. Cartographies chimiques élémentaires par microsonde électronique et reconstructions cristallochimiques : Mise en évidence d'une dissociation du nickel et du cobalt au cours des séquences successives de cristallisation des oxydes de manganèse 50
3. Synthèse 55
F. Les oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin : Faciès d'altération ? **56**
1. Observations de terrain et pétrographiques 56
2. Cristallochimie (microsonde électronique, MEB) 58

a. Cartographies chimiques élémentaires par microsonde électronique et reconstructions cristallochimiques : Mise en évidence d'une altération des oxydes de manganèse à faciès colloforme 58
b. Projection des analyses obtenues par microsonde électronique dans des diagrammes à 4 dimensions : Suivi de l'évolution chimique des faciès d'altération des oxydes de manganèse 63
c. Projection des analyses obtenues par microsonde électronique dans des diagrammes à 5, 6 et 7 dimensions : Mise en évidence d'une association intime entre oxydes de manganèse altérés et oxyhydroxydes de fer 65
3. Synthèse 71
G. Modèle de mise en place des deux séries de phyllomanganates à faciès colloforme dans les latérites de transition des profils d'altération sur péridotites de Nouvelle-Calédonie 72
1. Considérations cristallochimiques 72
2. Considérations thermodynamiques 78
a. Domaines de stabilité des feuillets élémentaires 79
b. Domaines de stabilité des pyllomanganates purs 82
c. Domaine de stabilité des interstratifiés lithiophorite/asbolane 84
d. Influence de la température sur le domaine de stabilité des interstratifiés lithiophorite/asbolane 88
IV. Conclusion et perspectives 92
V. Bibliographie 94

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique de l'organisation structurale des trois grands types de phyllomanganates. 12

Figure 2 : Localisation des différents sites échantillonnés dans le cadre de la présente étude (les sites indexés * correspondent à ceux déjà échantillonnés dans le cadre des études réalisées dans les années 80/90 mentionnées dans le texte). 16

Figure 3 : Représentation schématique d'un profil type d'altération sur péridotites indiquant l'emplacement des minéralisations de type phyllosilicates et oxydes-Mn. 17

Figure 4 : (a) (b) et (c) Illustration de la limite des diagrammes ternaires. 19

Figure 5 : Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) illustrant l'organisation structurale des oxydes de manganèse dans les fractures de la latérite de transition (a) du massif du Koniambo et (c) du site de Goro. 21

Figure 6 : (a) Photographie de veines d'oxydes de manganèse visibles dans les latérites de transition du massif du Koniambo. Noter la frange lit de vin qui entoure chacune de ces veines. (b) à (f) Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) illustrant l'organisation structurale des oxydes de manganèse dans les fractures de la latérite de transition du massif du Koniambo. 25

Figure 7 : Exemple d'un diffractogramme de rayons X (rayonnement Co Ka) obtenu sur une poudre désorientée réalisée à partir de micro-échantillons collectés dans les veines d'oxydes de manganèse des latérites de transition du massif du Koniambo présentées en figure 5. A : Asbolane, B : Birnessite, C : Chromite, G : Goethite et V : Vernadite. 27

Figure 8 : Projection dans un diagramme à 5 dimensions Mn-K-Na-Ni-Co des analyses chimiques (MEB et microsonde électronique) des phyllomanganates collectés dans les veines d'oxydes de manganèse des latérites de transition du massif du Koniambo. 30

Figure 9 : (a), (c) et (e) Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) et (b), (d) et (f) cartographies élémentaires correspondantes pour Al, K et Ni obtenues sur des remplissages de fractures dans les latérites de transition du massif du Koniambo. 33

Figure 10 : (a) Image MEB d'extraction d'une lame FIB (Focus ion Beam) réalisée dans l'échantillon présenté en figure 5. (b) Image MET obtenue sur la lame FIB (rectangle (b) en figure (a)) montrant des cristaux d'asbolane. (c) et (d) Résultats d'analyses MET-EDX réalisés sur les cercles (c) et (d) de la figure (a) et illustrant la variabilité des teneurs en Co et Ni dans ces phyllomanganates. (e) Image MET à fort grossissement obtenue sur la lame FIB (rectangle (e) en figure (b)) illustrant l'association intime de feuillets présentant des distances inter-réticulaires de 9.5Å (caractéristique des phyllomanganates de la famille de l'asbolane) et 6.9Å (caractéristique des phyllomanganates de la famille de la birnessite)..... 36

Figure 11 : Modèle d'évolution dans un diagramme 5 dimensions Mn-K-Na-Ni-Co d'un fluide permettant d'expliquer les successions de phyllomanganates observées dans les fractures des latérites de transition du site du Konia 38

Figure 12 : Faciès de terrain et pétrographique des oxydes de manganèse remplissant le réseau de fractures des latérites de transition du site de Goro..... 41

Figure 13 : Projection dans le diagramme Al-Co-Ni publié par Llorca & Monchoux (1991) (a) des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse du site de Goro dans le cadre de cette étude (losanges orange, marron, rose et violets) et (b) des données de la littérature pour la lithiophorite et les interstratifiés lithiophorite/asbolane présentant une concentration en FeO inférieure à 2%pds..... 43

Figure 14 : Projection dans un diagramme Al-Co-Ni-Mn des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse du site de Goro dans le cadre de cette étude (diamants orange, marron, rose et violets) et des données de la littérature déjà présentées en figure 12. 47

Figure 15 : Synthèse sur la projection dans un diagramme à 4 dimensions Al-Co-Ni-Mn des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse du site de Goro dans le cadre de cette étude. 50

Figure 16 : Résultat des analyses MEB et microsonde électronique réalisées sur les oxydes de manganèse du site de Goro. 52

Figure 17 : (a) Cartographie chimique obtenue pour Al et Ni à partir des analyses de microsonde électronique et (b) reconstruction cristallochimique réalisées à partir de ces cartographies élémentaires sur des oxydes de manganèse du site de Goro. 54

Figure 18 : Modèle d'évolution dans un diagramme 4 dimensions Al-Co-Ni-Mn d'un fluide permettant d'expliquer les successions de phyllomanganates observées dans les fractures des latérites de transition du site de Goro..... 56

Figure 19 : (a), (b) et (c) Photographies de terrain de veines d'oxydes de manganèse entourées d'une frange lie de vin dans les latérites de transition des deux sites du Koniambo et de Goro. (d) et (e) Photographies MEB (mode électrons rétrodiffusés) rappelant les oxydes de manganèse à faciès colloforme des sites (d) de Goro et (e) du Koniambo. (f) Photographie MEB (mode électrons rétrodiffusés) illustrant les oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin du massif du Koniambo. Les lignes noires sur les photos (d), (e) et (f) correspondent aux traversées géochimiques réalisées pour Mn, Ni, Co, K, Na, Al et Fe à la microsonde électronique. 57

Figure 20 : (a) Photographie MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'oxydes de manganèse à faciès colloforme du massif du Koniambo et (b)–(i) cartographies chimiques élémentaires obtenues à partir des analyses de microsonde électronique pour les éléments Mn, K, Na, Ni, Co, Al, Fe et Cr. Echelle : 500 µm..... 59

Figure 21 : Figure 20 (suite): (j) Photographie MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin du massif du Koniambo et (k)-® cartographies chimiques élémentaires obtenues à partir des analyses de microsonde électronique pour les éléments Mn, K, Na, Ni, Co, Al, Fe et Cr. Echelle : 500 µm. 60

Figure 22 : Cartographies cristallochimiques construites à partir des cartographies élémentaires obtenues par microsonde électronique sur des oxydes de manganèse (a) et (c) à faciès colloforme et (b) et (d) à faciès cryptocristallin du massif du Koniambo. 62

Figure 23 : Projection dans un diagramme à 4 dimensions Al-Mn-(Ni+Co)-(K+Na), puis Al-Mn-Ni-Co, des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse à faciès colloforme et cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro. 64

Figure 24 : Projection dans un diagramme à 5 dimensions Fe-Al-Mn-Ni-Co des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse à faciès colloforme et cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro. 66

Figure 25 : Projection dans un diagramme à 6 dimensions K-Na-Al-Mn-Ni-Co des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse à faciès colloforme des sites du Koniambo et de Goro. 68

Figure 26 : Projection dans un diagramme à 7 dimensions Fe-K-Na-Al-Mn-Ni-Co des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse à faciès colloforme et cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro. 70

Figure 27 : Bilan géochimique sur les oxydes de manganèse des latérites de transition des sites du Koniambo et de Goro selon une projection dans un diagramme à 4 dimensions (Na+K)-(Ni-Co)-Al-Mn. 73

Figure 28 : Projections dans un diagramme à 4 dimensions (Na+K)-(Co-Ni)-Al-Mn, puis Co-Ni-Al-Mn des analyses obtenues par microsonde électronique sur les oxydes de manganèse des latérites de transition du site de Goro synthétisant les différents modes d'interstratification identifiés. 74

Figure 29 : Evolution cristallochimique des oxydes de manganèse des sites du Koniambo et de Goro. 77

Figure 30 : Diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les domaines de stabilité de MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des phyllomanganates des sites du Koniambo et de Goro) pour différentes concentrations en solution. 80

(suite) : Diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les domaines de stabilité de MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des phyllomanganates des sites du Koniambo et de Goro) pour différentes concentrations en solution. 81

Figure 31 : Figure 30 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les zones de recouvrement des domaines de stabilité de MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des phyllomanganates des sites du Koniambo et de Goro) pour différentes concentrations en solution. 83

Figure 32 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-7}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté. 85

Figure 33 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté. 86

Figure 34 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-5}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté. 87

Figure 35 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 100°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-7}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté. 88

Figure 36 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 100°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté. 89

Figure 37 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 100°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-5}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté. 90

Figure 38 : Cartographies chimiques élémentaires (microsonde électronique) pour Ni et Co dans les phyllosilicates à faciès colloforme des latérites de transition des sites de (a) Koniambo et (b) Goro..... 91

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Caractéristiques (distances inter-réticulaires, indices de Miller et intensités relatives) des différents plans cristallins générant des pics de diffraction sur les diffractogramme de rayons X des quatre principaux phyllomanganates. 28

LISTE DES ANNEXES

Annexe A : Composition chimique des différents phyllomanganates de la série asbolane-birnessite-vernadite du massif du Koniambo

Annexe B : Composition chimique des différents phyllomanganates de la série lithiophoritique du site de Goro

Annexe C : Composition chimique des phyllomanganates à faciès cryptocristallin

I. INTRODUCTION

A. CONTEXTE DE L'ETUDE

Considérée comme l'une des premières réserves mondiales de Ni-Co (Dalvi et al., 2004; Elias, 2001), la Nouvelle-Calédonie exploite des minerais silicatés à une teneur actuelle de coupure d'environ 2,5% Ni-Co. L'augmentation de la ressource et de la capacité du pays à exploiter cette ressource a amené le CNRT Nickel et son environnement à lancer en 2009 un appel à projets portant sur les Facteurs de minéralisation Ni/Co des latérites de Nouvelle-Calédonie. Cet appel à projets visait à obtenir une meilleure connaissance des processus et facteurs susceptibles de contribuer à la mise en place des amas minéralisés de Ni et Co, et plus particulièrement de ceux aptes à enrichir les niveaux latéritiques supérieurs des massifs péridotitiques de Nouvelle-Calédonie. Le projet intitulé Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique a répondu à cet appel d'offre en proposant une caractérisation minéralogique détaillée des phases porteuses de Ni et de Co, et plus particulièrement des phyllosilicates et des oxydes de manganèse. Financé pour une durée initiale de 4 ans (2009-2014), ce projet s'est attaché à révéler les changements de spéciation de ces deux éléments d'intérêt économique le long de profils d'altération (roche-mère, saprolite, latérite) représentatifs des massifs nickélifères de Nouvelle-Calédonie. Il s'est également attaché à révéler les facteurs et processus susceptibles d'expliquer les enrichissements et appauvrissements en Ni et Co dans ces couvertures d'altération suite à une étude détaillée des amas minéralisés et de la contribution de l'altération dans la redistribution des éléments dans les profils étudiés par la méthode des bilans géochimiques (Dublet, 2013; Dublet et al., 2012 ; 2014 ; 2015 ; Dublet et al., soumis ; Fristch et al., 2009; 2014 ; 2016; Juillot et al., 2010 ; 2011 ; 2014). Cette deuxième partie du projet *Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique* s'attache tout particulièrement à la caractérisation des principales phases porteuses du Co que sont les oxydes de manganèse de type phyllomanganates, concentrés dans les latérites de transition.

B. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES OXYDES DE MANGANESE DE NOUVELLE-CALEDONIE

Dans les années 80/90 un travail important a été effectué sur les oxydes de manganèse de Nouvelle-Calédonie (Llorca, 1986 ; 1987 ; 1988 ; 1993 ; Manceau et al., 1986 ; 1987 ; Llorca & Monchoux, 1991). Sur le terrain, pas moins de huit faciès ont été décrits allant de mouchetis de manganèse dans les profils d'altération, à des formes d'imprégnation sur des supports prés-existants tels que des racines, en passant par des *duricrust*, niveaux indurés proches de la surface des sols (du millimètre au mètre). Les oxydes de manganèse associés à ces formations étaient des oxydes à structure compacte de type manganite et hausmannite, des tectomanganates de type ramsdellite, cryptomelane et todorokite. Par ailleurs, des oxydes de manganèse à structure lamellaire (phyllomanganates) de type asbolane, lithiophorite et des interstratifiés asbolane-lithiophorite ont également été décrits dans des faciès colloformes (ou botryoïdal), parfois en association avec de l'hétérogenite (CoOOH). Toutefois, ce référencement ne s'est intéressé qu'aux sites de Tiébaghi, Poro et Monéo. Certaines de ces études ont permis de montrer que les principaux oxydes de manganèse porteurs du cobalt sont les phyllomanganates (Llorca, 1986 ; 1987 ; 1988; 1993 ; Llorca & Monchoux, 1991). Du point de vue des mécanismes d'interaction, d'autres études ont démontré que le cobalt était localisé dans la couche de manganèse pour la lithiophorite

et entre les feuillets de manganèse pour l'asbolane (Manceau et al., 1986 ; 1987). Ces subtilités minéralogiques seront abordées plus en détail dans le Chapitre III- Paragraphe C.

Par ailleurs, des études entreprises dans le cadre de la thèse de Dik Fandeur (2008) sur le suivi du manganèse à l'échelle d'un profil d'altération complet sur le massif du Koniambo ont montré un net changement du degré d'oxydation de cet élément, avec une évolution depuis la forme Mn(II) dans la roche-mère vers les formes Mn(II) et Mn(III) (avec quelques traces de Mn(IV)) dans la saprolite, puis les formes Mn(III) et Mn(IV) dans les latérites. Dans les latérites de transition caractérisées par une forte concentration de manganèse sous forme de phyllomanganates, c'est la forme Mn(IV) qui est apparue comme majoritaire, alors que vers la surface des profils (latérites jaunes, puis rouges), c'est la forme Mn(III) qui est apparue dominante (Fandeur et al., 2008; 2009a; 2009b; 2009c ; 2010 ; Juillot et al., 2009 ; Dublet et al., soumis). Ces études préliminaires sur le manganèse ont également démontré un lien fort entre les oxydes de manganèse et la spéciation du chrome dans les profils d'altération des péridotites de Nouvelle-Calédonie. A l'interface entre oxydes de manganèse et chromite ($FeCr_2O_4$), le Cr(III) des chromites est oxydé en Cr(VI) et voit ainsi sa solubilité augmenter, favorisant la dissolution des chromites (Fandeur et al., 2007; 2008; 2009a; 2009b; 2009c ; 2010 ; Juillot et al., 2009).

Au-delà de l'influence du manganèse sur la géochimie du chrome mise en évidence dans le cadre de la thèse de Dik Fandeur (2008), les changements du degré d'oxydation du manganèse mis en évidence à l'échelle d'un profil d'altération sur péridotites suggère fortement que les oxydes de manganèse ne sont pas les seules formes minérales du manganèse. Cette hypothèse a été récemment confirmée par les résultats obtenus durant la thèse de Gabrielle Dublet (2012) réalisée dans le cadre du projet *Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique* et qui sont en cours de publication (Dublet et al., soumis).

C. QUELQUES RAPPELS SUR LES PHYLLOMANGANATES

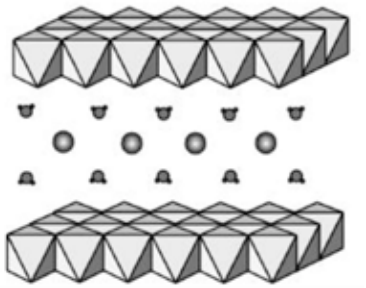
Dans le milieu naturel, le manganèse à la possibilité de s'incorporer en impureté dans le réseau cristallin de minéraux tels que les silicates ou les carbonates ou de précipiter sous forme d'oxydes de manganèse. De nombreux oxydes de manganèse sont communs à plusieurs types d'environnements (Post, 1999) et se retrouvent notamment dans les sols. La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures à tunnels (tectomanganates) et les structures lamellaires (phyllomanganates).

Les oxydes de manganèse lamellaires (phyllomangantes) ont une minéralogie complexe liée à la présence de manganèse sous différents degrés d'oxydation, Mn(II), Mn(III) et Mn(IV). L'unité de base de la structure de tous les phyllomanganates est la couche *δ*-MnO_2 normalement constituée de Mn(IV). Cependant, la substitution plus ou moins forte du Mn(IV) par du Mn(III) et/ou du Mn(II), en fonction des conditions de formation, entraîne un déficit de charges qui doit être compensé. C'est dans le mode de compensation de ces déficits de charge que vont se distinguer les différents types de phyllomanganates. Ces différences sont liées, soit au type d'empilement des couches δ-MnO_2 entre-elles, soit à la présence de cations logés dans l'espace entre deux couches δ-MnO_2, soit à l'association de ces couches *δ*-MnO_2 avec des couches plus moins hydroxylées ou hydratées et constituées de cations autres que le manganèse (nickel, cobalt, aluminium, lithium, …).

Les phyllomanganates les plus simples sont constitués d'empilements de couches *δ*-MnO_2 et forment la famille de la ***birnessite*** (Fig. 1.a). Lorsque les déficits de charges de la couche *δ*-MnO_2 sont compensés par un empilement turbostratique aléatoire, nous sommes en présence de ***vernadite*** (McMurdie, 1944 ; Bricker, 1965; Giovanoli, 1969 ; Drits et al., 1997). Lorsque ces déficits de charges sont compensés par des cations interfoliaires hydratés de types potassium (K), sodium (Na) ou calcium (Ca), nous sommes en présence de la ***birnessite sensu stricto*** (Fig. 1.a). La forme la plus simple structuralement est donc la

vernadite, qui est en réalité une variété de birnessite (Chukhrov & Gorshkov, 1980; Giovanoli, 1980; Anthony et al., 1997; Post, 1999) et dont a formule structurale peut être représentée par MnO_2. Cependant, la formule structurale idéale pour les phyllomanganates de la famille de la birnessite est généralement considérée comme étant celle de la birnessite *sensu stricto* $(Na,Ca,K)_xMn_2O_4.1.5H_2O$ (Post & Veblen, 1990). Par ailleurs, la nature de la couche δ-MnO_2 et la présence de l'élément manganèse sous ses divers degrés d'oxydation permettent l'incorporation d'une large gamme de cations métalliques. Deux mécanismes principaux sont alors mis en jeu : l'adsorption et la substitution. Dans le cas de l'adsorption, les cations métalliques se fixent à la surface des feuillets, à la fois sous forme de complexe de sphère interne (Silvester et al., 1997; Post, 1999; Drits et al., 2002; Lanson et al., 2002a; Manceau et al., 2002; 2007; Jurgensen et al., 2004; Li et al., 2004; Webb et al., 2005; Peacock & Sherman, 2007a; 2007b; Grangeon et al., 2008; 2012; Peacock, 2009; Zhao et al., 2009; Kwon et al., 2010; Peña et al., 2010; Zhu et al., 2010b ; Simanova et al., 2015) ou sous forme de complexe de sphère externe (Post, 1999 ; Drits et al., 1998; Lanson et al., 2000 ; 2002b; Gaillot et al., 2004 ; 2005 ; 2007; Figueira et al., 2013). Ce mécanisme d'incorporation concerne également les alcalins et alcalino-terreux tels que K(I), Na(I), Ca(II), Ba(II) ou Mg(II). Dans le cas de la substitution, les cations métalliques s'incorporent directement dans les sites cristallographiques du manganèse de la structure de la couche δ-MnO_2 (Manceau et al., 1997; 2007; Silvester et al., 1997; Webb et al., 2005; Villalobos et al., 2006; Peacock & Sherman, 2007a; Grangeon et al., 2008; Bargar et al., 2009; Filimonova et al., 2010; Sherman & Peacock, 2010; Zhu et al., 2010a ; Yin et al., 2014). Ainsi, dans le milieu naturel les phyllomanganates de la famille de la birnessite présentent une variabilité chimique qui peut significativement compliquer son identification. La vernadite va préférentiellement fixer à la surface des feuillets des cations métalliques de type Ni(II), Cu(II), Co(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III) ou Al(III) sous forme de complexe de sphère interne. La birnessite *sensu stricto* peut faire de même, mais elle va préférentiellement fixer des cations alcalins ou alcalino-terreux de type K(I), Na(I), Ca(II), Ba(II) ou Mg(II) sous forme de complexe de sphère externe.

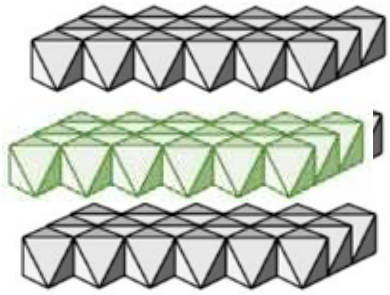
(a)



Birnessite

$(Na,K,Ca)Mn_7O_{14}, 8H_2O$

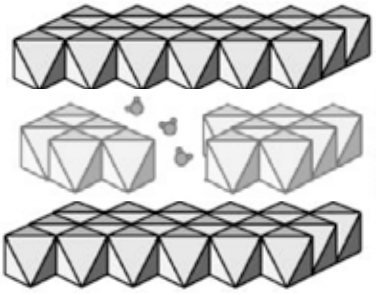
(b)



Lithiophorite

$(LiAl_2)Mn_3O_6(OH)_6$

(c)



Asbolane

$(Ni,Co)OH_{2(y-x)}MnO_{2-x}$

Figure 1 : Représentation schématique de l'organisation structurale des trois grands types de phyllomanganates.

Par ailleurs, le potentiel oxydant des ions Mn(III) et Mn(IV) peut favoriser l'incorporation de cations métalliques directement dans la couche δ-MnO_2 des phyllomanganates de la famille de la birnessite. Ce mécanisme est principalement connu vis-à-vis du chrome et du cobalt (Manceau & Charlet, 1992; Silvester et al., 1995 ; Manceau et al., 1997). Au contact d'une couche *δ*-MnO_2, les ions Co(II) vont d'abord s'adsorber, puis une réaction d'oxydo-réduction va s'établir avec les ions Mn(III), entrainant l'oxydation des ions Co(II) en ions Co(III) et la réduction des ions Mn(III) en ions Mn(II). Réduit sous sa forme Mn(II), le manganèse va ensuite s'échapper de son site cristallographique dans la couche *δ*-MnO_2 et laisser sa place au cobalt oxydé sous sa forme Co(III) qui va ainsi se substituer au Mn(III). Dans la suite de rapport, ce mécanisme d'incorporation des ions Co(III) en substitution des ions Mn(III) dans la couche δ-MnO_2 des phyllomanganates sera appelé *pompe à cobalt*. Dans le cas du chrome, ce sont les ions Mn(III) et Mn(IV) qui sont réduits jusqu'au stade Mn(II) tandis que les ions Cr(III) sont oxydés jusqu'à leur forme Cr(VI). Cependant, à la différence du mécanisme décrit ci-dessus pour le cobalt, pour des raisons d'encombrement stérique les ions Cr(VI) sous coordinence tétraédrique ne peuvent pas se substituer aux ions Mn(III) ou Mn(IV) sous coordinence octaédrique dans la couche *δ*-MnO_2. Les ions Cr(VI) ainsi générés peuvent soit rester adsorbés à la surface de la couche *δ*-MnO_2 ou repartir en solution. Les ions Mn(II) générés par ces réactions d'oxydo-réduction sont quant à eux bien expulsés de la couche *δ*-MnO_2, laissant derrière eux des lacunes. La vernadite et la birnessite *sensu stricto* ont souvent été décrites en association sous un faciès de type colloforme dans des nodules polymétalliques, des *hard crust* sur le plancher océanique ou dans des remplissages de réseaux de fractures hydrothermales associées à des monts sous-marins ou des marge actives (Chukhrov et al., 1983; 1985; Stouff & Boulegue, 1989; Glasby, 1991; Varentsov et al., 1991Vanney et al., 1992; Post, 1999; Mills et al., 2001;Glasby et al., 2006; Bogdanova et al., 2008; Canet et al., 2008; Dubinin et al., 2008; Baturin & Dubinchuk, 2011; Dekov et al., 2011; Baturin et al., 2012; Baturin et al., 2014a; 2014b; Mikhailik et al., 2014). Elles sont également décrites dans les sols et les profils d'altération où elles sont souvent présentes sous forme de nodules ou de manchons racinaires composés d'une alternance de couches concentriques d'oxydes de fer et de phyllomanganates (Vodyanitskii & Sivtsov, 2004 ; Hochella et al., 2005; He et al., 2008; Lanson et al., 2008; Vodyanitskii, 2009) et jouent un rôle important dans la géochimie (Taylor, 1964; McKenzie, 1967; McKenzie, 1980; Cornell & Giovanoli, 1988).

Cependant, à l'échelle mondiale, il semblerait que ce soit la ***lithiophorite*** qui représente le mieux les phyllomanganates dans les sols et les profils d'altération (Parc et al., 1989; Llorca & Monchoux, 1991; Post, 1999; Yongue-Fouateu et al., 2006 ; Dowding & Fey, 2007; Labrador et al., 2007; Mishra et al., 2009;Rao et al., 2010; Roque-Rosell et al., 2010; Dzemua et al., 2013; Fillie, 2014). La lithiophorite, qui doit son nom à la présence de lithium dans sa couche alumineuse, présente une structure plus complexe que la birnessite. En effet, elle est constituée d'un empilement régulier d'une couche octaédrique *δ*-MnO_2 et d'une couche octaédrique $Al(OH)_3$ (Fig. 1.b). Dès la deuxième moitié du XIXème siècle, des occurrences d'oxydes de manganèse contenant une petite proportion de lithium sont déjà décrits. Toutefois, il faudra attendre la première partie du XXème siècle pour que la lithiophorite soit reconnue comme un minéral à part entière (Post & Appleman, 1994). Ce n'est cependant que vers la fin du XXème siècle qu'une structure cristalline et une formule structurale idéale sont proposées $(Al_{0.69},Li_{0.31})(Mn^{4+}_{0.66}, Mn^{3+}_{0.34})O_2(OH)_2$ (Palache et al., 1944 ; Ostwald, 1984; Post & Appleman, 1994 ; Anthony et al., 1997; Manceau et al., 2005). Comme les phyllomanganates de la famille de la birnessite, ceux de la famille de la lithiophorite présentent une grande variabilité chimique du fait de l'incorporation de cations métalliques tels que le cobalt en substitution du manganèse dans la couche *δ*-MnO_2 ou le nickel en substitution du lithium dans la couche $(Al_2Li)(OH)_6$ (Manceau et al., 1986 ; 1987 ; 1990; 1992a; 1997). Cette différentiation est liée aux diamètres proches des cations Co(III) et Mn(IV) (respectivement 0,55 Å et 0,53 Å en coordinence octaédrique; Shannon, 1976) d'un côté, et Ni(II) et Li(I) (respectivement 0,69 Å et 0,76 Å en coordinence octaédrique; Shannon, 1976) de l'autre. Par ailleurs, dans les environnements naturels la lithiophorite a tendance à s'interstratifier, c'est à dire à former des mélanges réguliers ou irréguliers de

feuillets, avec d'autre phyllomanganates, et tout particulièrement l'asbolane (Llorca & Monchoux, 1991). La lithiophorite est ubiquiste à l'échelle planétaire. Ce phyllomanganate a été décrit sur des terrains géologiques variés, mais principalement dans des profils d'altération plus ou moins matures. Quelques occurrences ont été relevées dans des sols développés sur des sédiments de type *oxysol* sur dolomite dans la province de Mpumalanga en Afrique du Sud (Dowding & Fey, 2007) ou dans des profils latéritiques sur black-shales à Azur au Brésil (Nahon et al., 1989). Toutefois, la majeure partie des occurrences de lithiophorite ont été décrites dans des profils d'altération de roches métamorphiques. En Europe, elles ont été décrites dans des zones d'altération de métamorphisme de faible degré et dans des brèches de zones fracturées adjacentes (Wilson et al., 1970 ; Fransolet, 1979). En Inde, elles ont été décrites dans des séquences d'altération de méta-sédiments du Précambrien dans les complexes géologiques d'Eastern Ghats (Mishra et al., 2009; Rao et al., 2010). Au Nigéria, de la lithiophorite a été identifiée dans les profils pédologiques de la Manu schist belt (Fillie, 2014). Enfin, c'est dans les profils d'altération extrême de type tropicale ou subtropicale des ophiolites que le plus grand nombre d'occurrence de lithiophorite a été trouvé, comme par exemple dans les latérites du Sud-Est du Cameroun dans les complexes de Nkamouna ou de Lomie (Yongue-Fouateu et al., 2006 ; Dzemua et al., 2013), dans les profils d'altération de la ceinture ophiolitique de Cuba (Labrador et al., 2007; Roque-Rosell et al., 2010) et finalement dans les profils d'altération de Nouvelle-Calédonie (Manceau et al., 1987 ; Llorca & Monchoux, 1991; Llorca, 1993). Une hypothèse proposée pour expliquer ces nombreuses occurrences de lithiophorite dans les profils d'altération les plus matures, est que ce phyllomanganate serait le produit de l'altération d'autres oxydes de manganèse, tels que la birnessite, la todorokite, la cryptomelane, la buserite, la vernadite et/ou la hollandite. Sous certaines conditions environnementales, la lithiophorite pourrait elle-même s'altérer en gibbsite ($Al(OH)_3$) ; Parc et al., 1989; Ruffet et al., 1996 ; Hem, 2006; Dowding & Fey, 2007; Mishra et al., 2009). Il existe toutefois quelques occurrences de lithiophorite en contexte hydrothermal comme pour les phyllomanganates de la famille de la birnessite. Ces occurrences ont été décrites sur le plancher océanique dans des nodules, des encroûtements et en remplissage de fractures à proximité de champs hydrothermaux de basse température (De Villers, 1983; Nicholson, 1992; Post & Appleman, 1994 ; Post, 1999; Klemm, 2000; Jiang et al., 2007). En contexte continental, des occurrences de lithiophorite ont également été décrites dans des systèmes hydrothermaux des tufs de Miyazaki dans la préfecture de Miyagi au Japon (Nambu & Okada, 1963). D'autres occurrences ont également été rapportées dans les systèmes géologiques de Dukat en Russie, en association avec notamment de la vernadite. Enfin, des occurrences de lithiophorite ont été trouvées au sommet de formations produites par la circulation de fluides hydrothermaux où elles ont alors été décrites comme les cristallisations ultimes de ces solutions (Filimonova et al., 2010).

Finalement, l'***asbolane*** est le phyllomanganate dont les connaissances sont restées inchangées depuis le milieu du XX^{ème} siècle. Ce phyllomanganate est constitué d'un empilement régulier d'une couche octaédrique δ-MnO_2 avec une couche octaédrique hydroxylée incomplète dont l'étendue est généralement inconnue et qui forme ainsi des ilots (Fig. 1.c). Bien que la structure de l'asbolane reste non déterminée à ce jour, la formule structurale établie pour ce phyllomanganate est $(MnO_2)_{2-x}(M)_{1-y}(OH)_{2-2y+x},nH_2O$ (Palache et al., 1944). La couche δ-MnO_2 contient du manganèse généralement sous forme Mn(IV), tandis que les ilots d'hydroxydes sont composés de cations métalliques (M) qui peuvent être du fer (Fe) ou de l'aluminium (Al) mais qui sont plus fréquemment du cobalt (Co) ou du nickel (Ni). Du fait de la différence de rayons ioniques entre Co(III) et Ni(II) (respectivement 0,55 Å et 0,69 Å en coordinence octaédrique; Shannon, 1976), il a été proposé que ces deux éléments forment des ilots hydroxylés séparés (Llorca & Monchoux, 1991). Entre les ilots, des cations alcalins ou alcalino-terreux hydratés tels que le calcium (Ca), la magnésium (Mg) ou le potassium (K) sont généralement présents. Ces derniers sont parfois remplacés par des cations métalliques (Ni ou Al) ou simplement de l'eau (H_2O) (Chukhrov et al., 1980a; 1980b; 1982; Llorca, 1988; Manceau et al., 1992b; Gorshkov et al., 1996; Roque-Rosell et al., 2010). Si, contrairement aux deux familles précédentes (birnessite et lithiophorite), il n'a

jamais été décrit dans le milieu naturel de substitution cationique possible dans la couche δ-MnO_2 de l'asbolane, la dernière étude référencée sur ce phyllomanganate a montré que le degré d'oxydation du manganèse dans la structure pouvait quand même évoluer de Mn(IV) à Mn(III), voire Mn(II), sous l'effet d'un faisceau d'électrons (Garvie & Craven, 1994). Il est donc légitime de se poser la question de la possibilité d'une réaction d'oxydo-réduction entre le Mn(IV) de la couche δ-MnO_2 de l'asbolane et du Co(II) ou du Cr(III) dans l'hypothèse d'une adsorption de ces éléments à la surface de cette couche. La plupart des occurrences naturelles d'asbolane ont été décrites dans des profils latéritiques, en association (voire en interstratification) avec de la lithiophorite, ou dans des champs hydrothermaux marins sous forme de concrétions ferro-manganiques (Baturin & Dubinchuk, 2011; Baturin et al., 2012; Chukhrov et al., 1983; Llorca & Monchoux, 1991; Varentsov et al., 1991; Llorca, 1993; Post, 1999; Mills et al., 2001; Glasby et al., 2006; Yongue-Fouateu et al., 2006 ; Dowding & Fey, 2007; Labrador et al., 2007; Mishra et al., 2009; Rao et al., 2010; Dzemua et al., 2013; Fillie, 2014).

II. MATERIELS ET METHODES

A. SITES ET ECHANTILLONNAGE

Représentant environ le quart des ressources mondiales connues en nickel et cobalt, la Nouvelle-Calédonie est la troisième zone de concentration de ces éléments à l'échelle de la planète (Elias, 2001; Dalvi et al., 2004; Marsh & Anderson, 2011). Les phyllomanganates sont les principaux porteurs du cobalt et peuvent également être des porteurs importants du nickel. On trouve ces minéraux dans les latérites nickélifères de Nouvelle-Calédonie qui couvrent un tiers de la superficie du territoire (Brand et al., 1998 ; Fig. 2).

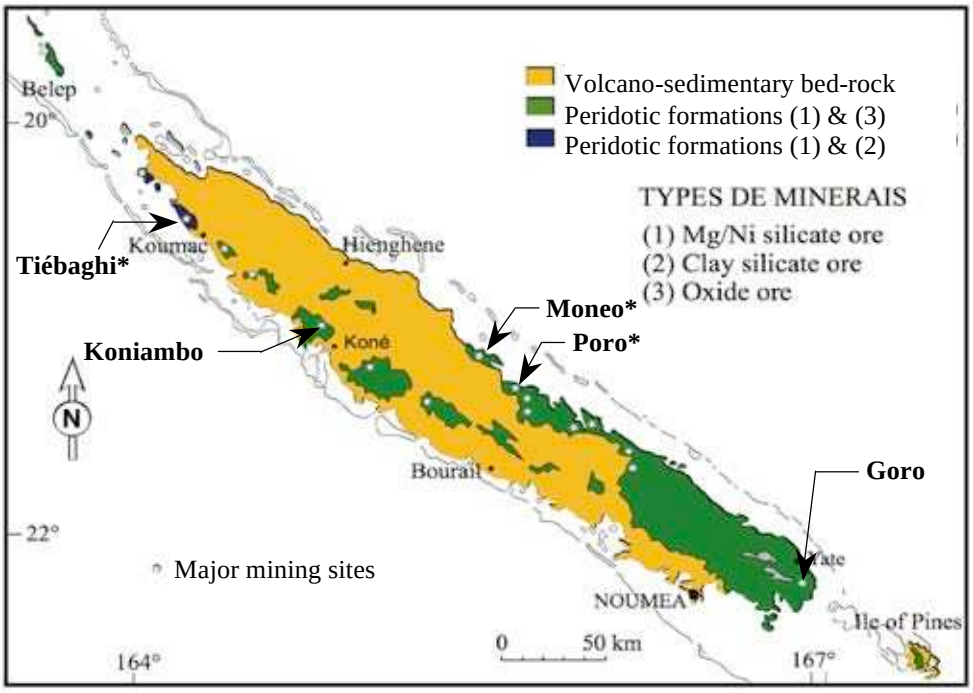


Figure 2 : Localisation des différents sites échantillonnés dans le cadre de la présente étude (les sites indexés * correspondent à ceux déjà échantillonnés dans le cadre des études réalisées dans les années 80/90 mentionnées dans le texte).

Ces concentrations particulières sont héritées de l'altération de la plus grande masse ophiolitique de la planète arrachée à la ride de Norfolk et exhumée à la fin de l'Eocène (Paris, 1981; Cluzel et al., 2001). Ces latérites nickélifères se sont développées à différents niveaux de la séquence ophiolitique et sont donc plus ou moins riches en minéraux felsiques en fonction des terrains altérés. Dans ces systèmes, les phyllomanganates sont essentiellement situées à la base des formations latéritiques *sensu stricto* (minerais oxydés à faible teneur en Ni) et à la transition avec les niveaux saprolitiques sous-jacentes (minerais silicatés à teneurs en Ni plus élevées, mais également plus variables) (Fig. 3). La présence de ces phyllomanganates augmente donc de manière non négligeable la valeur ajoutée des minerais oxydés. Ces phases ségrégées et plus ou moins indurées étaient initialement

prélevées à la main et transportées à dos d'âne par les cabaleurs. De nos jours, elles sont ré-exploitées dans le cadre du procédé hydrométallurgique mis en œuvre par l'usine du Sud.

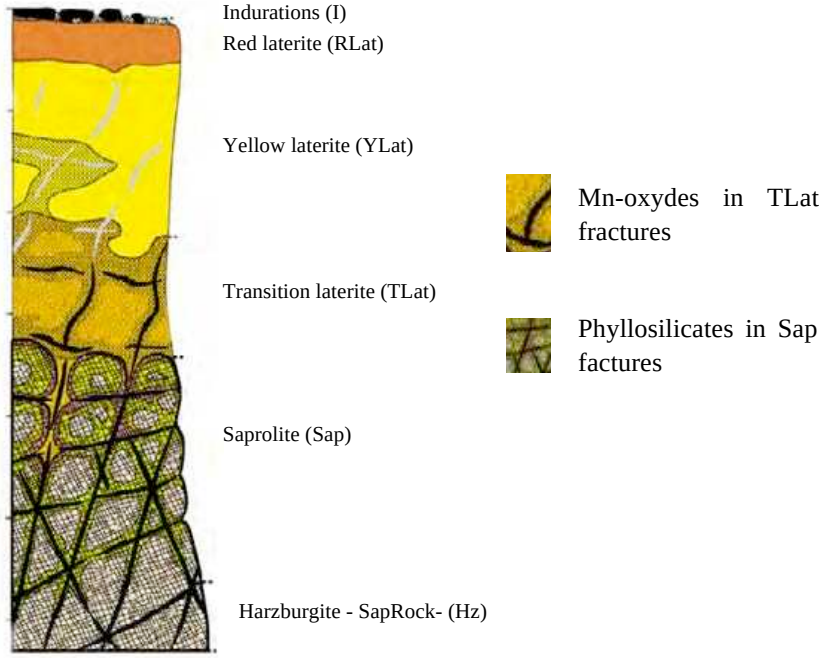


Figure 3 : Représentation schématique d'un profil type d'altération sur péridotites indiquant l'emplacement des minéralisations de type phyllosilicates et oxydes-Mn.

L'échantillonnage des oxydes de manganèse étudiés dans le cadre de ce travail a été réalisé dans l'objectif de mieux révéler la pétrographie et la cristallochimie des séquences minérales observées dans des niveaux fracturés et altérés pauvres en aluminium du massif du Koniambo (partie inférieure de la séquence ophiolitique calédonienne) et dans ceux plus riches en aluminium du massif de Goro (partie supérieure de la séquence ophiolitique calédonienne) afin de mieux comprendre la mise en place de ces oxydes de manganèse.

B. TECHNIQUES ANALYTIQUES

A la suite des micro-échantillonnages des veines d'oxydes de manganèse pour caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X (DRX), l'essentiel du travail présenté dans ce rapport a été effectué sur des lames minces dans le but de resituer les différentes observations et analyses obtenues par des techniques d'analyse chimique résolues spatialement dans l'organisation microscopique des échantillons. Dans cette optique, les échantillons représentatifs des faciès pétrographiques sélectionnés ont été analysés au microscope électronique à balayage (MEB), à la microsonde électronique ainsi qu'au microscope électronique à transmission (MET), avec pour objectif une caractérisation cristallochimique la plus fine possible.

1. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les analyses par DRX ont été réalisées à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) sur des poudres d'échantillons désorientées et tamisées à 50µm. L'appareil utilisé était un Panalytical® X'pert Pro MPD équipé d'un détecteur X'Celerator® et d'une source au cobalt. Les diffractogrammes ont été collectés à 40 KV, 40 mA. L'identification des minéraux a été réalisée avec le logiciel X'pert HighScore Plus® couplé aux bases de données ICDD et COD.

2. MICROSCOPIE OPTIQUE

Les lames minces ont été observées à l'IMPMC à l'aide d'un microscope optique Leica DM 2500P, à la fois sous lumière polarisée et sous lumière polarisée et analysée. La capture d'image a été réalisée à l'aide du logiciel Leica Application System software.

3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les analyses MEB ont été réalisées sur lames minces à l'IMPMC avec un appareil Zeiss Ultra 55 équipé d'une sonde Bruker QUANTAX-EDS. Les image ont été acquises à 15 kV en mode électrons rétrodiffusés (BSE). Les analyses chimiques et les cartographies élémentaires ont été réalisées à 15 kV avec une distance de travail de 7.5 mm.

4. MICROSONDE ELECTRONIQUE

Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées sur lames minces au Centre d'Analyse CAMPARIS de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) à l'aide d'une sonde CAMECA SX100 opérant à 15 kV et 30 mA. Les analyses chimiques élémentaires utilisées pour reconstruire des traversées ou des cartographies chimiques ont été obtenues à l'aide de quatre spectromètres dispersifs en longueur d'onde (LTAP-LPC2 pour la basse pression et TAP-PC1-PC3-PET pour la haute pression).

5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Les analyses MET ont été réalisées sur la plateforme de microscopie électronique à transmission de l'IMPMC (UPMC) sur des échantillons de coupes minces extraites à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions gallium (FIB - Focused Ion Beam) couplé à un MEB Zeiss Ultra 55 ou par amincissement ionique (PIPS - Precision Ion Polishing System) à l'aide d'un faisceau ionique d'argon opérant à 5 kV. Les images haute résolution et les analyses chimiques ont été réalisées sur ces coupes minces avec un Jeol 2100F opérant à 200 kV et 0.19 nm de distance par rapport à l'échantillon et équipé d'un détecteur JEOL XEDS.

C. TRAITEMENT DES DONNEES GEOCHIMIQUES

1. INTRODUCTION AUX DIAGRAMMES *N*-DIMENSIONNELS

Depuis des années, des représentations graphiques simples sous forme de diagrammes ternaires (Fig. 4.a) sont utilisées pour représenter des données tridimensionnelles (Fig. 4.b). Toutefois, cette méthode présente une limite qui est que les points alignés sur une droite perpendiculaire au plan formant le diagramme ternaire (Fig. 4.b) sont superposés lors de leur projection dans ce plan (Fig. 4.c). Aujourd'hui, les capacités de calcul des ordinateurs sont largement en mesure de produire des diagrammes 3D, voire des diagrammes n-

dimensionnels, afin de projeter de façon barycentrique un nombre choisi de données dans un espace ayant autant de pôles que désiré. A ce titre, les solides de Platon permettent de construire facilement des diagrammes à 4, 6, 8, 12 ou 20 dimensions. Cependant, il est également possible d'utiliser des espaces pyramidées ou bipyramidés. Le choix de l'espace de représentation graphique est donc assez large et il constitue un point particulièrement important dans l'utilisation de ces représentations graphiques, en fonction de la problématique abordée.

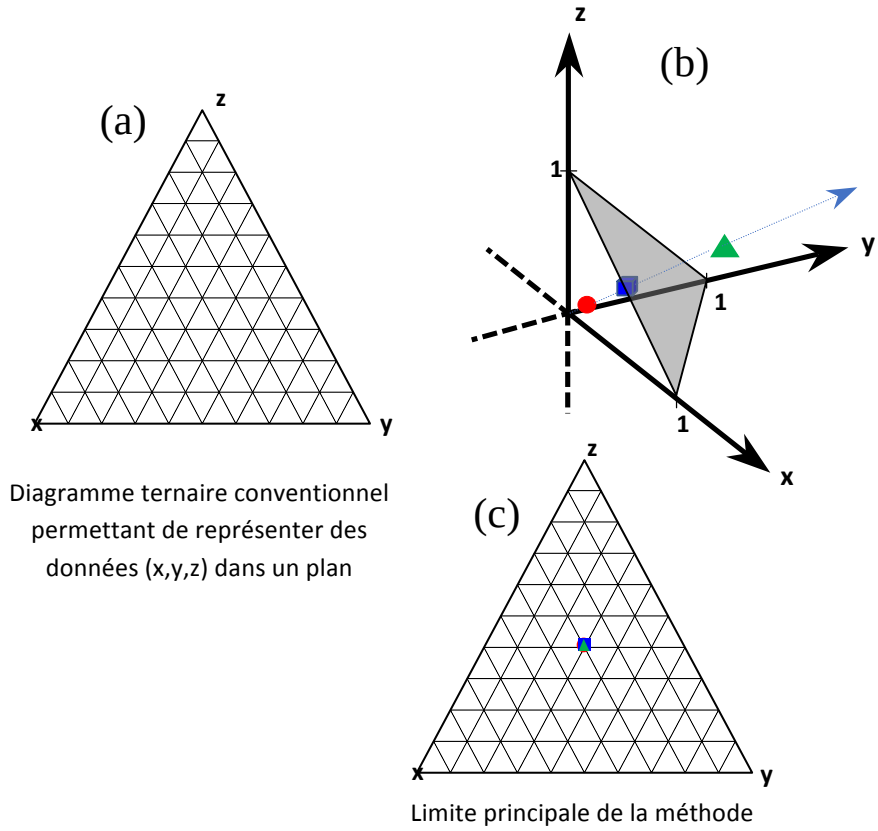


Figure 4 : (a) (b) et (c) Illustration de la limite des diagrammes ternaires.

Dans le cadre de ce travail, les concentrations en Mn, Fe, Co, Ni, Al, Na et K obtenues par microsonde électronique (initialement exprimées en pourcentage de masse d'oxydes) ont été converties en pourcentages molaires afin d'être projetées dans des diagrammes *n*-dimensionnels réalisés à l'aide du logiciel Microsoft Excel®. La réalisation de ces diagrammes consiste en une série de calculs destinés à déterminer la position barycentrique dans l'espace 3D du polyèdre des analyses en fonction des éléments chimiques choisis et à la coupler à trois matrices de rotation imbriquées pour le calcul des angles selon les axes de rotation X, Y et Z. La projection du résultat des calculs dans la fenêtre graphique 2D d'Excel® s'effectue ensuite par transformation des coordonnées x, y et z en coordonnées polaires x' et y'.

2. CLASSES GÉOCHIMIQUES

Dans le cadre de ce travail, l'essentiel des minéraux attendus étaient des oxydes de fer, des silicates, et bien évidement des oxydes de manganèse. Tous ces minéraux pouvaient présenter des teneurs variables en cobalt, nickel, chrome et aluminium. Dans ce contexte, la grande variabilité géochimique des phyllomanganates compliquait leur identification. Par exemple, les phyllomanganates de la famille de la *vernadite* peuvent contenir de l'aluminium, du cobalt, du nickel, voire du fer, comme certains phyllomanganates de la famille de la *lithiophorite* ou de l'*asbolane*. De plus, l'étude des phyllomanganates issus de ces milieux naturels était complexifiée par la petite taille de ces minéraux qui induisait un questionnement permanent en termes d'analyses de minéraux individualisés ou de mélanges. Ainsi, les coupures géochimiques caractéristiques des phases minéralogiques reconnues durant cette étude ont d'abord été établies à partir des analyses chimiques des traversées réalisées à la microsonde électronique (Fig. 5), puis affinées progressivement par le biais des projections dans les différents diagrammes *n*-dimensionnels. A titre d'exemple, la figure 5.b représente les analyses chimiques d'une traversée réalisée sur un échantillon représentatif d'oxydes de manganèse du massif du Koniambo (Fig. 5.a). Les teneurs différentes en aluminium, cobalt et manganèse mises en évidence par la comparaison avec les analyses chimiques d'une traversée (Fig. 5.d) réalisée sur un échantillon représentatif d'oxydes de manganèse du site de Goro (Fig. 5.c) indiquent deux systèmes géochimiques contrastés. Dès lors, pour chaque système des classes géochimiques distinctes ont été recherchées.

Pour les échantillons provenant du massif du Koniambo, s'agissant d'une première étude et certains oxydes de manganèse pouvant contenir une proportion non négligeable de fer, la coupure utilisée laissait une certaine liberté avec une valeur maximale de 4,60% massique FeO. Par la suite, les pôles géochimiques les plus extrêmes ont été identifiés (Fig. 5.b), en fonction des variations des éléments les uns par rapport aux autres et des habitus cristallins observables sur l'image associée (Fig. 5.a). Ainsi, dans l'exemple présenté en figure 5.b, les phases III et II sont caractérisées par des teneurs plus faibles en manganèse (ligne noire) que les phases I et IV. La phase III contient majoritairement du nickel (ligne verte), tandis que la phase II contient majoritairement du potassium (ligne jaune) et du sodium (ligne marron). Finalement, s'il est difficile de faire la différence entre les phases IV et I, cette dernière est caractérisée par des teneurs en aluminium (ligne bleue) similaires, voire supérieures, à celles en potassium (ligne jaune), alors que les phases II, III et IV sont toutes caractérisées par des teneurs en potassium significativement plus élevées que celles en aluminium.

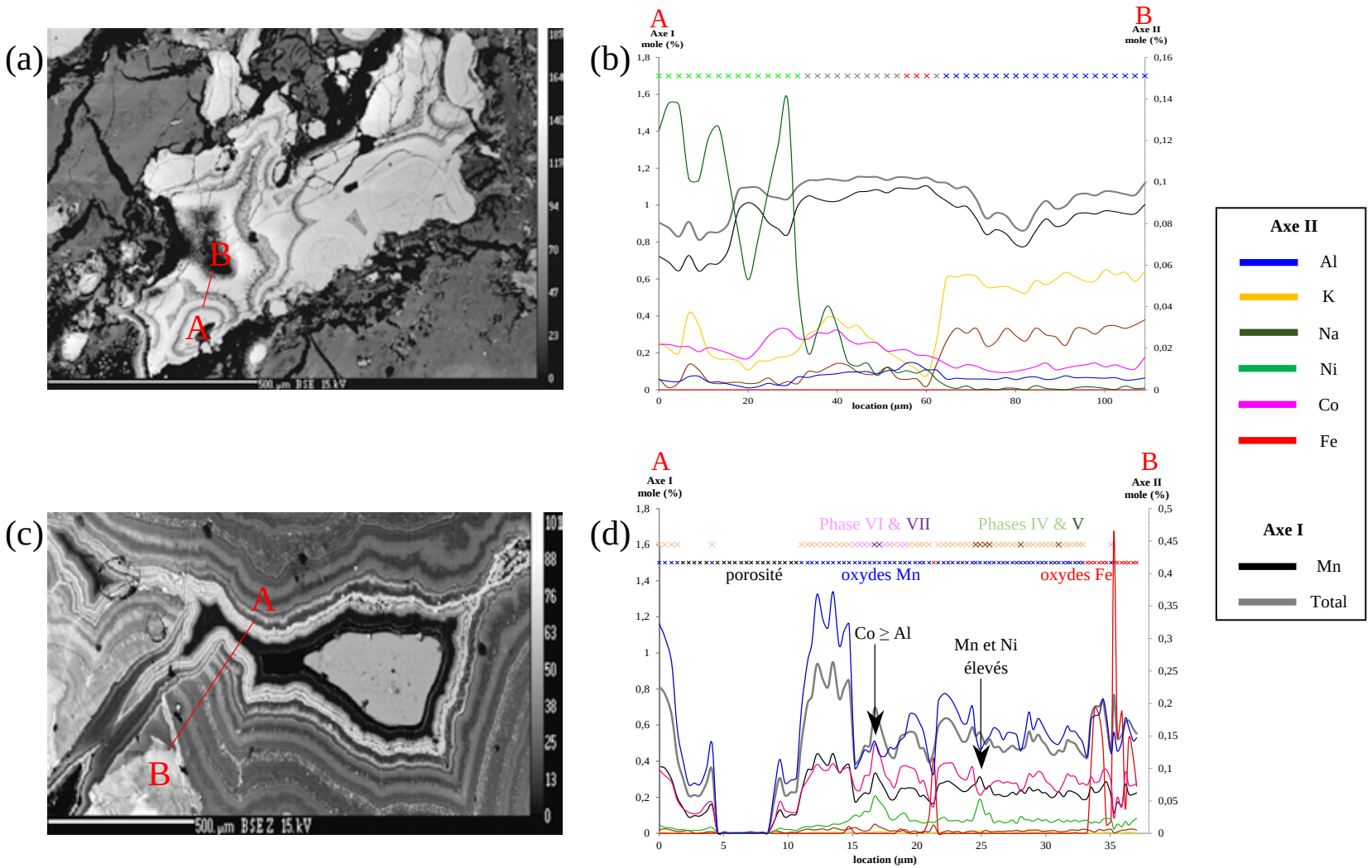


Figure 5 : Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) illustrant l'organisation structurale des oxydes de manganèse dans les fractures de la latérite de transition (a) du massif du Koniambo et (c) du site de Goro.

Légende de la figure 5 : Les segments de droite A-B représentés en rouge correspondent aux traversées chimiques réalisées en microsonde électronique et dont les résultats sont présentés en (b) pour le massif du Koniambo et (d) pour le site de Goro.

Pour les échantillons provenant du site de Goro, l'identification préalable de la lithiophorite a conduit à un seuil de coupure plus drastique pour le fer avec une teneur maximale fixée à 2,00% massique FeO. Comme pour le massif du Koniambo, les principales coupures géochimiques ont été appréhendées à partir des variations des analyses chimiques de cette traversée (Fig. 5.d). La phase IV montre une évolution parallèle des teneurs en aluminium (ligne bleue) et cobalt (ligne rose) avec celle en manganèse (ligne noire), ainsi que des teneurs en nickel (ligne verte) plutôt constantes. A la différence, la phase V présente une très nette progression de la teneur en nickel (ligne verte), ainsi que de celle en manganèse (ligne noire), couplée à une diminution systématique des teneurs en cobalt (ligne rose) et en aluminium (ligne bleue). Sur cette traversée, la phase VI est difficile à différencier de la phase IV, mais elle contient plus de cobalt et moins d'aluminium que la phase IV. Finalement, la phase VII contient autant, voire parfois plus, de cobalt que d'aluminium (Fig. 5.d).

3. CARTOGRAPHIES CRISTALLOCHIMIQUES

Les analyses chimiques ont été extraites des cartographies élémentaires réalisées à la microsonde électronique dans le but de reconstruire des cartes cristallochimiques en se basant sur le travail de Prêt et al (2010). La méthode développée par ces auteurs est particulièrement puissante pour caractériser les mélanges et les solutions-solides dont les limites des pôles purs sont bien connues, comme par exemple pour les phyllosilicates. Pour les phyllomanganates, le travail est un peu plus délicat du fait de l'extrême variabilité chimique de ces minéraux, ainsi que de la complexité de leurs structures. Ceci est tout particulièrement vrai pour l'asbolane $(MnO_2)_{2-x}(M)_{1-y}(OH)_{2-2y+x},nH_2O$ qui couple ces deux difficultés et qui pourrait donc déjà être appréhendé comme une solution solide. Pour ce phyllomanganate, s'ajoute l'impossibilité d'obtenir une caractérisation exacte des ilots hydroxylés de cations métalliques (M) pouvant contenir en proportions variables à la fois du cobalt et du nickel, mais également du fer et de l'aluminium. Par ailleurs, il faut garder à l'esprit le fait qu'entre ces ilots hydroxylés se trouve de l'eau (H_2O) et/ou des ions calcium, magnésium, potassium, nickel et/ou aluminium (Chukhrov et al., 1980a; 1980b; 1982; Llorca, 1988; Manceau et al., 1987 ; 1992a; Roque-Rosell et al., 2010). De plus, les minéraux de la famille de l'asbolane peuvent également être des constituants d'interstratifiés, avec par exemple les interstratifiés lithiophorite - buserite (Chukhrov et al., 1983; Llorca & Monchoux, 1991; Llorca, 1993). Enfin, sur le territoire Calédonien, trois formes différentes d'asbolane ont été décrites (Llorca, 1988; Llorca & Monchoux, 1991). Quelques ajustements ont donc été nécessaires par rapport à la méthodologie initiale proposée par Prêt et al (2010). Ces ajustements ont été réalisés sur la base d'inéquations afin de tester toutes les possibilités de combinaison entre les différents éléments chimiques analysés (Mn, Fe, Co, Ni, Al, Na et K) pour chaque pixel des cartes élémentaires. Cette approche a ainsi permis d'établir de véritables cartes cristallochimiques à partir des cartographies élémentaires réalisées à la microsonde électronique. Toutefois, une interprétation complète de ces cartes cristallochimiques ne peut être réalisée sans l'appui des données DRX, MEB ou des analyses chimiques des traversées réalisées à la microsonde électronique.

4. DIAGRAMMES DE POURBAIX

Les diagrammes potentiel-[pH] ou diagrammes de Pourbaix permettent d'évaluer le domaine de stabilité des minéraux en fonction du potentiel d'oxydo-réduction et du pH du milieu. Pour construire ces diagrammes, il faut se référer à l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y}\right)$$

avec E^0 : potentiel standard, n : nombre d'électrons transférés par demi-réaction et a : activité chimique.

D'après cette équation, les diagrammes de Pourbaix dépendent de la température et de la concentration du couple redox. Pour appréhender les variations d'état de l'élément chimique considéré en fonction du pH, il faut donc fixer une température et faire varier les concentrations ou fixer une concentration et faire varier les températures. A 25°C, les potentiels standard de la plupart des molécules chimiques simples sont connus pour des concentrations comprises entre 10^{-6} et 1 $mol.L^{-1}$. Compte tenu des données disponibles, il a été choisi de réaliser les diagrammes de Pourbaix présentés dans ce rapport à des concentrations variant de 10^{-7} $mol.L^{-1}$ à 10^{-1} $mol.L^{-1}$ et pour des températures de 25°C et 100°C. Ces diagrammes ont été réalisés à l'aide du logiciel Spana (anciennement Medsua.Hydra) (Puigdomenech, 2004 ; Puigdomenech et al., 2004).

Du fait d'une grande variabilité chimique et structurale, les données thermodynamiques font souvent défaut pour les phyllomanganates. La construction des diagrammes de Pourbaix pour cette famille de minéraux est donc particulièrement délicate. C'est la raison pour laquelle nous avons privilégié une approche simplifiée pour ces phases minérales en les considérant comme des empilements de *briques élémentaires* telles que les couches *δ*-MnO_2, $Al(OH)_3$ et $Ni(OH)_2$ ou $Co(OH)_2$ qui s'assembleraient pour former des phases pures de type vernadite, birnessite, lithiophorite ou asbolane ou des interstratifications de feuillets de ces différentes phases. Du fait de cette approche, il conviendra de rester critique dans l'interprétation des résultats obtenus car les règles de Gibbs indiquent que les constantes thermodynamiques liées aux conditions de cristallisation des simplex MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ ou $Co(OH)_2$ ne sont pas identiques à celles des minéraux constituant les pôles purs de la famille des phyllomanganates, ainsi qu'à celles des minéraux interstratifiés.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

D. LES OXYDES DE MANGANESE A FACIES COLLOFORME (OU BOTRYOÏDAL) DU MASSIF DU KONIAMBO : LA SERIE ASBOLANE-BIRNESSITE-VERNADITE

1. OBSERVATIONS DE TERRAIN ET PETROGRAPHIQUES

Le long des profils d'altération du plateau du massif du Koniambo, les oxydes de manganèse sont plus ou moins abondants dans les niveaux riches en oxydes de fer des latérites de transition (minerai oxydé à faible teneur en Ni) et les niveaux altérés et fracturés des saprolites sous-jacentes (minerai silicaté à teneur en Ni plus élevée mais variable). Par contraste, ils sont présents en plus faible quantité, pour ne pas dire absents, dans la partie supérieure des profils latéritiques, que ce soit dans les latérites rouges ou dans les cuirasses de fer sus-jacentes. A cette variabilité verticale s'ajoute une variabilité latérale, avec une abondance significative dans des zones profondément fracturées et altérées des massifs en remplissage de sillons, de trihedrons ou de box-works et une abondance plus restreinte dans les zones moins fracturées et altérées des massifs où la roche-mère est plus proche de la surface du sol.

Dans les latérites de transition, les oxydes de manganèse sont le plus souvent associés à un matériau plutôt brun foncé à noir, appelé *minerai chocolat*, facilement reconnaissable sur le terrain. Ils imprègnent les oxydes de fer en mouchetis ou ils remplissent des fractures. Ce matériau peut être humide et présenter une consistance favorable à sa désagrégation ou être très sec et plus compact, surtout lorsqu'il contient des fractures remplies et des box-works. Dans les latérites, la présence des oxydes de manganèse est généralement associée à un faciès marbré jaune-rouge. Le long des zones de fortes concentrations constituées par le réseau de fractures et les box-works, une fine bordure rouge lit de vin souligne ces remplissages (Fig 6.a). Cette frange que l'on retrouve particulièrement dans les niveaux jaunâtres des matériaux latéritiques est interprétée comme une frange d'altération.

A l'échelle microscopique, les matériaux noirs à oxydes de manganèse constituant les remplissages des fractures et/ou des box-works présentent un faciès de type colloforme plus ou moins disloqué (Fig. 6.b). Ce type de faciès suggère un modèle pétrographique de remplissage séquentiel de la porosité (Fig. 6.c et 6.d) qui ressemble fortement à celui associé aux cristallisations successives qui ferment progressivement la porosité à la faveur des circulations de fluides lors des processus de fracturation mis en jeux à plus grande échelle. En effet, le développement de structures colloformes ne peut se faire que dans un espace dégagé (Ramdohr, 1969 ; Craig & Vaughan, 1994) et nécessite donc l'existence préalable d'une porosité.

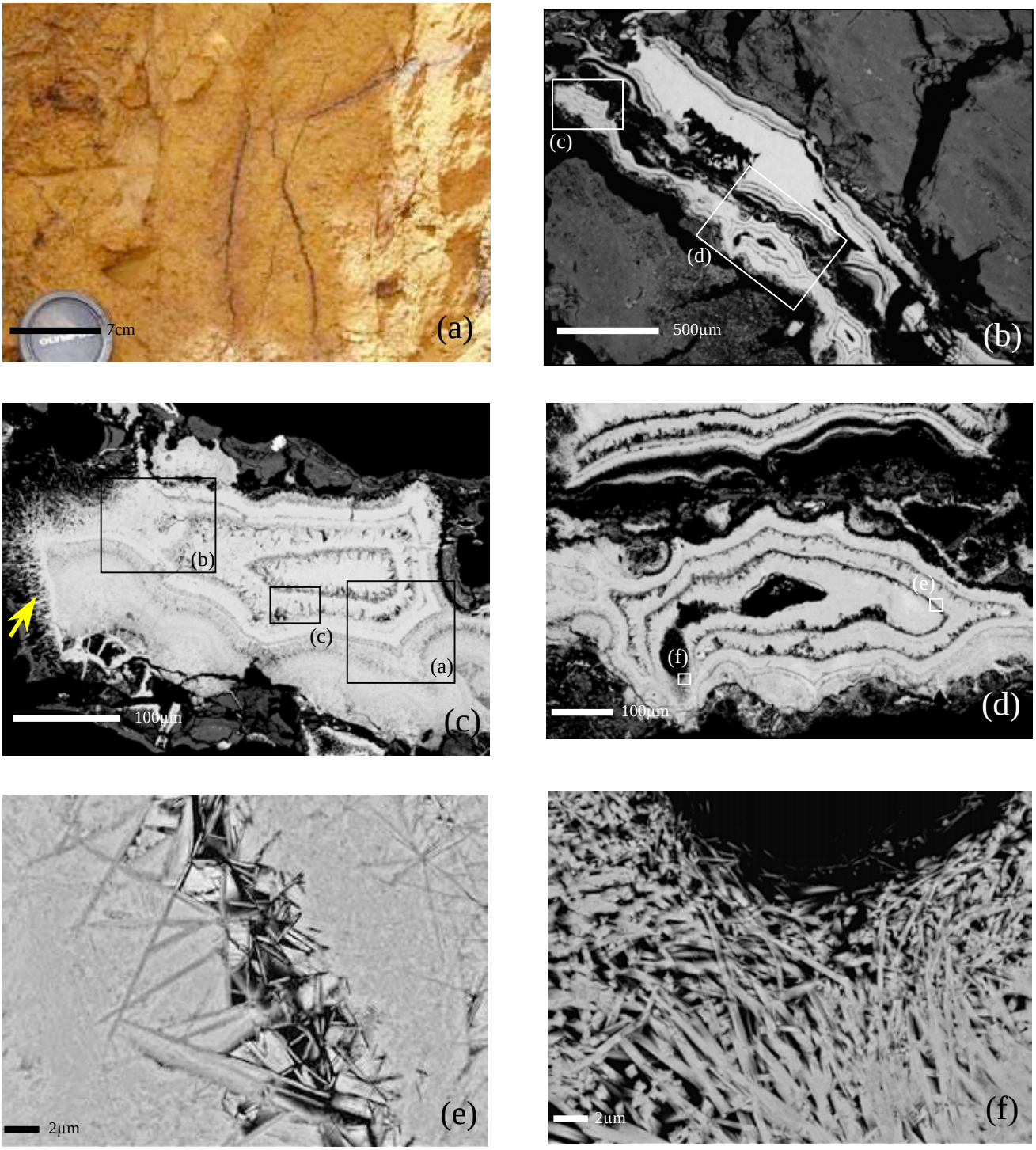


Figure 6 : (a) Photographie de veines d'oxydes de manganèse visibles dans les latérites de transition du massif du Koniambo. Noter la frange lit de vin qui entoure chacune de ces veines. (b) à (f) Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) illustrant l'organisation structurale des oxydes de manganèse dans les fractures de la latérite de transition du massif du Koniambo.

Légende Figure 6 : Les images (e) et (f) correspondent aux vues rapprochées des rectangles labellisés (e) et (f) sur la figure 5 (d). La figure (e) montre des minéraux bien individualisés formant des cristaux trapus et allongés organisés en boxworks. L'image (f) montre des minéraux bien individualisés en lattes plus flexueuses.

Les derniers remplissages sont généralement les mieux exprimés (forme semi-circulaire ; Fig. 6.c et 6.d). Ils forment plusieurs anneaux constitués de cristaux trapus bien définis, englobés dans une matrice moins bien définie (Fig. 6.e) qui se développe vers l'intérieur des anneaux (i.e. vers le centre de la porosité). Ce dernier matériau est constitué d'un assemblage de cristaux présentant des habitus en lattes plus ou moins flexueuses sur lesquelles croissent des minéraux cryptocristallins (Fig. 6.f). Ce matériau est également présent à la périphérie des remplissages au contact avec les oxydes de fer de la latérite (Fig. 6.c et 6.d). De l'extérieur vers l'intérieur de cette porosité plus ou moins comblée, les assemblages cristallins forment tout d'abord une masse assez épaisse de minéraux très finement divisés et intiment entremêlés, puis une série d'anneaux commençant systématiquement par des cristallisations de type box-works microscopiques (moins de 0,1µm) englobés dans une masse de minéraux similaires à ceux précédemment décrits. Pour chaque remplissage (i.e. chaque anneau), les cristallisations en box-works sont intensément ramifiées et la matrice très finement divisée est très poreuse, malgré son apparence. Il existe toutefois une certaine variation dans l'intensité de développement de ces box-works. En effet, dans les premiers anneaux de remplissages, les box-works sont nettement moins bien exprimés, laissant à la masse cryptocristalline la majeure partie de l'espace. Par ailleurs, ces anneaux présentent également une variation en épaisseur. Lors de la dernière étape de remplissage, les box-works sont toujours extrêmement bien exprimés, les minéraux sont bien individualisés et intensément ramifiés.

Pour finir, localement, le dernier stade de remplissage (le plus jeune) peut soit recouper les séquences plus anciennes à la faveur de fractures internes soit se développer à la marge des colloformes démantelés (flèche jaune Fig. 6.c). Ce type de distribution suggère des périodes distinctes de remplissages suivies par des réorganisations de la masse cryptocristalline, comme cela a déjà été décrit pour les garniérites (Juillot et al., 2011 ; 2014 ; Fritsch et al., 2014 ; 2016).

2. MINERALOGIE : MISE EN EVIDENCE D'UN GRADIENT DE CRISTALLINITE LE LONG DE LA SERIE ASBOLANE-BIRNESSITE-VERNADITE

Afin d'illustrer la minéralogie des oxydes de manganèse du massif du Koniambo, la figure 7 présente le diffractogramme de rayons X (DRX) obtenu sur un échantillon de poudre issu du micro-prélèvement réalisé sur des veines d'oxydes de manganèse telles que celles présentées en figure 6.a. Malgré la minutie du micro-prélèvement dans ces veines d'oxydes de manganèse, de la goethite FeOOH (i.e. pics de diffraction à 4.94Å, 4.76Å, 2.68Å, 2.44Å, 2.24Å, 2.18Å, 1.91Å, 1.79Å, 1.71Å, 1.55Å, 1.50Å, 1.45Å, 1.41Å, 1.35Å, 1.31Å) et de la chromite $FeCr_2O_4$ (pics de diffraction à 4.76Å, 2.49Å, 1,68Å, 1.59Å, 1.40Å, 1,26Å) sont identifiées. Toutefois, ces minéraux (particulièrement la goethite) sont en proportion suffisamment faible pour ne pas masquer les pics de diffraction des oxydes de manganèse.

En dépit de quelques différences dues à la variabilité chimique de ces minéraux complexes dans le milieu naturel, la comparaison avec les données de la littérature référencées dans le Tableau 1 indique que les phyllomanganates de cet échantillon sont constitués d'un assemblage d'asbolane, de birnessite potassique et de vernadite (Fig. 7).

Un point important concerne l'absence de lithiophorite dans cet échantillon. L'absence de ce phyllomanganate est caractéristique de l'ensemble des oxydes de manganèse prélevés sur le massif du Koniambo (Dublet et al., 2015). De la même manière, bien que les tectomanganates et les phyllomanganates présentent des pics de diffraction très proches, aucun diffractogramme de rayons X enregistré sur des échantillons prélevés sur le massif du Koniambo ne présentait de pics de diffraction caractéristiques de tectomanganates ou d'oxydes de manganèse à structure compacte (Dublet et al., 2015).

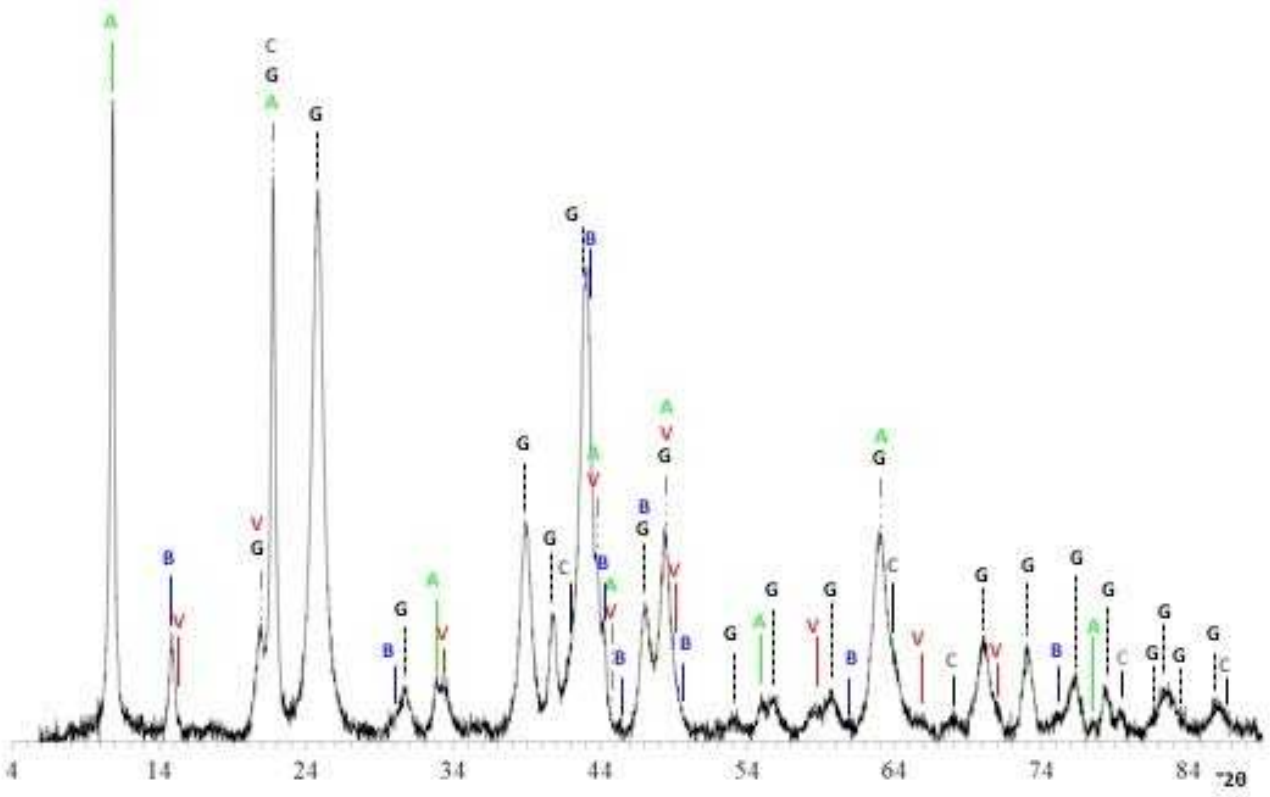


Figure 7 : Exemple d'un diffractogramme de rayons X (rayonnement Co Ka) obtenu sur une poudre désorientée réalisée à partir de micro-échantillons collectés dans les veines d'oxydes de manganèse des latérites de transition du massif du Koniambo présentées en figure 5. A : Asbolane, B : Birnessite, C : Chromite, G : Goethite et V : Vernadite.

En l'absence d'analyse quantitative de ce diffractogramme de rayons X par une approche de type affinement Rietveld, il reste difficile de conclure sur l'abondance relative d'un phyllomanganate par rapport à un autre. En effet, le seul critère de l'intensité ne peut être utilisé sur des minéraux aussi anisotropes que les phyllomanganates car des effets d'orientation préférentielle sont susceptibles de jouer un rôle important sur ce paramètre, et ceci de manière assez aléatoire d'un échantillon à l'autre.

En revanche, avec une largeur à mi-hauteur de 0.26°2Θ pour la première réflexion *d(00l) à* 9,49 Å*,* il apparait que l'asbolane (A) présente une meilleure cristallinité que la birnessite (B) (i.e. largeur à mi-hauteur de 0.42°2Θ pour la première réflexion *d(00l)* à 6,95 Å), qui est elle-même mieux cristallisée que la vernadite (V) (i.e. largeur à mi-hauteur de 0.60°2Θ pour la première réflexion *d(00l*) à 6,79 Å).

Le degré de cristallinité d'un minéral étant souvent inversement proportionnel à la température, ces différences suggèrent que l'asbolane aurait précipité à des températures supérieures à celles qui régnaient lors de la précipitation de la birnessite, qui aurait elle-même précipité à des températures supérieures à celles qui régnaient lors de la précipitation de la vernadite. Cette hypothèse d'une température de précipitation assez élevée pour la birnessite (et par conséquent pour l'asbolane) est en accord avec la valeur de 6,95 Å trouvée pour la distance interréticulaire associée à la première réflexion *d(00l*) pour ce phyllomanganate et qui, d'après une étude de Gaillot et al. (2005), correspondrait à une température de synthèse comprise entre 100 et 150°C.

Tableau 1 : Caractéristiques (distances inter-réticulaires, indices de Miller et intensités relatives) des différents plans cristallins générant des pics de diffraction sur les diffractogramme de rayons X des quatre principaux phyllomanganates.

*I. Figueira et al., (2013) ; II. Llorca (1988) ; III. Mikeev (1957) ; IV. Post & Appelman (1994). * Pics de diffraction communs à l'asbolane et la birnessite.*

sample		birnessite K [I]			vernadite [III]			asbolan [II]			lithiophorite [IV]		
d(Å)	(hkl)	d(Å)	(hkl)	intensity	d(Å)	(hkl)	intensity	d(Å)	(hkl)	intensity	d(Å)	(hkl)	intensity
9.49	001							**9.50-9.55**	**001**	**100**			
											9.38	003	70
6.95	001	*6.99*	*001*	*100*									
6.79	110				6.81	110	30						
4.94	200				4.92	200	20						
4.77	002							**4.77-4.78**	**002**	**75**			
											4.69	006	100
3.49	002	*3.50*	*002*	*40*									
3.16	003							**3.18**	**003**	**10**			
3.10	310				3.11	310	60				*3.12*	009	10
											2.52	101	10
2.48	-201	*2.47*	*-201*	*10*							*2.49*	012	5
2.44*	100/400				2.45	400	20	**2.44**	**100**	**20**			
2.41	110	*2.40*	*110*	*5*									
2.38*	101/211				2.39	211	100	**2.38**	**101**	**20**	*2.38*	104	50
2.35	-111	*2.30*	*-111*	*20*							*2.31*	015	10
2.24	201	*2.25*	*201*	*5*									
2.18*	102/420				2.19	420	20	**2.17**	**102**	**20**			
2.16	301				2.15	301	60						
2.13	-112	*2.11*	*-112*	*10*							*2.14*	107	5
											2.05	018	5
1.94	103							**1.93**	**103**	**20**			
											1.88	1010	40
1.82	411				1.82	411	40						
											1.80	0111	5
1.75	004	*1.75*	*004*	*5*									
1.71	104							**1.70**	**104**	**20**			
1.64	600				1.64	600	30				*1.64*	1013	5
											1.57	0114	10
1.53	521				1.53	521	40						
1.46	-311	*1.46*	*-311*	*5*							*1.46*	110	10
1.43*	110/200				1.42	200	40	**1.42**	**110**	**50**	*1.44*	1016	10

3. CRISTALLOCHIMIE (MICROSONDE ELECTRONIQUE, MEB, MET)

a. Projection des analyses de microsonde électronique dans un diagramme à 5-dimensions : Caractéristiques chimiques de l'asbolane, de la birnessite et de la vernadite

Les analyses chimiques issues des traversées réalisées à la microsonde électronique ont été projetées dans un diagramme à 5 dimensions de type pyramide à base carrée (Fig. 8). L'objectif de cette projection était de découpler les teneurs des éléments caractéristiques des phyllomanganates présents dans le système, à savoir, le potassium (K) et le sodium (Na) pour la birnessite, le cobalt (Co) et le nickel (Ni) pour l'asbolane et le manganèse (Mn) seul pour la vernadite. Avec cette représentation, la position des analyses dans l'espace étant pondérée par chaque pôle, leurs regroupements dans des zones caractéristiques des diagrammes sont parfaitement représentatifs, même en cas de mélange ou d'interstratification. Au vu de la teneur en manganèse des échantillons (80% massique MnO_2 en moyenne – Annexe A), les pôles potassium (K), sodium (Na), cobalt (Co) et nickel (Ni) ont été multipliés par 100 pour un rendu plus lisible.

Les figures 8.a, 8.b et 8.c montrent très clairement qu'aucune analyse ne se positionne sur l'un des sommets ou l'une des arrêtes ou l'une des faces du polyèdre, ce qui indique que malgré la centaine d'analyses il n'y a pas de phase cristalline chimiquement pure. Dans l'exemple présenté, l'échantillon analysé n'est donc constitué que de mélanges de phases pures et/ou de phases mal cristallisées (présence de lacunes) et/ou de phases présentant des substitutions chimiques. La figure 8.a montre que les analyses se distribuent selon la diagonale Ni-K de la base carrée de la pyramide. Cette figure indique également que les analyses les plus riches en potassium (K) correspondent aux analyses les plus riches en sodium (Na). Cette tendance est également visible sur les figure 8.b et 8.c.

Ainsi, en fonction de phases minérales identifiées en DRX, les pôles les plus extrêmes circonscrits au polyèdre sont, pour les sphères de couleur rouge, des minéraux essentiellement constitués de manganèse (Mn) et de cobalt (Co) que l'on peut relier à la vernadite. La traversée enregistrée à la microsonde électronique et présentée en figure 5.b montre que la cristallisation de cette vernadite s'accompagne d'une légère hausse relative de la teneur en aluminium (Al) du fait d'une forte baisse des teneurs en potassium (K) et en sodium (Na). Les analyses représentées par les sphères de couleur bleu-foncé et bleu-clair représentent, quant à elles, des minéraux essentiellement constitués de manganèse (Mn), de potassium (K) et de sodium (Na) que l'on peut associer à la birnessite. Pour ce dernier phyllomanganate, deux types sont clairement identifiables, la birnessite potassique (représentée par les sphères de couleur bleu-foncé) et la birnessite potasso-sodique (représentée par les sphères de couleur bleu-clair).

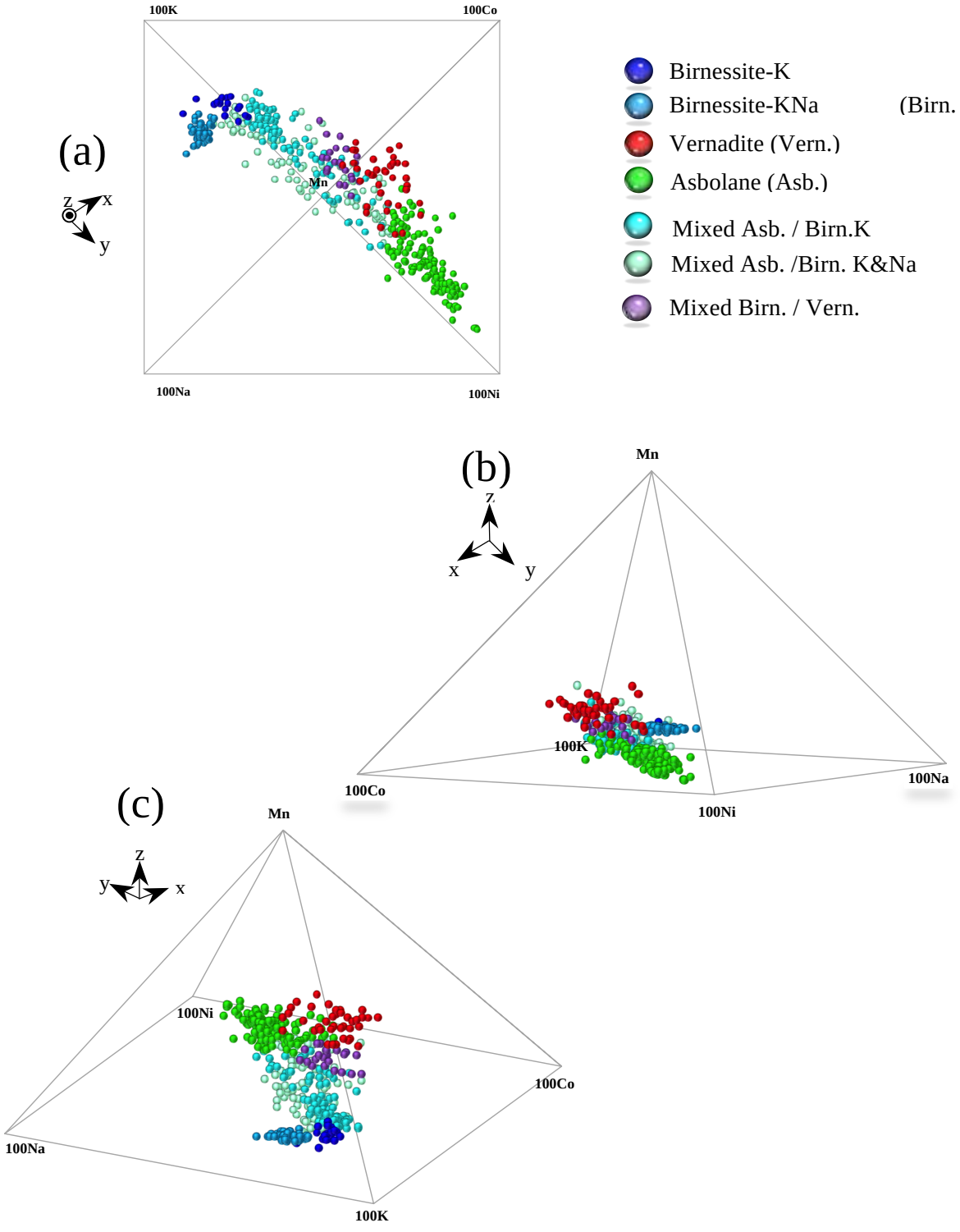


Figure 8 : Projection dans un diagramme à 5 dimensions Mn-K-Na-Ni-Co des analyses chimiques (MEB et microsonde électronique) des phyllomanganates collectés dans les veines d'oxydes de manganèse des latérites de transition du massif du Koniambo.

D'après la répartition relative des sphères de couleur bleu-foncé et bleu-clair par rapport à l'axe Ni-K (Fig. 8.a), la birnessite potassique peut être considérée comme légèrement plus cobaltifère que la birnessite potasso-sodique. Finalement, les analyses représentées par les sphères de couleur verte représentent des minéraux essentiellement constitués de nickel (Ni), et secondairement de cobalt (Co), que l'on peut associer à l'asbolane. Il est important de rappeler ici que les trois pôles ainsi identifiés correspondent à des prédominances de vernadite, de birnessite ou d'asbolane.

La distribution des analyses entre le pôle à dominance d'asbolane (sphères de couleur verte) et celui à dominance de birnessite (sphères de couleur bleu-foncé et bleu-clair) montre des teneurs relatives en cobalt (Co) constantes (Fig. 8.b). A partir d'une teneur en nickel (Ni) inférieure à 4,5% poids NiO, les teneurs en potassium (K) et en sodium (Na) ont une nette tendance à augmenter, ce qui indique une influence du pôle à dominance de birnessite. Deux voies préférentielles de mélange se distinguent entre ces deux pôles. La première (sphères de couleur bleu pâle) entre le pôle à dominance d'asbolane et celui à dominance de birnessite potassique et la seconde (sphères de couleur vert pâle) entre le pôle à dominance d'asbolane et celui à dominance de birnessite potasso-sodique. Par ailleurs, une troisième voie de mélange (sphères de couleur violette) peut être identifiée entre le pôle à dominance de vernadite et celui à dominance de birnessite avec une concentration en manganèse (Mn) élevée (i.e. valeurs proches de celles rencontrées dans la vernadite, soit environ 91% poids MnO) couplée à des teneurs en potassium (K) et en sodium (Na) deux fois plus élevées. Finalement, les figures 5.b et 5.c montrent que le pôle à dominance de vernadite (sphères de couleurs rouge) est bien détaché de celui à dominance d'asbolane (sphères de couleur verte), sans analyses intermédiaires. Ce diagramme montre ainsi que l'on passe progressivement d'un pôle à un autre, soulignant l'existence de mélanges de phases ou d'interstratifiés à très petite échelle (taille du spot d'analyse : 1µm).

Les phyllomanganates de la famille de l'asbolane présents dans ce système semblent très particuliers car leur distribution indique des variations des teneurs en manganèse (Mn) diminuant de ≈80% à ≈60% poids MnO, couplées à une augmentation des teneurs en nickel (Ni) de ≈5% à ≈12% poids NiO et une teneur plutôt constante en cobalt (Co) atour de 1,3% poids CoO. Ces évolutions sont très différentes de celles observées pour les phyllomanganates de la famille de l'asbolane décrits par Llorca (1988) qui présentent une évolution progressive depuis un pôle riche en cobalt (avec Mn = 57% poids MnO, Ni = 1,3% poids NiO, Co = 20% poids CoO) vers un pôle riche en nickel (avec Mn = 66% poids MnO, Ni = 18% poids NiO, Co= 0.8% poids CoO). En effet, cette série décrite dans la littérature s'enrichit en nickel (Ni) et s'appauvrit en cobalt (Co) à mesure que les teneurs en manganèse (Mn) diminuent, alors que c'est l'évolution inverse qui est observée dans la série décrite dans cette partie de la présente étude. De plus, la série décrite dans la présente étude montre une augmentation des teneurs en potassium (K), sodium (Na), fer (Fe) et aluminium (Al) corrélée à l'enrichissement en manganèse (Mn). Les travaux passés (Llorca, 1987 ; Llorca & Monchoux, 1991 ; Manceau et al., 1987) suggèrent que l'augmentation de la teneur en manganèse (Mn) couplée à la diminution de la teneur en nickel (Ni) est due à une diminution de la taille des ilots nickélifères constituant les phyllomanganates de la famille de l'asbolane. Or, nos données militent plutôt en faveur de phyllomanganates de type *asbolane-like* qui seraient constitués d'une interstratification de feuillets de type asbolane riches en nickel (Ni) et de feuillets de type birnessite potassique ou potasso-sodique ou de type vernadite pouvant contenir du fer (Fe) et/ou de l'aluminium (Al).

b. Distribution spatiale des analyses MEB-EDS : La séquence de cristallisation asbolane – birnessite – vernadite

A partir de l'échantillon présenté en figure 6.c, des zones ont été sélectionnées (Fig. 9.a, 9.c et 9.e) pour réaliser des cartographies de combinaison d'éléments par microscopie électronique à balayage (MEB) pour les éléments nickel (Ni, vert-fluo), potassieum (K, bleu foncé) et aluminium (Al, rouge) (Fig. 9.b, 9.d et 9.f). En effet, s'il parait évident que dans le système asbolane – birnessite – vernadite étudié le nickel (Ni) est associé à l'asbolane et le

potassium (K) est associé à la birnessite, il s'avère que l'aluminium (Al) peut être considéré comme associé à la vernadite. En effet, comme expliqué précédemment, les analyses chimiques montrent que la concentration en cobalt (Co) est relativement constante dans les phases minérales analysées (Fig. 8 et annexe A). Cet élément n'est donc pas suffisamment discriminant, alors que la présence de vernadite est toujours accompagnée d'une augmentation relative de la teneur en aluminium (Al) par rapport à l'ensemble des autres éléments chimiques (Fig. 5)

Les figures 9.b, 9.d et 9.f montrent que les cristallisations en box-works sont essentiellement constituées d'asbolane (couleur verte indiquant l'abondance du nickel - Ni). Ce résultat est en accord avec les analyses DRX qui ont souligné le caractère cristallin de ce phyllomangante (Fig. 7). Le plasma présentant des faciès colloformes en périphérie et baignant ces box-works d'asbolane dans les anneaux fait ressortir des teneurs élevées en potassium (K) et en aluminium (Al), ce qui concorde avec la présence de birnessite et de vernadite. Comme pour les box works d'asbolane, ce résultat est en accord avec les analyses DRX qui ont souligné le caractère moins bien cristallisé de ces phyllomanganates (Fig. 7). Ces observations laissent apparaître des séquences de cristallisation à plusieurs niveaux. Tout d'abord à grande échelle (Fig. 9.b et 9.d), les couleurs bleu-foncé (au centre) et rose (en périphérie) du premier remplissage (fortement mamelonné) indiquent une composition riche en potassium (K, bleu-foncé) et en aluminium (Al, rouge) qui souligne la présence de phyllomanganates de la famille de la birnessite et de la vernadite. Les zones bleues sont associées à la birnessite seule, alors que les zones rose sont associées à des mélanges birnessite (bleu-foncé) / vernadite (rouge). Cette organisation suggère donc que la birnessite est le phylomanganate qui précipite le premier. Du fait de cette précipitation de birnessite, le fluide résiduel s'appauvrit en potassium (K), ce qui favorise la formation de mélanges birnessite/vernadite. La couleur rouge en périphérie des oxydes de manganèse à faciès colloformes indique que ce mécanisme s'intensifie et que le fluide résiduel s'appauvrit tellement en potassium (K) que seule la vernadite précipite en position la plus interne de ce premier remplissage de la porosité. L'absence d'asbolane dans ce premier remplissage suggère une précipitation de phyllomanganates à partir d'un premier fluide pauvre en nickel (Ni).

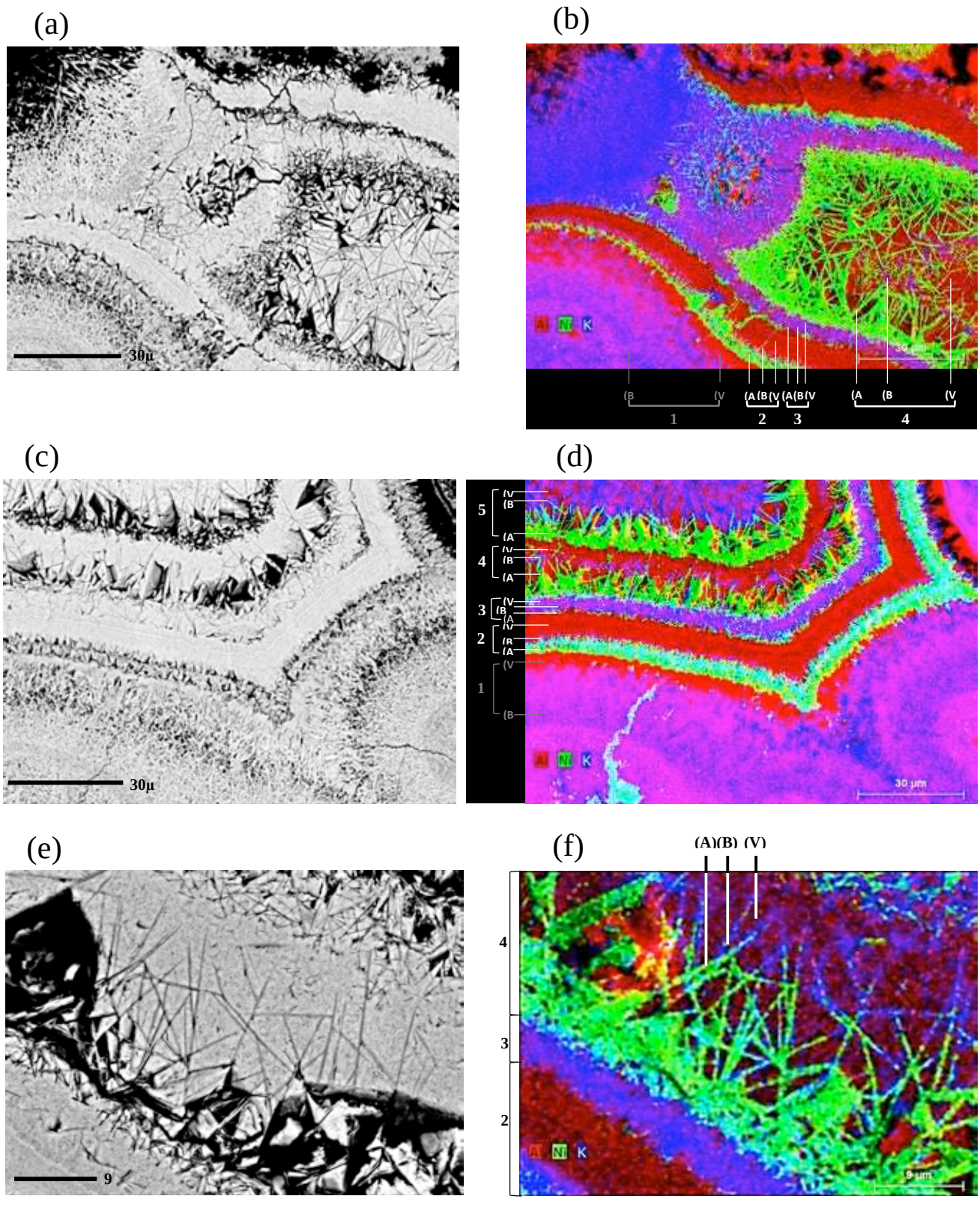


Figure 9 : (a), (c) et (e) Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) et (b), (d) et (f) cartographies élémentaires correspondantes pour Al, K et Ni obtenues sur des remplissages de fractures dans les latérites de transition du massif du Koniambo.

Légende figure 9 : A : Asbolane ; B : Birnessite ; V : Vernadite. Les chiffres sur les cartographies élémentaires correspondent aux épisodes successifs de cristallisation d'oxydes de manganèse qui sont interprétés sur la base de l'ensemble des observations et analyses réalisées sur ces échantillons.

Par la suite, le nickel (Ni) apparait dans le système, probablement par l'injection d'un nouveau type de fluides. On observe alors une succession d'accumulation de nickel (Ni, vert fluo), de potassium (K, bleu foncé) et d'aluminium (Al, rouge) qui semble se reproduire d'un remplissage à l'autre (Fig. 9.b et 9.d). Cette répétition suggère une succession de séquences identiques de cristallisations : asbolane (vert fluo), birnessite (bleu foncé), mélange birnessite-vernadite (rose fluo) et vernadite (rouge). Parfois, un mélange asbolane-birnessite (bleu fluo) peut être identifié entre le premier remplissage d'asbolane (vert fluo) et le second remplissage de birnessite (bleu foncé). Sur les figures 9.b et 9.d, quatre remplissages successifs peuvent être différenciés (en plus du premier remplissage dépourvu de nickel déjà décrit au paragraphe précédent). Ainsi, le deuxième remplissage est initialement composé d'asbolane (vert fluo), puis d'un liseré fin de birnessite (bleu foncé), et il se termine par une nette prédominance de vernadite (rouge). Malgré de fins liserés vert fluo indiquant la présence d'asbolane, le remplissage suivant (3ème) est pauvre en nickel. Ce remplissage est essentiellement constitué d'un mélange de birnessite (bleu foncé) et de vernadite (rouge). Ce remplissage apparaît dépourvu de vernadite pure (rouge). Dans le 4ème remplissage, l'asbolane (vert fluo) est très bien individualisée sous forme box-works très ramifiés et il y a peu de birnessite (bleu foncé) par rapport à la vernadite (rouge) qui est très développée. Enfin, le dernier et 5ème remplissage correspond à une situation intermédiaire dans laquelle l'asbolane (vert fluo) biens cristallisée (cloisons très bien individualisées) est relayée, d'abord par des intermédiaire asbolane-birnessite (bleu fluo), puis par de la birnessite (bleu foncé) qui est elle-même encaissée dans une matrice mal cristallisée de vernadite (rouge).

Un point particulièrement intéressant est que la séquence de cristallisation asbolane (vert fluo), birnessite (bleu foncé) et vernadite (rouge) ainsi décrite se retrouve à l'échelle même des box-works dont la base apparaît marquée par la cristallisation d'asbolane (vert fluo) et l'extrémité des plaquettes (qui apparaissent sous forme de baguettes dans la représentation 2D de la figure 8) est constituée de birnessite (bleu foncé) fondue dans une matrice de vernadite (rouge), avec un stade intermédiaire de mélanges asbolane-birnessite (bleu fluo) plus ou moins développé entre la base et l'extrémités des plaquettes (Fig. 9.e et 9.f).

Cette séquence de cristallisation : asbolane (vert fluo), birnessite (bleu foncé) et enfin vernadite (rouge), en passant par des stades éventuels de mélanges asbolane-birnessite (bleu fluo) et/ou birnessite-vernadite (rose), suggère une mise en place par cristallisation fractionnée au cours de laquelle des fluides successifs initialement riches en nickel (Ni) et potassium (K) se seraient progressivement appauvris en ces éléments (d'abord le nickel, puis le potassium) pour ne conserver que du manganèse (Mn) et tendre ainsi vers des cristallisations ultimes de phyllomaganates purs (type δ-MnO_2). Par ailleurs, les analyses DRX indiquent une évolution de la cristallinité des différents phyllomanganates identifiés dans ces remplissages, depuis des cristallinités élevées pour le premier à précipiter (asbolane) vers des cristallinités très faibles pour le dernier (vernadite). Un tel gradient de cristallinité suggère que les premiers remplissages d'asbolane de chaque série sont associés à des fluides plus chauds que les remplissages intermédiaires de birnessite, qui sont eux-mêmes associés à des fluides plus chauds que les remplissages ultimes de vernadite. Ainsi, les fluides à l'origine des séquences de cristallisations de phyllomanganates à faciès colloforme identifiées dans les latérites de transition du massif du Koniambo se seraient progressivement refroidis durant la mise en place de ces minéralisations Ni/Co.

c. Analyses MET : Mise en évidence d'une interstratification asbolane/birnessite

Avec une chimie dominée par le nickel (Ni) à leur base et par le potassium (K) à leur extrémité (Fig. 9.e et 9.f), l'évolution spatiale de la chimie des cloisons constituant les box-works nous a conduit à engager une étude détaillée par microscopie électronique en transmission (MET) de ces faciès. En effet, les cartographies MEB illustrées en figure 9.f ne permettaient pas de trancher entre une croissance épitaxiale de la birnessite sur l'asbolane ou la présence d'interstratifiés asbolane/birnessite en proportions variables entre la base et l'extrémité des cloisons.

La figure 10 présente les résultats de ces analyses MET réalisées sur les box-works d'asbolane/birnessite à partir de l'échantillon illustré en figure 6.d.

Les analyses chimiques réalisées sur les micro-prélèvements FIB (Focused Ion Beam) d'asbolane (Fig. 10.a et 10.b) montrent une variation spatiale non négligeable des teneurs en potassium (K) et en nickel (Ni) au sein des cristaux (Fig. 10.c et 10.d). Par opposition, la concentration en cobalt (Co) est approximativement similaire pour les deux analyses. Par ailleurs, les images réalisées en haute résolution permettent de souligner la variabilité de la distance entre les feuillets (Fig. 10.e). En effet, sur ces images des feuillets séparés d'une distance d'environ 9,5Å (valeur caractéristique de la distance d(*001*) de l'asbolane) apparaissent associés à des feuillets séparés d'une distance autour de 6,9Å (valeur caractéristique de la distance d(*001*) de la birnessite).

Une telle variabilité chimique et l'association de deux types de feuillets à si courte distance est caractéristique d'un processus d'interstratification de feuillets de deux types de phyllomanganates. Ainsi, ces derniers résultats MET suggèrent que les cloisons des box-works sont en fait constituées d'interstratifiés asbolane (riche en nickel) / birnessite (pauvre en nickel). Cette interstratification n'est pas une découverte en soit car des occurrences d'interstratifiés asbolane-buserite avaient déjà été décrites à la fin du siècle dernier (Chukhrov et al., 1983 ; Burns et al., 1985). En revanche, c'est la première fois qu'une telle interstratification de feuillets de type asbolane avec des feuillets de type δ-MnO_2 est décrite pour des phyllomanganates de Nouvelle-Calédonie.

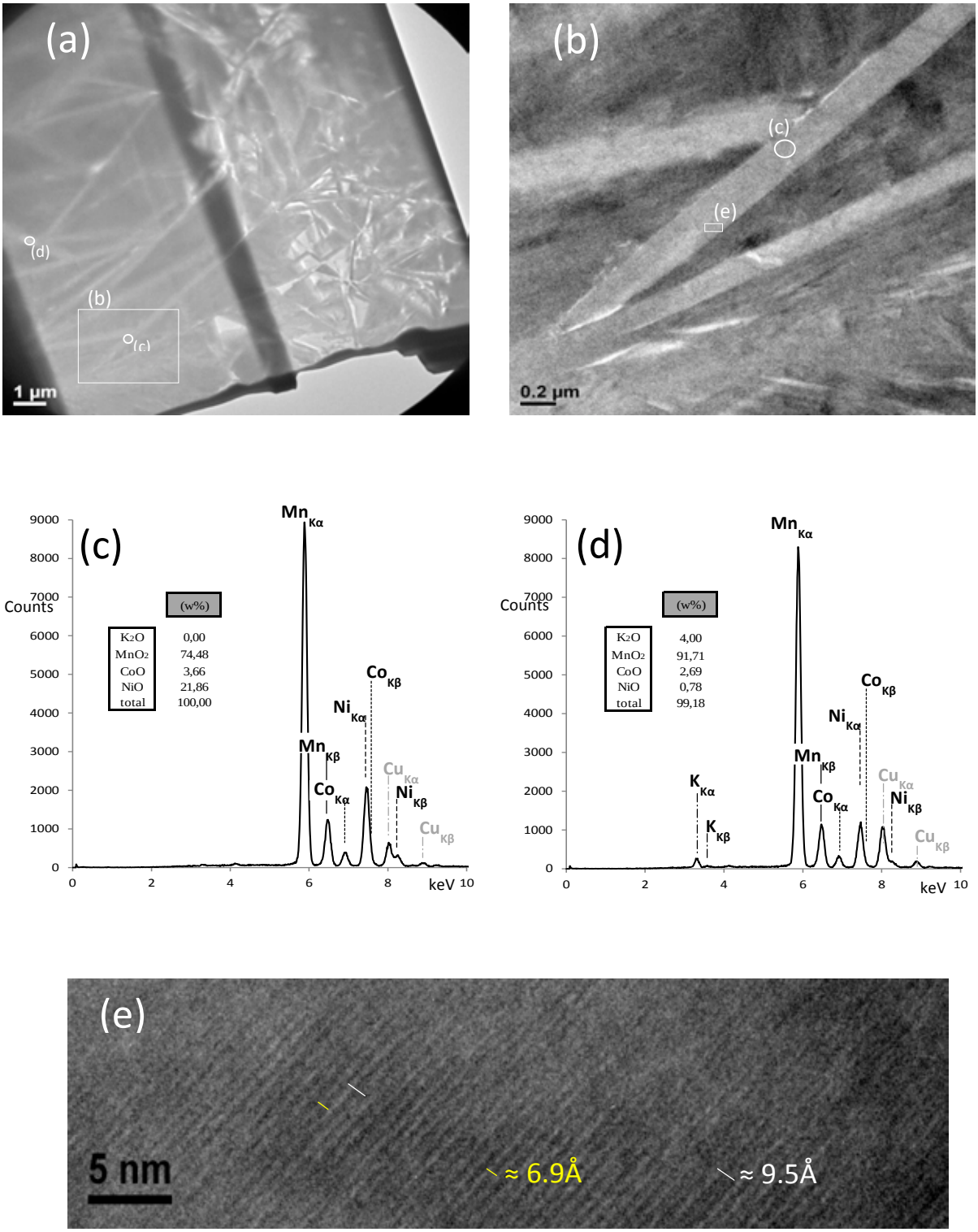


Figure 10 : (a) Image MEB d'extraction d'une lame FIB (Focus ion Beam) réalisée dans l'échantillon présenté en figure 5. (b) Image MET obtenue sur la lame FIB (rectangle (b) en figure (a)) montrant des cristaux d'asbolane. (c) et (d) Résultats d'analyses MET-EDX réalisés sur les cercles (c) et (d) de la figure (a) et illustrant la variabilité des teneurs en Co et Ni dans ces phyllomanganates. (e) Image MET à fort grossissement obtenue sur la lame FIB (rectangle (e) en figure (b)) illustrant l'association intime de feuillets présentant des distances inter-réticulaires de 9.5Å (caractéristique des phyllomanganates de la famille de l'asbolane) et 6.9Å (caractéristique des phyllomanganates de la famille de la birnessite).

4. SYNTHESE

Les observations pétrographiques indiquent que les oxydes de manganèse qui remplissent les fractures des latérites de transition du massif du Koniambo présentent un faciès de type colloforme plus ou moins disloqué. Les résultats des analyses minéralogiques indiquent que ces oxydes de manganèse correspondent à un assemblage de phyllomanganates de la famille de l'asbolane, de la birnessite et de la vernadite.

L'absence de lithiophorite dans un contexte géologique tel qu'un profil latéritique, en dépit de la présence d'autres phyllomanganates, est quelque peu surprenante. En effet, il semble admis que ce dernier phyllomanganate serait le produit de l'altération supergène d'autres oxydes de manganèse, tels que la birnessite, la todorokite, le cryptomélane, la buserite, la vernadite et/ou la hollandite (Parc et al., 1989; Ruffet et al., 1996 ; Hem, 2006; Dowding & Fey, 2007; Mishra et al., 2009). Dans les stades ultimes d'altération, la lithiophorite peut elle-même s'altérer en gibbsite ($Al(OH)_3$) et disparaître. L'absence de la lithiophorite parmi les phyllomanganates qui remplissent les fractures des latérites de transition du massif du Koniambo est très certainement à relier aux faibles concentrations en aluminium au sein de ce massif.

L'assemblage asbolane-birnessite-vernadite identifié au sein des fractures des latérites de transition du massif du Koniambo dans le cadre de ce travail n'a jamais été décrit en Nouvelle-Calédonie. De plus, les phyllomanganates de la famille de l'asbolane décrits dans cette première partie de notre étude ne semblent pas être les mêmes que ceux décrits dans les études antérieures (Llorca, 1987; 1993 ; Manceau et al., 1987 ; Llorca & Monchoux, 1991). En effet, ceux décrits dans notre étude correspondent manifestement à des interstratifications de feuillets de type asbolane (riches en nickel) avec des feuillets de type birnessite (pauvres en nickel), alors que ceux précédemment décrits dans la littérature correspondent à des interstratifiés asbolane/lithiophorite (Llorca, 1987; 1993 ; Manceau et al., 1987; Llorca & Monchoux, 199).

Par ailleurs, les observations et analyses spatialement résolues ont permis de mettre en évidence une séquence de cristallisation fractionnée qui se serait répétée plusieurs fois au cours des remplissages successifs de la porosité des fractures. Selon cette séquence, l'asbolane serait le premier phyllomanganate à avoir cristallisé à partir d'un fluide plutôt riche en nickel (Ni) et potassium (K). Du fait de cette cristallisation préférentielle de l'asbolane, le fluide se serait alors appauvrit en nickel (Ni), ce qui aurait entrainé la cristallisation de la birnessite (Fig. 11). Cette seconde cristallisation aurait à son tour entrainé un appauvrissement du fluide en potassium (K) et le dernier phyllomanganate à avoir cristallisé serait donc la vernadite (Fig. 11).

Les analyses minéralogiques indiquent une évolution de la cristallinité des trois phyllomanganates identifiés dans les remplissages successifs, depuis une cristallinité élevée pour le premier à cristalliser (asbolane) vers une cristallinité faible pour le dernier (vernadite). En accord avec ces résultats, les phyllomanganates les mieux cristallisés (asbolane) présentent des habitus en plaquettes trapues formant des cloisons de type box-works plus ou moins ramifiées qui baignent dans un assemblage de birnessite moins bien cristallisée qui présente un habitus en lattes plus ou moins flexueuses sur lesquelles croissent des phyllomanganates cryptocristallins de la famille de la vernadite. Un tel gradient de cristallinité suggère que les premiers remplissages d'asbolane de chaque série sont associés à des fluides plus chauds que les remplissages intermédiaires de birnessite, qui sont eux-mêmes associés à des fluides plus chauds que les remplissages ultimes de vernadite. Ainsi, le fluide à l'origine de chaque séquence de cristallisations de phyllomanganates à faciès colloforme identifiée dans les latérites de transition du massif du Koniambo se serait progressivement refroidis durant la mise en place de ces minéralisations Ni/Co.

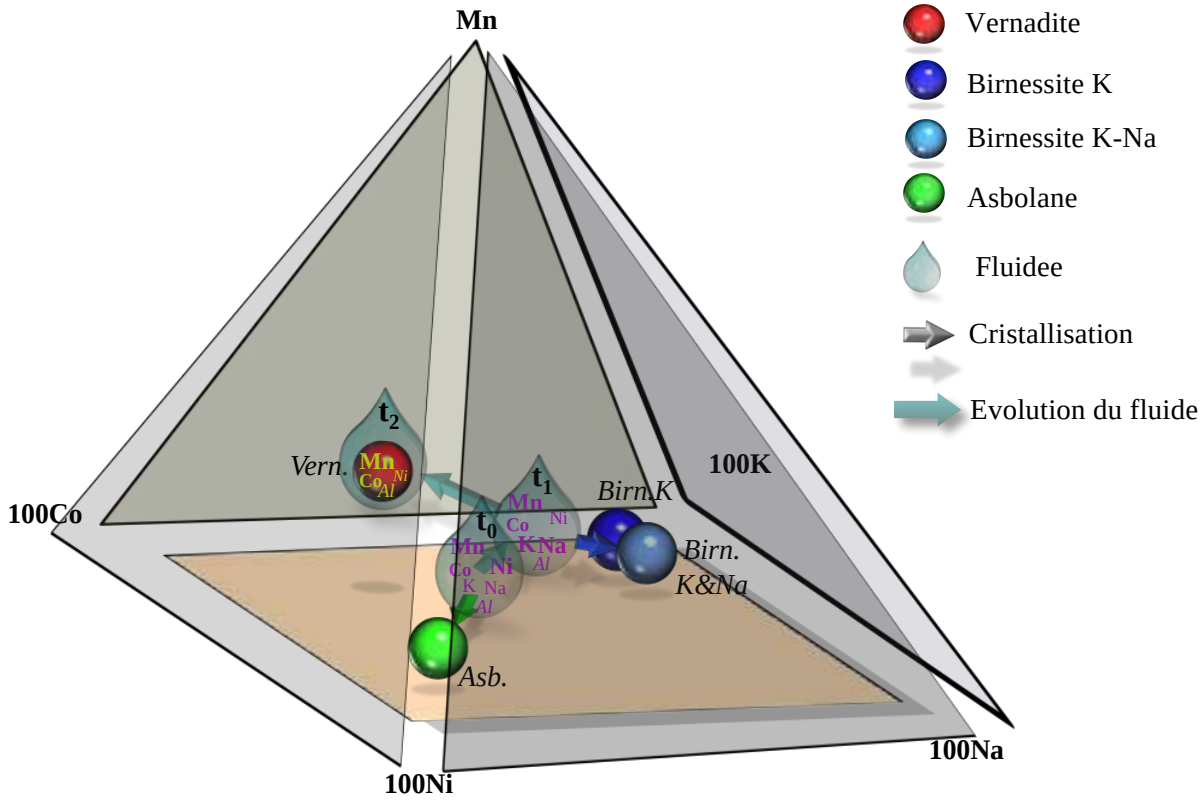


Figure 11 : Modèle d'évolution dans un diagramme 5 dimensions Mn-K-Na-Ni-Co d'un fluide permettant d'expliquer les successions de phyllomanganates observées dans les fractures des latérites de transition du site du Konia

L'ensemble de ces résultats et observations suggère que la série de phyllomanganates à faciès colloforme asbolane-birnessite-vernadite observée dans les latérites de transition du massif du Koniambo pourrait avoir été formée suite à des injections/circulations successives de fluides à la faveur des grands évènements tectoniques ayant suivis la mise en place de l'ophiolite néo-Calédonienne. Les fluides ayant contribué à la mise en place des premiers oxydes de manganèse de cette série (asbolane et birnessite) pourraient avoir été relativement chauds, sans toutefois dépasser 150°C, puis ils se seraient progressivement refroidis pour atteindre des températures plus proches de la température ambiante lors de la précipitation du dernier oxyde de manganèse de la série (vernadite). Cette hypothèse d'une origine hydrothermale basse température des fluides ayant contribué à la cristallisation des premiers phyllomanganates à faciès colloforme porteurs du nickel et du cobalt de la série asbolane-birnessite-vernadite dans les latérites de transition du massif du Koniambo est en accord avec les caractéristiques minéralogiques de la birnessite qui suggèrent une précipitation dans une gamme de température comprises entre 100 et 150°C (Gaillot et al., 2005). Cette hypothèse est également en accord avec la présence de ce minéral dans des remplissages de fractures par des oxydes de fer et de manganèse sur une ride volcanique tertiaire située entre les îles de Lifou et Ouvea et interprétée comme le résultat de circulations hydrothermales pendant l'activité volcanique Miocène de la ride des Loyautés (Vanney et al., 1992).

Pour finir, il est intéressant de noter que l'évolution des habitus des phyllomanganates en fonction de la cristallinité mise en évidence dans la cadre de cette seconde partie du projet *Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique* n'est pas sans rappeler celle déjà mentionnée pour les phyllosilicates nickélifères (i.e. garniérites) de Nouvelle-calédonie dans le cadre de la

première partie de ce projet, et qui est interprétée comme le témoignage d'une contribution d'un mécanisme précoce d'altération hydrothermale basse température dans la mise en place de ces minerais nickélifères (Juillot et al., 2011 ; 2014 ; Fritsch et al., 2014 ; 2016).

E. LES OXYDES DE MANGANESE A FACIES COLLOFORME (OU BOTRYOÏDAL) DU SITE DE GORO : LA SERIE LITHIOPHORITIQUE

1. OBSERVATIONS DE TERRAIN ET PETROGRAPHIQUES

Comme décrit précédemment pour les échantillons du massif de Koniambo, les oxydes de manganèse du site de Goro sont également situés en profondeur à la base des niveaux latéritiques *sensu stricto*, juste au-dessus des niveaux saprolitiques. Ces oxydes de manganèses sont observés en association avec des oxydes de fer, soit sous forme de plages diffuses d'imprégnation de couleur brun foncé à noire, soit sous forme de remplissages de veines centimétriques de couleur noire plus intense, associés à la fracturation et parfois même à des box-works (Fig. 12.a). Comme sur le massif du Koniambo, ces derniers remplissages sont bordés par un liseré rouge lie-de-vin (parfois même violacé) qui est interprété comme une frange d'altération. Finalement, comme sur le massif du Koniambo, les veines noires sont généralement concentrées dans des zones plus serpentinisées et altérées.

Par rapport au massif de Koniambo où la fracturation et la serpentinisation associée sont sub-verticales avec des intrusions magmatiques rares mais variées (gabbros, gabbro foïdifères, diorite, monzodiorite, mozogabbro foïdifères, essexite et théralite), la fracturation et la serpentinisation associée sur le massif de Goro sont sub-horizontales avec des intrusions magmatiques plus denses. Les intrusions sub-horizontales à wherlite et à gabbro sont donc plus nombreuses et celles à gabbros sont soulignées assez fréquemment par des auréoles plus minéralisées à garniérite et à oxydes de manganèse. Toutefois, ces intrusions (wherlites et gabbros) sont intensément altérées à la base des niveaux latéritiques. Les plagioclases et feldspaths sont ainsi remplacés par des minéraux secondaires plus ou moins alumineux de type kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ou halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4.H_2O$) par exemple, voire par de la gibbsite ($Al(OH)_3$). En conséquence, même si l'on se situe à des niveaux identiques dans la séquence d'altération (base des latérites, à la transition avec les niveaux saprolitiques sous-jacents), ceux-ci correspondent à des niveaux plus haut dans la séquence ophiolitique à Goro avec, entre-autre, une structuration horizontale des intrusions magmatiques et une plus grande abondance de minéraux felsiques. Il faut également noter que le site de Goro est situé à une altitude plus basse (i.e. pénéplaines à 200-300m d'altitude maximum) que celui du Koniambo (i.e. plateaux à 800-900m d'altitude maximum).

Aux échelles microscopiques, comme pour ceux remplissant les réseaux de fractures du massif du Koniambo (Fig. 6), les oxydes de manganèse du site de Goro présentent un faciès colloforme bien marqué, particulièrement en début de remplissage de la porosité (Fig. 12.b et 12.c). Ces oxydes de manganèse correspondent donc également à des remplissages successifs de la porosité des veines des zones fracturées. Les structures colloformes sont également orientées vers la partie centrale de cette porosité (Fig. 12.b et 12.c), ce qui suggère une croissance centripète obstruant progressivement cette dernière. Les remplissages ultimes peuvent être sécants sur les plus précoces (flèche, Fig. 12c), ce qui suggère qu'ils sont associés à des épisodes distincts de fracturation syn-tectonique. Toutefois, par rapport au massif du Koniambo, les remplissages de type box-works (Fig. 6 et 9) sont absents de ce système, ce qui complique la distinction des épisodes successifs de remplissages.

2. CRISTALLOCHIMIE (MICROSONDE ELECTRONIQUE, MEB)

Les minéralisations à oxydes de manganèse ont été abordées dès le début du projet *Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique* avec des études qui se sont focalisées sur le site de Goro et qui ont montré que les remplissages des veines associées à la fracturation étaient constitués de phyllomanganates de la famille de la lithiophorite et de l'asbolane (Fritsch et al., 2014 ; Dublet et al., 2015). Cette partie de la présente étude s'est donc limitée à caractériser plus finement ces phyllomanganates par des analyses chimiques spatialement résolues (microsonde électronique) et à comparer les résultats avec les données de la littérature. Rappelons ici, que le travail réalisé dans les années 1980 et 1990 en Nouvelle-Calédonie sur les phyllomanganates de la famille de la lithiophorite et de l'asbolane (Llorca, 1987; 1993 ; Manceau et al., 1987 ; Llorca & Monchoux, 1991) a très significativement influencé les études suivantes sur les oxydes de manganèse.

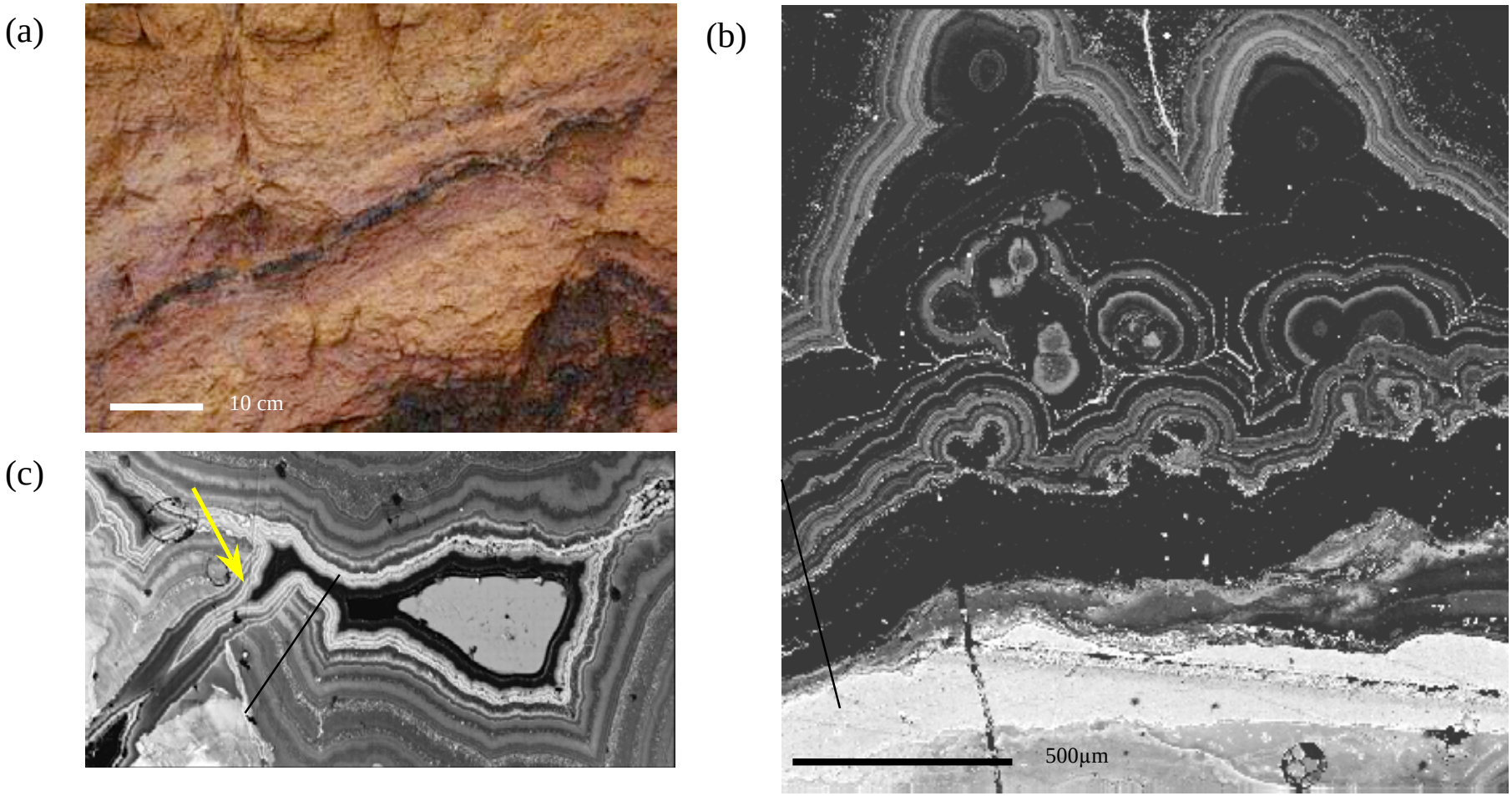


Figure 12 : Faciès de terrain et pétrographique des oxydes de manganèse remplissant le réseau de fractures des latérites de transition du site de Goro.

Légende figure 12 : (a) Photographie de terrain d'une veine d'oxydes de manganèse entourée d'une frange lie de vin. (b) et (c) Photographies MEB (mode électrons rétrodiffusés) illustrant le caractère colloforme des oxydes de manganèse dans les fractures du site de Goro. Le minéral apparaissant en teinte gris clair sur la photographie (c) est un pyroxène. Les lignes noires sur les photos (b) et (c) correspondent aux traversées géochimiques réalisées pour Mn, Ni, Co, K, Na, Al et Fe à la microsonde électronique.

a. Projection des analyses de microsonde électronique dans un diagramme ternaire Al-Co-Ni : Comparaison avec les données de la littérature

Les analyses obtenues par microsonde électronique (Tableau annexe B) montrent des teneurs en manganèse (Mn) beaucoup plus faibles que celles décrites précédemment dans la série asbolane-birnessite-vernadite (≈30% pds MnO contre ≈80% pds MnO, en moyenne) et des teneurs en cobalt (Co) beaucoup plus élevées (≈6% pds CoO contre ≈1% pds CoO, en moyenne). De plus, les analyses des phyllomanganates à faciès colloforme du site de Goro bouclent très mal (somme des pourcentages d'oxydes ≈46%) par rapport aux analyses des phyllomanganates à faciès colloforme du massif du Koniambo (somme des pourcentages d'oxydes ≈89%). Ce résultat cohérent avec les données de la littérature (Llorca, 1987 ; Llorca & Monchoux, 1991) indique que les échantillons phyllomanganates à faciès colloforme du site de Goro sont très poreux et hydroxylés.

Les résultats de ces analyses ont été projetés dans le diagramme Co-Ni-Al proposé par Llorca & Monchoux, 1991 (Fig. 13.a). Aucune de ces analyses ne se projette sur l'un des sommets ou des côtés de ce diagramme. Comme pour les phyllomanganates à faciès colloforme du massif du Koniambo (Fig. 8), ceci indique l'absence de pôles chimiquement purs et la présence exclusive de mélanges de phases. Les analyses sont regroupées dans trois grands domaines qui sont très nettement étirés suivant des axes bien distincts. Le premier domaine (losanges orange) est très compact et il s'étire vers le pôle alumineux (gain d'aluminium de l'ordre de 20%), avec une perte en cobalt (Co) de l'ordre de 15% et en nickel (Ni) de l'ordre de 10%. Le second domaine (losanges rose et violets) est moins compact et il s'étire vers le pôle cobaltifère, avec une perte en aluminium (Al) de l'ordre de 20%, un gain en cobalt (Co) de l'ordre de 10-12% et une stabilité du nickel (Ni) entre 10 et 20%. Finalement, le troisième domaine (losanges abricot et marron) est très étendu et il présente une perte en aluminium (Al) jusqu'à 30% et en cobalt (Co) jusqu'à 20%, couplées à un gain en nickel (Ni) jusqu'à 50%.

Ces résultats ont été confrontés aux analyses de phyllomanganates de la famille de la lithiophorite issues de la littérature (Fig. 13.b) incluant une grande variabilité d'environnements lithologiques (Cf. Chapitre C – Paragraphe 3). Afin de comparer ce qui est comparable, toutes les analyses issues de la littérature présentant des teneurs en fer (Fe) supérieures à 2% pds FeO ont été éliminées. Par ailleurs, étant donné la grande variabilité chimique des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite, seules les analyses relatives à la Nouvelle-Calédonie ont été utilisées pour cette phase minérale. Dans le diagramme Co-Ni-Al de la figure 13.b, comme dans la suite de ce rapport, les analyses de la présente étude sont représentées par des losanges (en 2D) et des diamants (en 3D). Les analyses issues de la littérature sont quant à elles représentées par des points (en 2D) ou des sphères (en 3D) (Fig. 14 et 15).

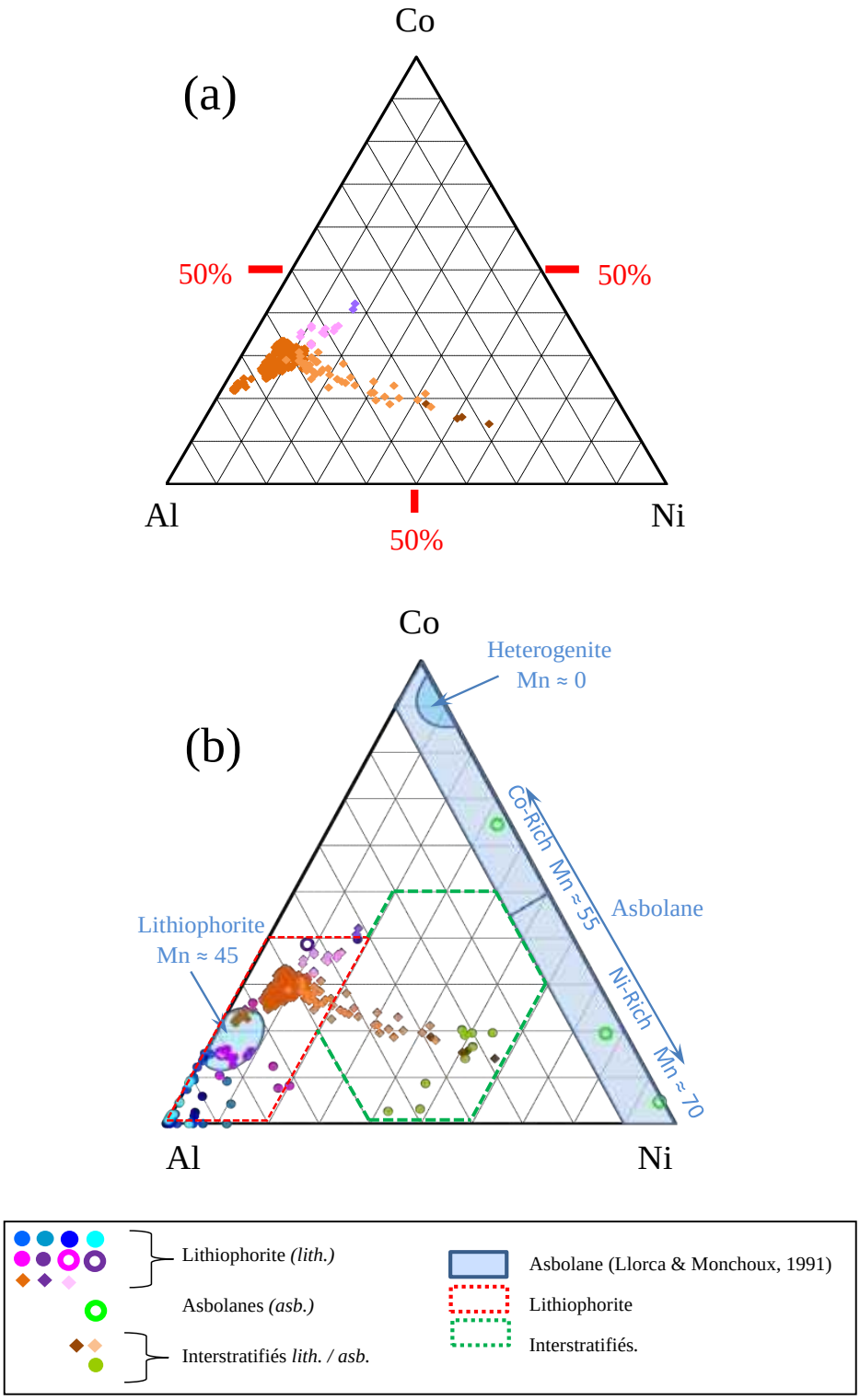


Figure 13 : Projection dans le diagramme Al-Co-Ni publié par Llorca & Monchoux (1991) (a) des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse du site de Goro dans le cadre de cette étude (losanges orange, marron, rose et violets) et (b) des données de la littérature pour la lithiophorite et les interstratifiés lithiophorite/asbolane présentant une concentration en FeO inférieure à 2%pds.

Points bleus : Flesher & Faust (1963), Fransolet (1979), Mishra et al. (2009), Nahon et al. (1989), Ostwald (1984), Rao et al. (2010), Fillie (2014), Wilson et al. (1970). Points violets et rose-fluo: Llorca & Monchoux (1991) et Dzemua et al. (2013). Points vert-anis : Roqué-Rosell et al. (2010). Points verts-fluo: Llorca & Monchoux (1991).

Pour les phyllomanganates de la famille de la lithiophorite et les minéraux à caractère lithiophoritique, (1) les sphères de couleur bleu correspondent aux données de Fleschter & Faust (1963), Wilson et al. (1970) ; Fransolet (1979), Ostwald (1984), Nahon et al. (1989), Mishra et al. (2009), Rao et al. (2010), Dzemua et al. (2013 et Fillie (2014), les sphères de couleur violette correspondent aux données de Llorca & Monchoux (1991) et Dzemua et al. (2013), les sphères de couleur rose-fluo correspondent aux données de Llorca & Monchoux (1991) et Dzemua et al. (2013) et les sphères de couleur vert-anis correspondent aux données de Roqué-Rosell et al. (2010). Pour les phyllomanganates de la famille de l'absolane de Nouvelle-Calédonie, les sphères de couleur vert-fluo correspondent aux données de Llorca & Monchoux (1991).

Finalement, les domaines originaux publiés par Llorca & Monchoux en 1991 ont été reportés en bleu clair sur le diagramme ternaire. Toutefois, depuis la publication du diagramme Al-Co-Ni, pour l'étude des phases lithiophoritiques, les domaines définis par ces auteurs ont beaucoup évolués. Tout d'abord, le domaine des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite compris initialement dans le cercle bleu clair de la figure 13.b (Co compris entre 10 et 25%, Ni compris entre 0 et 10% et Al compris entre 70 et 85%) s'est étendu au fur et à mesure des études menées principalement sur des séquences d'altération d'ophiolites en condition tropicale et subtropicale (points rose-fluo et violets – Fig. 13.b) pour finalement couvrir au début de ce siècle près d'un huitième du diagramme (zone en pointillés rouges - Fig. 13.b) avec Co compris entre 0 et 40%, Ni compris entre 0 et 20% et Al compris entre 40 et 85% (Roque-Rosell et al., 2010 ; Dzemua et al., 2013). Sur ces mêmes diagrammes, ces auteurs n'ont toutefois pas présenté de projection des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite identifiés ailleurs sur la planète et dont certains ne contiennent ni cobalt ni nickel et que l'on pourrait donc qualifier de *lithiophorite vraie* car proche de la formule structurale idéale pour cette espèce minérale. Ces phyllomanganates de la famille de la lithiophorite qui correspondent aux sphères de couleur bleu sur la figure 13.b. se retrouvent sans surprise à proximité du pôle alumineux (0 à 20 % de cobalt, 0 à ≈10% de nickel et 80 à 100% d'aluminium). Rappelons que dans un tel diagramme, le manganèse n'est pas pris en compte dans le calcul de projection des analyses chimiques. Ces sphères de couleur bleu (Fig. 13.b) sont assez dispersées dans leur zone et elles rejoignent les sphères de couleur rose-fluo dans une partie de la zone à lithiophorite initialement définie dans les années 1980 et 1990. Pour ce qui concerne les phyllomanganates de la famille de l'absolane, comme précédemment mentionné au Chapitre III, les connaissances n'ont guère évolué depuis la fin du XXème siècle. Le domaine défini à cette période, reporté dans la figure 13.b, est donc resté inchangé avec 0 à 85 % de cobalt - Co, 15 à ≈100% de nickel - Ni et 0 à 10% d'aluminium - Al). Enfin, tout comme le domaine des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite, le domaine des interstratifiés lithiophorite-asbolane n'a fait que grandir pour aujourd'hui occuper près de la moitié du diagramme ternaire (zone en pointillés verts - Fig. 13.b) pour des valeurs de cobalt (Co) comprises entre 0 et 50%, des valeurs de nickel (Ni) comprises entre 20 et 60% et finalement des valeurs d'aluminium (Al) comprises entre 10 et 60% (Roque-Rosell et al., 2010 ; Dzemua et al., 2013).

Ainsi, si l'on se réfère aux différentes zones délimitées sur ce diagramme Al-Co-Ni, les phyllomanganates à faciès colloforme des latérites de transition du site de Goro correspondent à un assemblage de lithiophorite et d'interstratifiés lithiophorite-asbolane. En effet, les losanges de couleur orange, rose et violette et une partie des losanges de couleur abricot sont situés dans le parallélogramme délimité par les pointillés rouges qui définit la lithiophorite (Fig. 13.b). L'autre partie des losanges de couleur abricot, ainsi que les losanges de couleur marron, se trouvent dans le parallélogramme délimité par les pointillés verts qui définit les interstratifiés lithiophorite-asbolane. Selon toute vraisemblance, les analyses de ces interstratifiés pointent en direction des phyllomanganates de la famille de l'asbolane les plus riches en nickel (Ni) situés dans la zone correspondant à une teneur supérieure à 90% en cet élément. Il est donc fort possible que la composante *asbolane* des interstratifiés des

échantillons du site de Goro présente ces caractéristiques. Malgré la forte teneur en cobalt (Co) des échantillons de cette étude, il ne semble pas se dégager de composante de type *asbolane cobaltifère* de ces analyses. Finalement, les phyllomanganates à faciès colloforme des latérites de transition du site de Goro les plus proches du pôle asbolane (losange de couleur marron) se superposent aux sphères de couleur vert-anis (Fig. 13.b) qui représentent les interstratifiés lithiophorite-asbolane identifiés dans des profils latéritiques sur ophiolite à Cuba (Roque-Rosell et al., 2010).

b. Projection des analyses de microsonde électronique dans un diagramme à 4-dimensions Al-Co-Ni-Mn : Mise en évidence de trois voies différentes d'interstratification des feuillets d'oxydes de manganèse

Malgré des domaines très larges pour les phyllomanganates de la famille de la lithiophorite, le traitement des analyses chimiques de cette étude pourrait se limiter à cette représentation dans un diagramme ternaire Al-Co-Ni. Toutefois, les superpositions de sphères et la taille des domaines limitent manifestement ce traitement. Un diagramme complet dédié aux phyllomanganates de la famille de la lithiophorite a donc été construit, sur la base des diagrammes n-dimensionnels, permettant d'intégrer l'élément manganèse (Mn) au calcul de la position barycentrique des analyses dans l'espace de projection (Fig. 14). Toutes les données utilisées dans la figure 13.b ont ensuite été projetées dans ce diagramme Al-Co-Ni-Mn. Les codes couleurs et les figurés restent inchangées par rapport au diagramme Al-Co-Ni présenté en figure 12. Selon la projection utilisée, à la lecture de ce diagramme Al-Co-Ni-Mn, on peut constater les mêmes évolutions que celles discutées au paragraphe précédent lorsqu'on regarde le tétraèdre par son sommet (Fig. 14.a). Cependant, les figures 14.b, 14.c et 14.d présentant une vue latérale du tétraèdre selon différents axes montrent qu'une partie des analyses (sphères de couleur bleu et vert-fluo) sont distribuées le long de l'axe Mn-Al du tétraèdre, ce qui suggère des analyses de minéraux chimiquement purs. Les autres analyses (diamants de couleur orange, abricot, marron, rose et violette correspondant aux analyses de cette étude et sphères de couleur rose-fluo et vert-anis correspondant à des analyses de la littérature) ne se projettent sur aucun sommet, aucun axe ou aucune face du tétraèdre, ce qui indique que ces analyses correspondent à des mélanges de phases ou à des interstratifiés.

Pour ce qui concerne les analyses issues de la littérature, celles représentées par des sphères de couleur vert-fluo projetées sur le plan Co-Ni-Mn (Fig. 14.a, 14.b, 14.c et 14.d) correspondent aux phyllomanganates de la famille de l'asbolane de Nouvelle-Calédonie décrits par Llorca & Monchoux (1991). Ces analyses sont toutes situées au-dessus du plan en pointillé rouge qui correspond à des teneurs en manganèse (Mn) de 50% (Fig. 14.c). L'analyse la plus excentrée est la plus riche en manganèse et en nickel (se situe presque sur l'axe Mn-Ni). Les deux autres analyses se répartissent le long d'une droite Ni - Co subparallèle et située juste au-dessus du plan en pointillés rouges (i.e. teneurs en Mn de 50%). Ceci indique une variation des proportions relatives en Co/Ni pour des proportions en manganèse constantes dans ces minéraux. Les analyses représentées par les sphères de couleur bleu correspondent à des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite décrits comme très proches de la formule structurale idéale (Fleischer & Faust, 1963; Wilson et al., 1970 ; Fransolet, 1979; Ostwald, 1984; Nahon et al., 1989; Mishra et al., 2009; Rao et al., 2010; Dzemua et al., 2013; Fillie, 2014). Il n'est donc pas étonnant que ces analyses se projettent sur l'axe Mn-Al (Fig. 14.b, 14.c et 14.d). Toutefois, leur répartition assez étirée le long de cet axe (Fig. 14.b et 14.d) suggère des variations chimiques significatives entre les feuillets δ-MnO_2 et $(Al_2Li)(OH)_6$. Ces analyses se distribuent au-dessus du plan en pointillés rouges (i.e. teneurs en Mn de 50%) (Fig. 14.c), ce qui suggère que dans une lithiophorite vraie la répartition entre aluminium et manganèse se fait toujours en faveur de ce dernier élément. Le volume occupé par ces analyses peut être défini par : Mn_{Max} = 69%, Al_{Max} = 47%, Co_{Max} = 5%, Ni_{Max} = 4%, Mn_{Min} = 52%, Al_{Min} = 25%, Co_{Min} = 0% et Ni_{Min} = 0% (valeurs lues sur le diagramme). Toutefois, quelques sphères de couleur bleu ont tendance à se déplacer vers les sphères de couleur rose-fluo, ce qui suggère qu'elles correspondent à des

phyllomanganates de la famille de la lithiophorite contenant un peu de cobalt (Mishra et al., 2009 ; Rao et al., 2010). Les analyses représentées par les sphères de couleur rose-fluo correspondent à des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite décrits comme très riches en cobalt (Llorca & Monchoux, 1991; Dzemua et al., 2013) et dénommées Co-lithiophorite. Ces analyses se situent en dessous du plan en pointillés rouges (i.e. teneurs en Mn de 50%) (Fig. 14.c) et elles occupent un espace assez large s'étendant des sphères de couleur bleu-fluo (Fig. 14.b) aux diamants de couleur orange (Fig. 14.c) tout en tendant vers le pôle alumineux (Fig. 14.b et 14.c). Les analyses représentées par les sphères de couleur rose-fluo les plus alumineuses semblent s'aligner avec celles représentées par les sphères de couleur vert-anis (Fig. 14.c). Le volume occupé par ces analyses représentées par les sphères de couleur rose-fluo peut-être défini par : Mn_{Max} = 52%, Al_{Max} = 50%, Co_{Max} = 14%, Ni_{Max} = 7%, Mn_{Min} = 39%, Al_{Min} = 38%, Co_{Min} = 5% et Ni_{Min} = 2% (valeurs lues sur le diagramme).

Le passage des analyses de couleur bleu à celles de couleur rose-fluo indique que le manganèse et l'aluminium sont progressivement remplacés par le cobalt et le nickel. L'augmentation de la teneur en cobalt peut s'expliquer par la *pompe à cobalt* qui permet de stocker cet élément dans les couches δ-MnO_2 de l'asbolane (Manceau et al., 1997). L'augmentation parallèle de la teneur en nickel suggère que cet élément est également stocké par l'asbolane ou la lithiophorite, ce qui est en accord avec une étude de Manceau et al. (1987) qui a démontré que le nickel s'insérait dans la couche $(Al_2Li)(OH)_6$ de la lithiophorite.

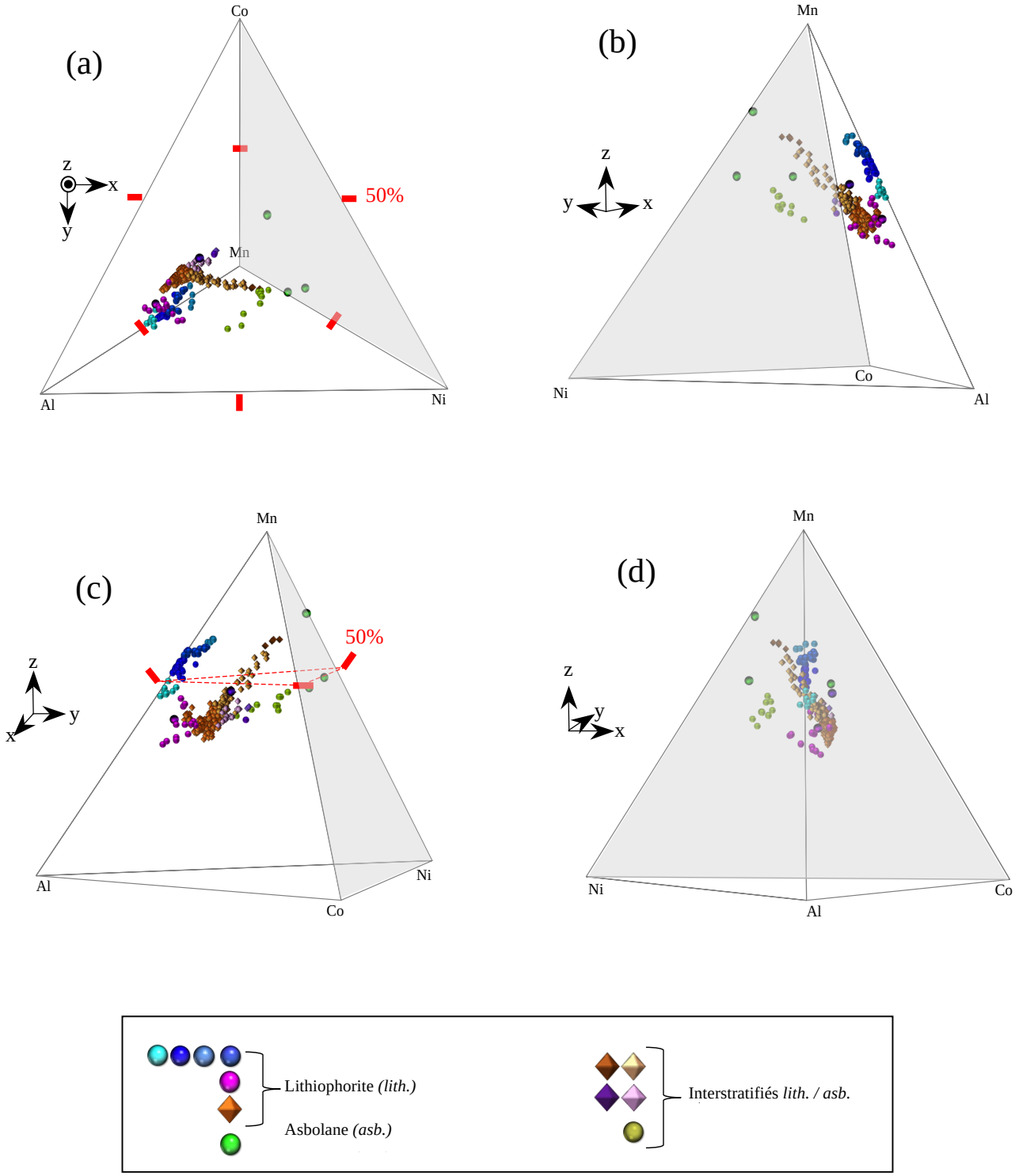


Figure 14 : Projection dans un diagramme Al-Co-Ni-Mn des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse du site de Goro dans le cadre de cette étude (diamants orange, marron, rose et violets) et des données de la littérature déjà présentées en figure 12.

Projection dans le diagramme Al-Co-Ni publié par Llorca & Monchoux (1991) (a) des analyses réalisées à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse du site de Goro. Sphères bleues : Flesher & Faust (1963), Wilson et al. (1970), Fransolet (1979), Ostwald (1984), Nahon et al. (1989), Mishra et al. (2009), Rao et al. (2010), Fillie (2014). Sphères violette, et rose-fluo: Llorca & Monchoux (1991) et Dzemua et al. (2013). Points vert-anis : Roqué-Rosell et al. (2010). Sphère vert-fluo: Llorca & Monchoux (1991).

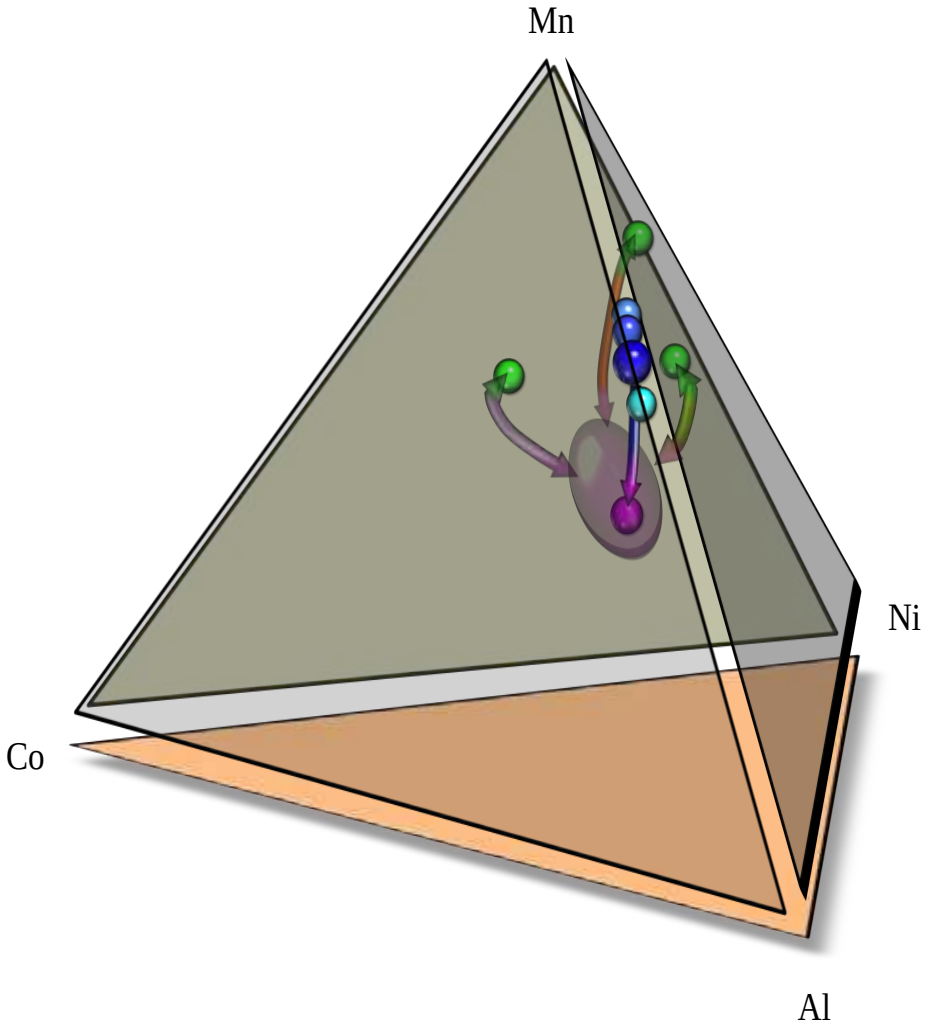
Pour ce qui concerne les analyses issues de la présente étude, le domaine défini par les diamants de couleur orange est compact (Fig. 14.a, 14.b et 14.d). Il occupe un volume défini

par : Mn_{Max} = 53%, Al_{Max} = 41%, Co_{Max} = 18%, Ni_{Max} = 11%, Mn_{Min} = 41%, Al_{Min} = 28%, Co_{Min} = 11% et Ni_{Min} = 1% (valeurs lues sur le diagramme). Il se situe juste en limite inférieure du plan en pointillés rouges (i.e. teneurs en Mn de 50%) (Fig. 14.c), les proportions relatives maximales en cobalt (Co) étant légèrement supérieures à celles de la Co-lithiophorite (sphères de couleur rose). Ce dernier point suggère que le gain en manganèse (par rapport au domaine de la Co-lithiophorite) est dû à des feuillets d'asbolane (ce qui est souligné par des valeurs légèrement plus élevées en nickel par rapport au domaine de la Co-lithiophorite). Ce domaine est donc le plus délicat à délimiter car il se positionne à la fois la fin du domaine de la Co-lithiophorite et au début de celui des interstratifiés lithiophorite/asbolane.

Il existe trois domaines d'interstratifiés lithiophorite/asbolane clairement définis dans le diagramme Al-Co-Ni-Mn (Fig. 14.a, 14.b, 14.c et 14.d). Le premier domaine est défini par les diamants de couleur rose et violette, ainsi que par les sphères de couleur violette (i.e. données de Llorca & Monchoux, 1991 et Dzemua et al., 2013). Ce premier domaine tend vers l'asbolane riche en cobalt (Co-asbolane) définie par Llorca & Monchoux (1991) (Fig. 14.a). Il occupe un volume défini par : Mn_{Max} = 55%, Al_{Max} = 31%, Co_{Max} = 21%, Ni_{Max} = 10%, Mn_{Min} = 45%, Al_{Min} = 23%, Co_{Min} = 16% et Ni_{Min} = 4% (valeurs lues sur le diagramme). Le second domaine d'interstratifiés lithiophorite/asbolane est défini par les sphères de couleur vert-anis. Ce second domaine est aligné avec l'asbolane riche en nickel (Ni-asbolane), mais présentant des teneurs en manganèse similaire à l'asbolane riche en cobalt (Co-asbolane) (Fig. 14.b et 14.c). Ce second domaine occupe un volume défini par : Mn_{Max} = 53%, Al_{Max} = 30%, Co_{Max} = 10%, Ni_{Max} = 27%, Mn_{Min} = 46%, Al_{Min} = 12%, Co_{Min} = 1% et Ni_{Min} = 23% (valeurs lues sur le diagramme). Enfin, le troisième domaine d'interstratifiés lithiophorite/asbolane est défini par les diamants de couleur abricot et marron (Fig. 14.a et 14.b). Ce troisième domaine est clairement plus riche en manganèse (Mn) que les deux précédents avec des teneurs qui dépassent nettement le plan en pointillés rouges (i.e. teneurs en Mn de 50%) (Fig. 14.c). Ce dernier point souligne une composition chimique différente de l'asbolane qui compose ces interstratifiés (NiMn-asbolane). Ce troisième domaine occupe un volume défini par : Mn_{Max} = 68%, Al_{Max} = 30%, Co_{Max} = 17%, Ni_{Max} = 18% Mn_{Min} = 48%, Al_{Min} = 9%, Co_{Min} = 4% et Ni_{Min} = 5% (valeurs lues sur le diagramme).

Ces observations réalisées sur le diagramme Al-Co-Ni-Mn soulignent l'intérêt de la quatrième dimension (Mn) pour étudier la série à lithiophorite dans sa globalité. Ensuite, elles démontrent que les interstratifiés lithiophorite/NiMn-asbolane constituant les échantillons de la présente étude sont clairement différents des interstratifiés lithiophorite/asbolane identifiés dans des profils latéritiques sur ophiolites à Cuba (Roque-Rosell et al., 2010), contrairement à ce que pouvait laisser penser le diagramme ternaire Al-Co-Ni discuté précédemment (Fig. 13.b). De plus, le diagramme Al-Co-Ni-Mn permet de mettre en évidence trois voies possibles d'interstratification bien résolues spatialement et clairement définies entre des feuillets de type lithiophorite toujours cobaltifères et des feuillets de type asbolane. La première voie correspond à une interstratification Co-lithiophorite/Co-asbolane (figurés de couleur rose et violette), la seconde voie correspond à une interstratification Co-lithiophorite/Ni-asbolane (figurés de couleur vert-anis), et la dernière voie correspond à une interstratification Co-lithiophorite/NiMn-asbolane (figurés de couleur abricot et marron). Il faut noter ici qu'aucune voie d'interstratification entre des feuillets de type *lithiophorite vraie* et des feuillets de type asbolane n'a pu être identifiée à partir de l'ensemble des analyses représentées et que ceci est en accord avec l'ensemble des données de la littérature qui n'ont jamais mis en évidence ce type d'interstratification. Enfin, à partir du domaine défini par les sphères de couleur bleu en passant par le domaine des sphères de couleur rose-fluo, les autres domaines des interstratifiés (diamants de couleur orange, abricot, marron, rose et violette) sont très proches, voire parfois séquents. Ceci illustre le flou des limites entre la lithiophorite et les différents interstratifiés lithiophorite/asbolane (différences liées essentiellement aux différentes variétés d'asbolane) et confirme donc l'hypothèse d'un continuum entre les phyllomanganates de la famille de la lithiophorite et ceux de la famille de l'asbolane suggéré par Manceau et al (1987) à partir des études menées par Llorca & Monchoux (1991).

Les trois différentes voies d'interstratification entre les phyllomanganates de la famille de la lithiophorite et ceux de la famille de l'asbolane sont représentées sur le le diagramme Al-Co-Ni-Mn de la figure 15 avec (a) les interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane (double flèche à cœur rose), (b) les interstratifiés Co-lithiophorite/Ni-asbolane (double flèche à cœur vert) et (c) les interstratifiés Co-lithiophorite/NiMn-asbolane (double flèche à cœur abricot). Cette représentation permet également de mettre en évidence la variabilité chimique des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite. Tout d'abord, au sein des analyses de *lithiophorite vraie* (sphères de couleur bleue), puis en soulignant leur évolution vers la Co-lithiophorite via le mécanisme de la *pompe à cobalt* proposé (Manceau et al., 1997) (flèche à cœur bleu). Les analyses correspondant à la *lithiophorite vraie*, dont la formule structurale est la plus proche de la formule idéale (Mn_2^{4+},Mn^{3+})(Al_2,Li)O_6($OH)_6$ (Post, 1999), se projettent dans la zone de la sphère de couleur bleu foncé. La variabilité chimique des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite le long de l'axe Al-Mn (autres sphères de couleur bleu) peut s'expliquer de la même façon que pour la Co-lithiophorite (sphère de couleur rose-fluo) par le jeu de substitutions et de lacunes dans les couches (Al,Li)$(OH)_3$ et/ou *δ*-MnO_2 faisant alors varier les proportions relatives de manganèse (Mn) et d'aluminium (Al). Comme expliqué au Chapitre III., la couches *δ*-MnO_2 peut contenir un certain nombre de lacunes par éviction de manganèse (généralement Mn(II)), tout comme la couche (Al,Li)$(OH)_3$ pour laquelle s'est généralement le lithium (Li) qui est affecté. Des substitutions sont également possibles, soit compensées comme celle du Mn(III) par le Co(III) dans les feuillets δ-MnO_2, soit non compensées comme celle du Li(I) par du Ni(II) dans les feuillets (Al,Li)$(OH)_3$. Si les mécanismes de compensation de charge ne sont pas connus pour ce dernier cas, ils doivent exister car la stabilité même du minéral est dès lors en jeu. Par exemple, les tendances observées dans les phyllomanganates de la famille de la *lithiophorite vraie* (sphères de couleur bleu) de la figure 14 peuvent donner une indication. En effet, les analyses avec une teneur élevée en manganèse (Mn) correspondent à celles avec une teneur encore plus élevée en nickel (Ni ; échantillons parmi les données d'Oswald (1984)), ce qui suggère une compensation par éviction d'aluminium (Al) de la couche (Al,Li)$(OH)_3$. Ainsi, à l'aide de ce diagramme Al-Co-Ni-Mn, il est possible d'aborder les variations au sein des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite par ce jeu de substitutions et de lacunes en se reportant aux formules structurales idéales (légendes Fig. 15).



Lithiophorite

$(Mn^{4+}_{2},Mn^{3+})O_6(Al_{(2-1/3x)},Li_{(1-x)},Ni_x)(OH)_{(6-1/3x)}$

$[(Mn^{4+}_{(2-3/4x)},Mn^{3+})_{(3/4x)}]O_{(6-x)}[(Al_{(2-x)},Li)_x](OH)_{(6-x)}$

$(Mn^{4+}_{2},Mn^{3+})O_6(Al_2,Li)(OH)_6$

$[(Mn^{4+}_{2},Mn^{3+}_{(1-1/3x)})_{(1/3x)}]O_{(6-1/3x)}[(Al_2,Li_{(1-x)})_x](OH)_{(6-x)}$

$(Mn^{4+}_{2},Mn^{3+}_{(1-x)},Co^{3+}_{x})O_6(Al_2,Li)(OH)_6$

Asbolane

$(MnO_2)_{(2-x)}(M)_{(1-y)})(OH)_{(2-2Y+x)},nH_2O$ (M = Ni, Co, Fe et/ou Al)

Mélange ou interstratification : lith. Co / asb. Ni ou lith. Co / asb. Ni / Birn.

Mélange ou interstratification: lith. Co / asb. Co

Mélange ou interstratification lith. Co / asb.

Pompe à cobalt

Zone lith. Co et interstratifiés lith./asb.

Lith. : Lithiophorite ; Asb. : Asbolane ; Birn. : Birnessite

Figure 15 : Synthèse sur la projection dans un diagramme à 4 dimensions Al-Co-Ni-Mn des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse du site de Goro dans le cadre de cette étude.

c. Cartographies chimiques élémentaires par microsonde électronique et reconstructions cristallochimiques : Mise en

évidence d'une dissociation du nickel et du cobalt au cours des séquences successives de cristallisation des oxydes de manganèse

Les cartes de distribution élémentaire obtenues à la microsonde électronique sur des échantillons d'oxydes de manganèse à faciès colloforme du site de Goro (exemple Fig. 16.a) montrent que les teneurs en manganèse (Mn) sont faibles (Fig. 16.b), de manière assez homogène, avec des zones plus poreuses (plage noire) en accord avec les données des traversées qui présentent des teneurs en manganèse (Mn) comprises entre 28% pds MnO en moyenne et des taux de bouclage très faibles (Annexe B).

Les cartographies des teneurs en aluminium (Al ; Fig. 16.c), cobalt (Co ; Fig. 16.d) et nickel (Ni ; Fig. 16.e) sont également en accord avec les données précédentes avec des variations importantes. Pour le nickel (Ni), on peut toutefois noter la présence de fins liserés blancs (flèche jaune Fig. 16.e) plus concentrés, clairement identifiables sur la carte réalisée en électrons rétrodiffusés (BSE), mais pour lesquels on ne retrouve aucune correspondance sur les autres cartes élémentaires. Ces liserés riches en nickel (Ni) soulignent les limitent des structures colloformes et les traversent à chaque fois que c'est possible, sans toutefois recouper les oxydes de fer. Il semblerait donc que des minéraux de type NiO_x ou $Ni(OH)_x$ se seraient mis en place dans les dernières étapes de la formation de ces phyllomanganates à faciès colloforme du site de Goro, juste avant la formation des oxydes de fer.

Les cartographies élémentaires pour le sodium (Na ; Fig. 16.g) et le calcium (Ca ; Fig. 16.h) montrent également des zones de concentration (flèche gris clair) qui ne trouvent aucune correspondance dans les autres cartographies élémentaires. Ces zones de concentration pourraient correspondre à des minéraux tels que des pyroxènes non alumineux de type diopside/augite, confortant alors l'hypothèse de la concentration des oxydes de manganèse dans les zones d'altération des anciennes intrusions à gabbro par exemple (Fritsch et al., 2014). Malheureusement, l'absence de cartographie pour le silicium (Si) empêche de confirmer la présence de silicates et donc de valider définitivement cette hypothèse.

Il reste toutefois très difficile d'interpréter ces cartographies élémentaires en l'absence de différences marquées dans les échantillons étudiés. Dans le cas présent, le continuum entre les phyllomanganates de la famille de la Co-lithiophorite et ceux de la famille de l'asbolane en est un parfait exemple.

C'est la raison pour laquelle, à partir des données numériques de ces cartographies élémentaires, une carte cristallochimique a été reconstruite (Fig. 16.i) en testant (par le biais d'inéquations) toutes les combinaisons possibles entre les éléments. Les combinaisons faisant ressortir du fer (Fe) en quantité supérieure au seuil utilisé pour le traitement des analyses via les diagrammes précédents ont été classées parmi les oxydes de fer et colorées en rouge sur cette carte cristallochimique (Fig. 16.i).

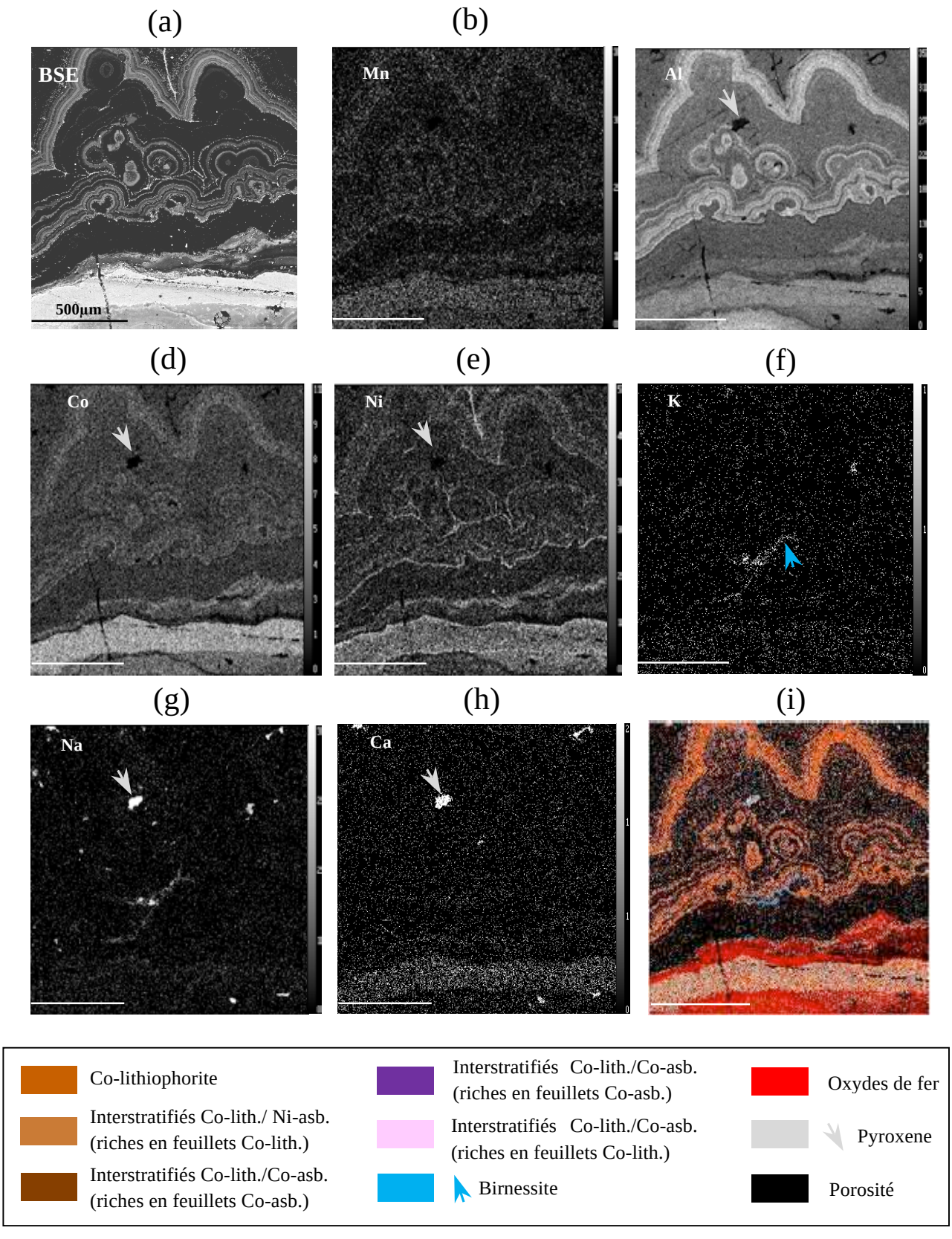


Figure 16 : Résultat des analyses MEB et microsonde électronique réalisées sur les oxydes de manganèse du site de Goro.

(a) Photographie MEB (mode électrons rétrodiffusés), (b) – (h) cartographies chimiques élémentaires obtenues à partir des analyses de microsonde électronique pour les éléments Mn, Al, Co, Ni, K, Na et Ca et (i) reconstruction cristallochimique réalisée à partir de ces cartographies élémentaires.

Pour les oxydes de manganèse, deux zones importantes apparaissent sur cette carte cristallochimique. La première est localisée dans les structures colloformes et elle est composée essentiellement de pixels de couleur orange et rose, ce qui indique une association dominée par la Co-lithiophorite avec des interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane. La seconde est localisée entre les oxydes de fer et elle est composée essentiellement de pixels de couleur abricot et marron, ce qui indique la présence d'interstratifiés Co-lithiophorite/NiMn-asbolane. Ceci est souligné par la cartographie du manganèse (Mn ; Fig. 16.b) qui montre clairement une zone plus dense de pixels plus clairs en bas de la carte. Enfin, quelques pixels constituant une partie des structures colloformes de la zone supérieure de la carte sont associés à une combinaison sodium (Na) – potassium (K) – manganèse (Mn) qui pourrait indiquer la présence de phyllomanganates de la famille de la birnessite (flèche bleue Fig. 16.f et 16.g). Une telle présence pourrait s'expliquer par le fait que les minéraux lithiophoritiques seraient le produit de l'altération supergène de minéraux primaires tels que ces phyllomanganates de la famille de la birnessite (Parc et al., 1989).

Cependant, par analogie avec le mécanisme illustré dans le chapitre précédent sur la série asbolane-birnessite-vernadite dans le cas des phyllomaganates à faciès colloforme du massif du Koniambo, ces phyllomanganates de la famille de la birnessite pourraient également résulter d'un processus de cristallisation fractionnée. Selon cette hypothèse, le nickel (Ni) et le cobalt (Co) initialement contenus dans le fluide initial se seraient épuisés durant la précipitation des interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane, Co-lithiophorite/Ni-asbolane et Co-lithiophorite/NiMn-asbolane qui constituent les oxydes de manganèse à faciès colloforme du site de Goro. Cette seconde explication serait appuyée par le fait que (1) les pixels marquant la présence possible de birnessite se trouvent dans toutes les zones à lithiophorite précédemment décrites, (2) les différentes phases apparaissent intimement associées, en accord avec les continuités chimiques mises en évidence par les diagrammes n-dimensionnels (Fig. 14) et (3) la composante asbolane des interstratifiés semble particulièrement riche en manganèse, comme celles décrites dans les faciès du Koniambo.

En dépit des informations extraites de ces cartographies spatialement résolues, qu'elles résultent de la combinaison directe des éléments (Fig. 17.a) ou de reconstructions cristallochimiques (Fig. 17.b), il reste difficile d'établir précisément le nombre et les limites des différentes séquences de cristallisation visibles sur l'échantillon présenté en figure 12.c. Quoi qu'il en soit, ces cartographies spatialement résolues apportent tout de même une information importante car elles montrent que le dernier stade de cristallisation (qui n'a pas complétement fermé la porosité) a consisté en la mise en place de Co-lithiophorite quasiment pure (Fig. 17.a et 17.b). Comme pour les phyllomanganates à faciès colloforme du massif du Koniambo, ce dernier point indique que le dernier fluide à partir duquel ont cristallisé les oxydes de manganèse était quasiment dépourvu de nickel (Ni) et il souligne donc le caractère temporel de la présence de cet élément dans les différents fluides ayant circulé dans le réseau de fractures à la faveur des différents épisodes tectoniques ayant affecté la nappe ophiolitique après sa mise en place (Fig. 9).

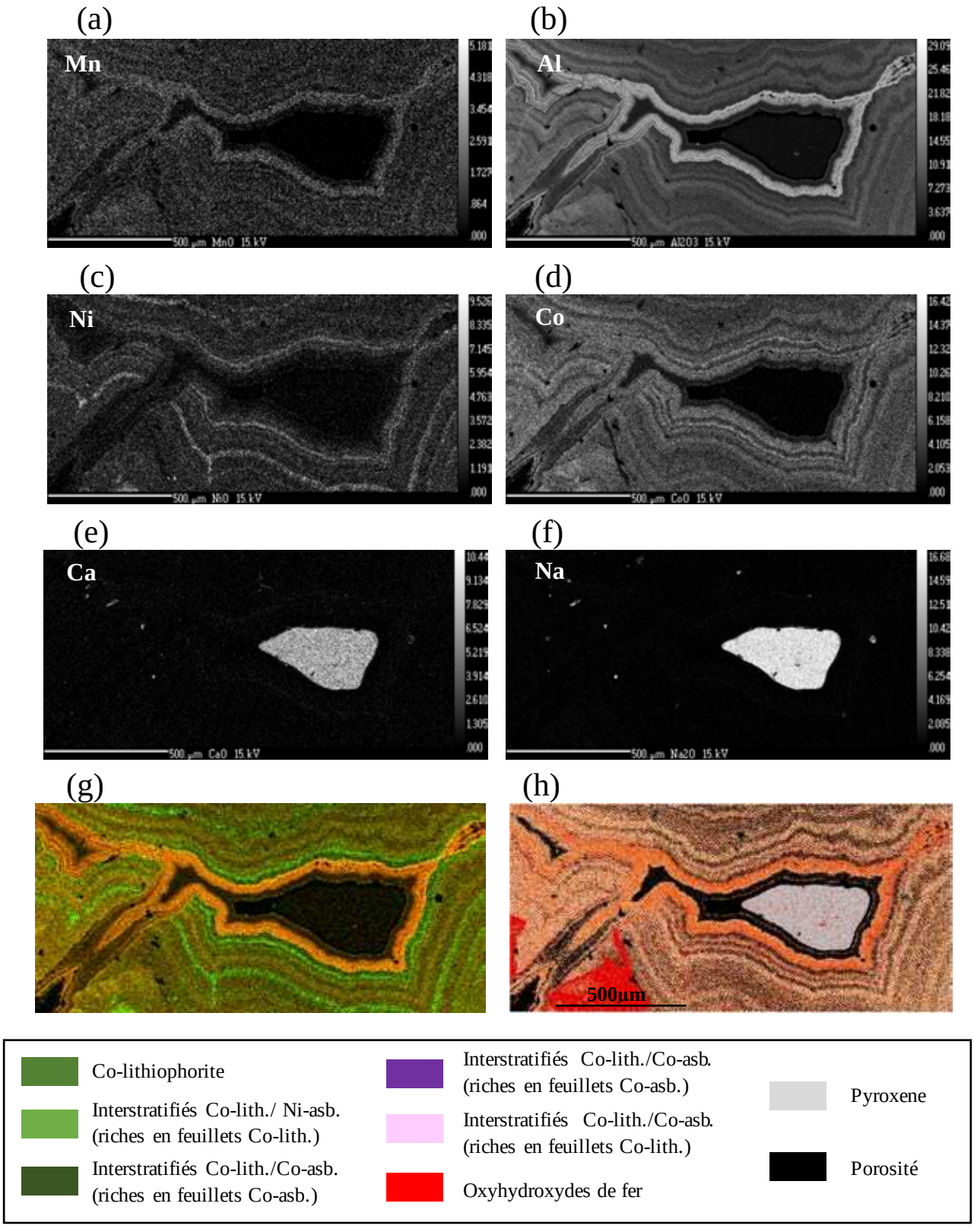


Figure 17 : (a) Cartographie chimique obtenue pour Al et Ni à partir des analyses de microsonde électronique et (b) reconstruction cristallochimique réalisées à partir de ces cartographies élémentaires sur des oxydes de manganèse du site de Goro.

3. SYNTHESE

Les oxydes de manganèse à faciès colloforme qui remplissent le réseau de fractures des latérites de transition du site de Goro sont essentiellement composés d'interstratifiés Co-lithiophorite/asbolane de trois types. Un premier pôle est constitué d'interstratifiés Co-lithiophorite/asbolane avec une très faible quantité de feuillets de type asbolane. Ce premier pôle est très proche de la Co-lithiophorite décrite précédemment dans la littérature (Fig. 14 diamants orange). Un deuxième pôle est constitué d'interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane très proches de la Co-lithiophorite (Fig. 14 diamants rose et violets). Enfin, un troisième pôle est constitué d'interstratifiés Co-lithiophorite/NiMn-asbolane (Fig. 13 diamants abricot et marron). Les interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane du deuxième pôle sont peu développés et dispersés dans les échantillons, contrairement aux interstratifiés Co-lithiophorite/NiMn-asbolane du troisième pôle qui sont bien plus développés et forment des zones plus ou moins concentrées (Fig. 16 et 17).

Il apparaît ainsi que les oxydes de manganèse à faciès colloforme du site de Goro sont dominés par un continuum entre un pôle Co-lithiophorite et un pôle NiMn-asbolane. Comme pour les phyllomanganates du massif du Koniambo, un tel continuum associé à ce faciès colloforme suggère une mise en place par cristallisation fractionnée à partir d'une succession de fluides riches en manganèse (Mn) et en nickel (Ni). En dépit de la difficulté à visualiser distinctement les différentes séquences de cristallisation, notamment du fait de l'absence de box-works comme dans les phyllomanganates du massif du Koniambo, une évolution depuis des interstratifiés Co-lithiophorite/NiMn-asbolane vers des interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane semble pouvoir être dégagée pour chaque injection de fluide. Une telle évolution témoignerait donc d'un appauvrissement progressif de chaque fluide en nickel (Ni) et en manganèse (Mn), comme illustré sur la figure 18.

Les données cristallochimiques spatialement résolues suggèrent également la présence, en faible quantité, de birnessite. La cristallinité de ce phyllomanganate n'ayant pas pu être établie, il est difficile de conclure sur les conditions de température lors de la précipitation de cette birnessite dans les assemblages minéralogiques du site de Goro. Cependant, l'association entre la lithiophorite et la birnessite ayant déjà été décrite dans des systèmes hydrothermaux (Filimonova et al., 2010), il est possible d'envisager une contribution de fluides précoces relativement chauds, comme pour la birnessite caractérisée dans les phyllomanganates à faciès colloforme du massif du Koniambo. La faible proportion de birnessite dans les phyllomanganates de la série lithiophoritique du site de Goro suggère que cette contribution de fluides précoces relativement chauds, si elle a bien existé, a été plus modeste que sur le massif du Koniambo. Cette différence entre les deux sites serait en accord avec l'évolution géomorphologique post-obduction contrastée entre les klippes de la côte Ouest de la Grande-Terre (auxquels est rattaché le massif du Koniambo) et le Grand Massif du Sud (auquel est rattaché le site de Goro) (Sevin et al., 2012). L'altération post-obduction plus tardive du site de Goro expliquerait notamment les températures plus basses des fluides (contexte d'ophiolite refroidie). Par ailleurs, en traversant des terrains parmi les plus alumineux du territoire, ces fluides se seraient plus particulièrement chargés en aluminium (Al), ce qui aurait favorisé la précipitation des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite.

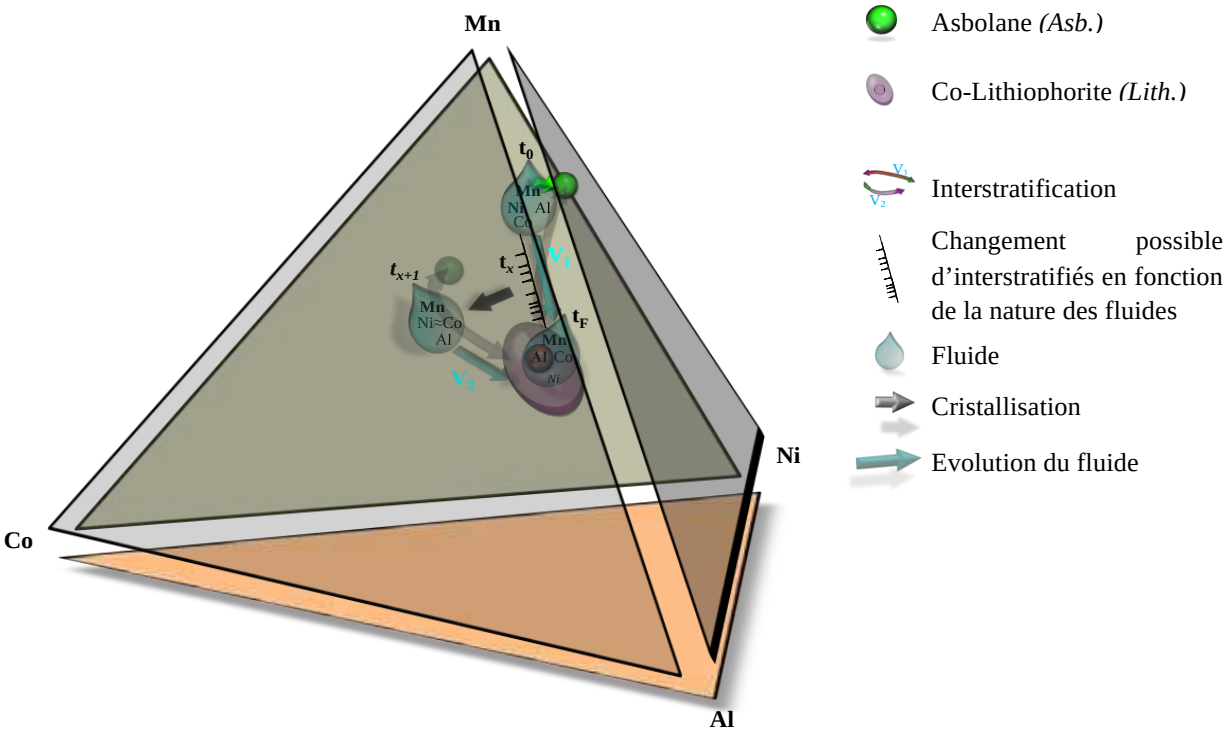


Figure 18 : Modèle d'évolution dans un diagramme 4 dimensions Al-Co-Ni-Mn d'un fluide permettant d'expliquer les successions de phyllomanganates observées dans les fractures des latérites de transition du site de Goro.

F. LES OXYDES DE MANGANESE A FACIES CRYPTOCRISTALLIN : FACIES D'ALTERATION ?

1. OBSERVATIONS DE TERRAIN ET PETROGRAPHIQUES

Sur les sites du Koniambo et de Goro, des liserés rouges à brun et des liserés lie de vin à violets sont observés de part et d'autre des veines noires d'oxydes de manganèse (Fig. 19.a et 19.b). Ces liserés ressemblent à des auréoles de contact et/ou des fronts d'altération. L'observation des veines d'oxydes de manganèse dans leur épaisseur indique qu'elles forment de véritables plans de remplissage (Fig. 19.c). Ces derniers ne sont aujourd'hui plus continus et ils sont recoupés par des zones rouges plus ou moins étendues et souvent bordées d'une frange jaune très probablement formée d'oxydes de fer et d'aluminium (Fig. 19.c). Ces zones et franges correspondent manifestement aux oxyhydroxydes de fer (essentiellement goethite) identifiés par DRX (Fig. 7). Enfin, ces veines d'oxydes de manganèse contiennent des chromites (Fig. 19.c), également identifiées par DRX (Fig. 7). Ces observations rappellent (1) qu'à l'échelle microscopique les faciès colloformes d'oxydes de manganèse sont aujourd'hui disloqués (Fig. 6.b) et (2) que les phyllomanganates qui les constituent sont intimement associés à de la goethite et de la chromite (Fig. 7).

Si la première partie de cette étude s'est focalisée sur les faciès colloformes observés dans les remplissages de la porosité des réseaux de fractures (Fig. 19.d et Fig. 19.e), un troisième faciès d'oxydes de manganèse cryptocristallins d'apparence homogène a également été observé dans cette porosité (Fig. 19.f).

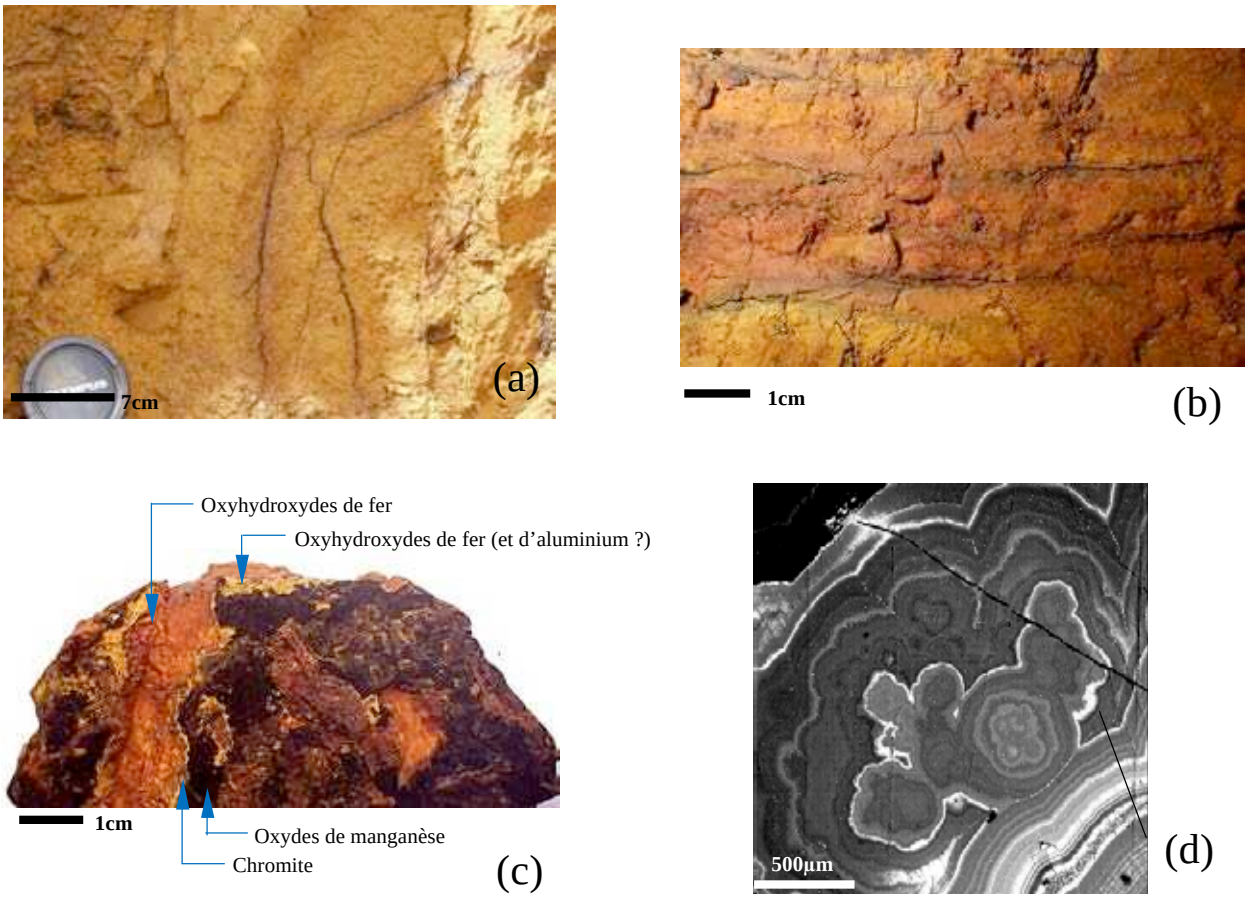


Figure 19 : (a), (b) et (c) Photographies de terrain de veines d'oxydes de manganèse entourées d'une frange lie de vin dans les latérites de transition des deux sites du Koniambo et de Goro. (d) et (e) Photographies MEB (mode électrons rétrodiffusés) rappelant les oxydes de manganèse à faciès colloforme des sites (d) de Goro et (e) du Koniambo. (f) Photographie MEB (mode électrons rétrodiffusés) illustrant les oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin du massif du Koniambo. Les lignes noires sur les photos (d), (e) et (f) correspondent aux traversées géochimiques réalisées pour Mn, Ni, Co, K, Na, Al et Fe à la microsonde électronique.

2. CRISTALLOCHIMIE (MICROSONDE ELECTRONIQUE, MEB)

a. Cartographies chimiques élémentaires par microsonde électronique et reconstructions cristallochimiques : Mise en évidence d'une altération des oxydes de manganèse à faciès colloforme

Comme pour les oxydes de manganèse à faciès colloforme des sites du Koniambo et de Goro, les données extraites des cartographies élémentaires réalisées à la microsonde électronique (Fig. 20) ont été utilisées pour reconstruire des cartographies cristallochimiques (Fig. 21) en testant (par le biais d'inéquations) toutes les combinaisons possibles entre les éléments analysés. Pour faciliter la compréhension de ces cartographies cristallochimiques, cette partie va s'attacher à comparer les cartographies élémentaires obtenues à la microsonde électronique sur des oxydes de manganèse à faciès colloforme (Fig. 20.a) et à faciès cryptocristallin (Fig. 20.j) du site de Goro.

Tout d'abord, les cartographies élémentaires réalisées à la microsonde électronique montrent que ces faciès correspondent bien à des oxydes de manganèse (Fig. 20.b et 20.k) enclavés dans une matrice d'oxyhydroxydes de fer (Fig. 20.h et 20.q). L'absence de potassium (K) et de sodium (Na) dans le faciès cryptocristallin (Fig. 20.l et 20.m), par opposition aux concentrations significatives de ces deux éléments dans le faciès colloforme (Fig. 20.c et 20.d), constitue une différence notable. Cette première différence entre les deux faciès s'accompagne d'une seconde différence pour ce qui concerne la distribution de l'aluminium (Al), du nickel (Ni) et du cobalt (Co) qui est homogène dans le faciès cryptocristallin (Fig. 20.n, 20.o et 20.p) alors qu'elle est différenciée dans le faciès colloforme avec le nickel (Ni) d'un côté et le cobalt (Co) et l'aluminium (Al) de l'autre (Fig. 20.e, 20.f et 20.g).

Par ailleurs, sur ces cartographies élémentaires réalisées à la microsonde électronique apparaissent des minéraux ne contenant que de l'aluminium (Al). Bien que le silicium (Si) n'ait pas été analysé, l'absence de potassium (K), de sodium (Na) et de fer (Fe) dans ces minéraux rend peu probable la possibilité qu'ils correspondent à des silicates. Même si la présence d'(hydr)oxydes d'aluminium de type gibbsite ($Al(OH)_3$) ou diaspore (AlOOH) ne peut être exclue, il semble plus probable que ce ces minéraux soient des chromites (Fig. 20.i et 20.r). En effet, la présence de chromite dans ces profils est bien connue et on sait également que la chimie de ce minéral peut évoluer d'un pôle Fe/Cr vers un pôle Mg/Al (Fandeur et al., 2008 ; 2009a ; 2009b; Fritsch et al., 2014).

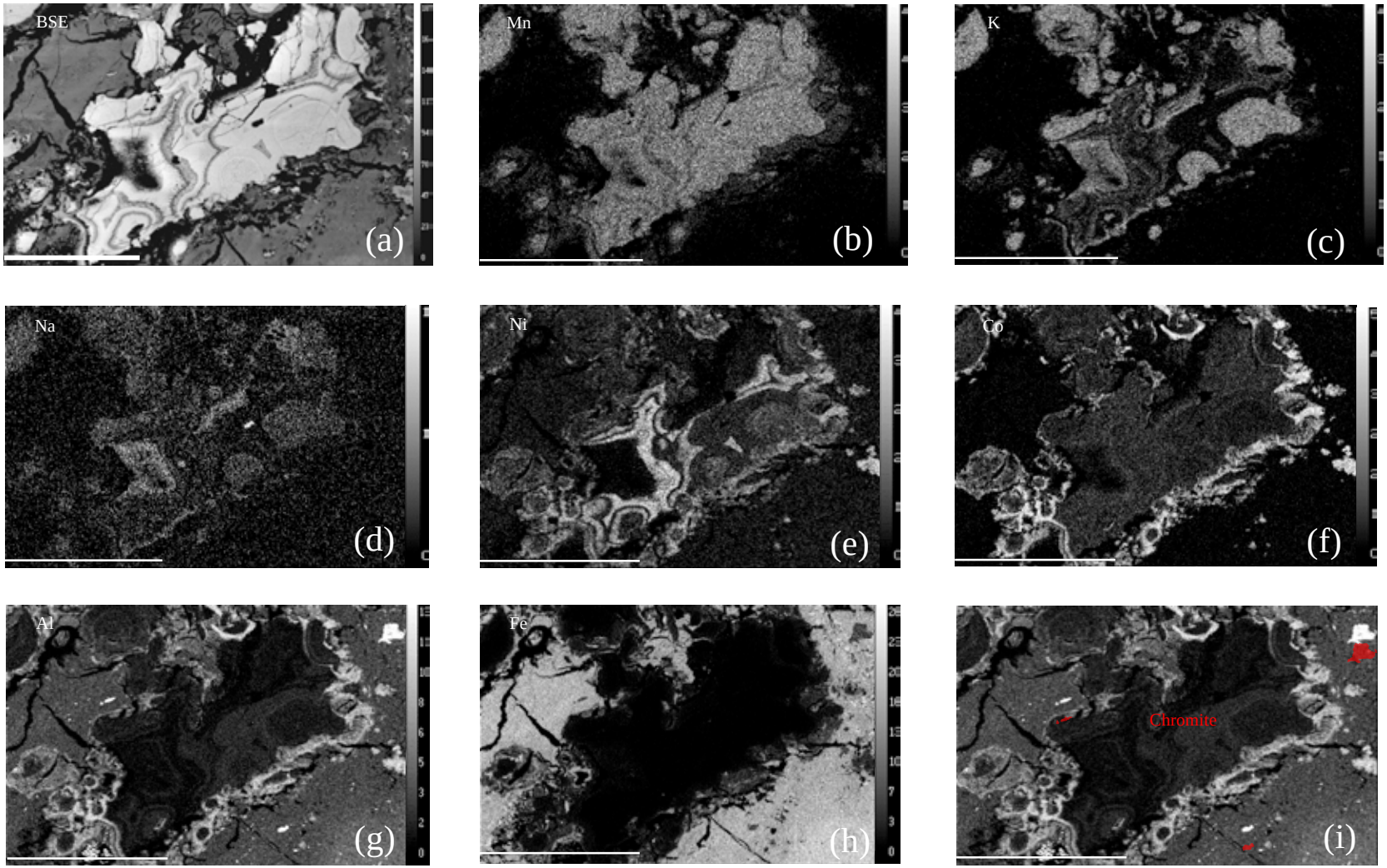


Figure 20 : (a) Photographie MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'oxydes de manganèse à faciès colloforme du massif du Koniambo et (b)–(i) cartographies chimiques élémentaires obtenues à partir des analyses de microsonde électronique pour les éléments Mn, K, Na, Ni, Co, Al, Fe et Cr. Echelle : 500 µm.

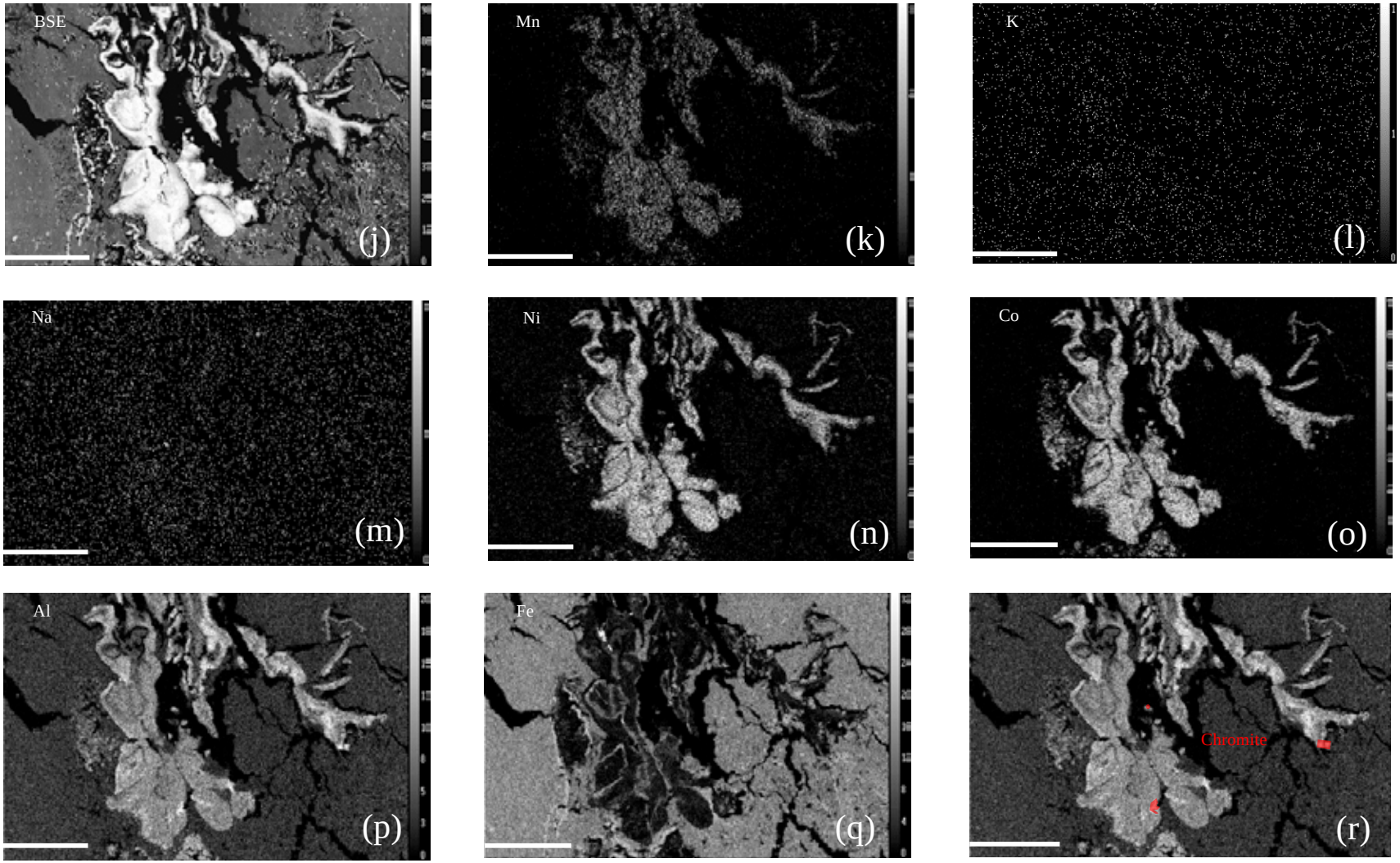


Figure 21 : Figure 20 (suite): (j) Photographie MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin du massif du Koniambo et (k)-® cartographies chimiques élémentaires obtenues à partir des analyses de microsonde électronique pour les éléments Mn, K, Na, Ni, Co, Al, Fe et Cr. Echelle : 500 µm.

Les cartographies cristallochimiques reconstruites à partir de ces cartographies élémentaires soulignent davantage la différence entre les phyllomanganates à faciès colloforme (Fig. 21.a et 21.c) et ceux à faciès cryptocristallin (Fig. 21.b et 21.d). Pour les phyllomangantes à faciès colloforme (Fig. 21.a), la partie d'oxydes de manganèse ne contenant pas de fer (Fe) est bien développée et composée d'asbolane, de birnessite et de vernadite. En périphérie de ces oxydes de manganèse à faciès colloforme, on observe également une frange de couleur moutarde qui correspond aux oxydes de manganèse contenant une proportion non négligeable de fer (Fig. 21.a). Du point de vue chimique, cette frange correspond à une combinaison K, Na, Co, Ni, Al Mn et Fe avec Mn>>Fe. Pour les phyllomangantes à faciès cryptocristallin, la partie d'oxydes de manganèse ne contenant pas de fer (Fe) est très réduite et essentiellement composée d'une combinaison Mn, Co et Ni qui laisse supposer la présence d'asbolane (Fig. 21.b). La frange de couleur moutarde, limitée à la périphérie des oxydes de manganèse à faciès colloforme (Fig. 21.a), occupe la quasi-totalité de ces oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin (Fig. 21.b).

Pour mieux caractériser cette frange, tous les oxydes de manganèse ne contenant pas de fer (Fe) ont été coloriées en bleu et toutes les combinaisons possibles d'éléments pour des analyses contenant du fer (Fe) ont été testées et coloriées spécifiquement (Fig. 21.c et 21.d).

Il est tout d'abord intéressant de constater que la frange en périphérie des phyllomanganates à faciès colloforme apparaît ainsi plus large (comparaison entre Fig. 21.a et Fig. 21.c, flèches jaunes). Ceci suggère suggère un continuum de concentration en manganèse (Mn) depuis des concentrations très élevées au sein des phyllomanganates à faciès colloforme, puis des concentrations plus faibles en périphérie (oxydes de manganèse contenant du fer, et/ou oxyhydroxydes de fer contenant du manganèse et/ou mélange d'oxydes de manganèse et d'oxyhydroxydes de fer) et enfin des concentrations négligeables plus loin (oxyhydroxydes de fer ne contenant pas de manganèse). Ce continuum semble cependant limité aux phyllomanganates à faciès colloforme, puisqu'il n'apparaît pas dans ceux à faciès cryptocristallin (comparaison entre Fig. 21.b et 21.d).

Par ailleurs, la frange ainsi mise en évidence est constituée d'un assemblage de minéraux manganésifères et ferrifères contenant du cobalt (Co) et du nickel (Ni) de façon bien différenciée (certains sont plus riches en cobalt tandis que d'autres sont plus riches en nickel). Notons que les phyllomanganates à faciès colloforme présentent également quelques occurrences de cobalt seul (spéciation non indéterminée) qui ont tendance à se répartir entre la zone bleue (oxydes de manganèse ne contenant pas de fer) et la frange (oxydes de manganèse contenant du fer).

Finalement, si le plasma d'oxyhydroxydes de fer n'est pas homogène car présentant un mouchetis pouvant contenir encore du manganèse (pixels orange et rose), il est quand même essentiellement constitué d'aluminium, de fer et de nickel (qui domine le cobalt), en accord avec la prédominance de goethite alumineuse à nickel identifiée dans les latérites (Dublet et al., 2012 ; 2015 ; Fritsch et al., 2014). Les quelques taches violettes (flèche violette) de la figure 21.b sont quant à elles à rapprocher de la chromite suspectée en figure 20.i.

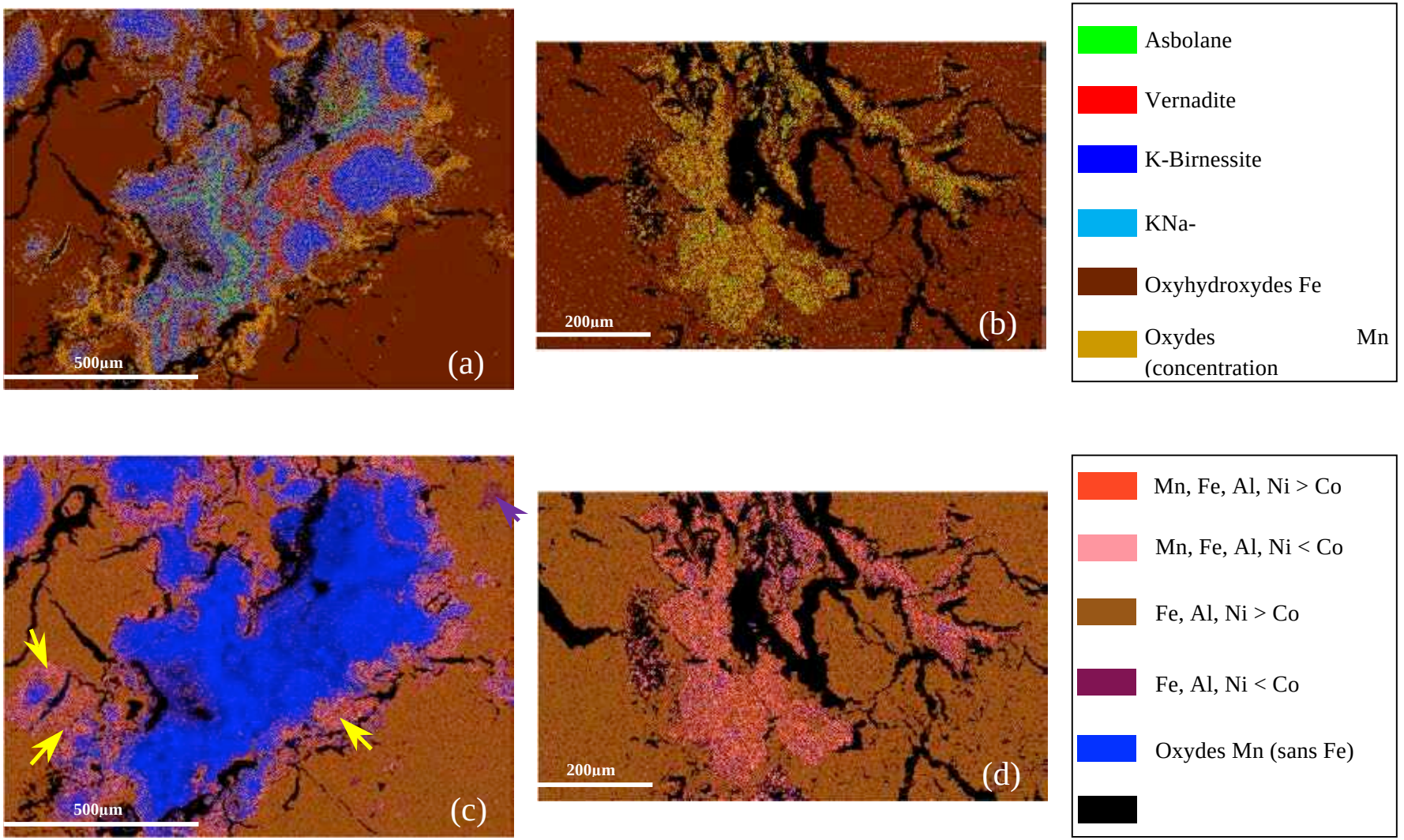


Figure 22 : Cartographies cristallochimiques construites à partir des cartographies élémentaires obtenues par microsonde électronique sur des oxydes de manganèse (a) et (c) à faciès colloforme et (b) et (d) à faciès cryptocristallin du massif du Koniambo.

b. Projection des analyses obtenues par microsonde électronique dans des diagrammes à 4 dimensions : Suivi de l'évolution chimique des faciès d'altération des oxydes de manganèse

Dans un premier temps, les analyses issues des traversées réalisées à la microsonde électronique sur les phyllomanganates à faciès cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro (Annexe C) ont été projetées dans un diagramme tétraédrique (Na+K)-(Co+Ni)-Al-Mn (Fig. 22.a et 22.b) permettant de visualiser toutes les familles de phyllomanganates. Sur cette représentation, les analyses des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite du site de Goro (diamants orange, abricot, marron, rose et violets) se projettent quasiment au milieu de la face Al-Mn-(Co+Ni) (Fig. 22.a), tandis que celles des phyllomanganates de la série asbolane-birnessite-vernadite du massif du Koniambo (points rouges, verts, bleus et violets) se projettent sur le haut de la face (K+Na)-Mn-(Co+Ni) (Fig. 22.b). Les analyses des phyllomanganates à faciès cryptocristallins (cubes rouges) se projettent sur la face Al-Mn-(Co+Ni) à droite de celles des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite du site de Goro (Fig. 22.a). Cette position suggère un caractère lithiophoritique pour ces phyllomanganates à faciès cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro.

Dans un second temps, ces analyses ont donc été projetées dans le digramme tétraédrique Al-Co-Ni-Mn (Fig. 22.c et 22.d) précédemment élaborés pour les phyllomanganates de la famille de la lithiophorite du site de Goro (Fig. 14). Sur ce diagramme, les zones correspondantes à la *lithiophorite vraie* sont matérialisées en bleu sur l'axe Mn-Al (Fig. 22.d). Le chemin gris représente la « pompe à cobalt » qui permet d'intégrer du cobalt dans la couche δ-MnO_2 de la *lithiophorite vraie* en substitution du Mn(III) pour former la Co-lithiophorite (point rose-fluo ; Fig. 22.d). La zone orange représente la limite entre cette Co-lithiophorite et les trois chemins d'interstratification qui conduisent aux interstratifiés Co-lithiophorite/asbolane (chemin violet pour les interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane, chemin vert pour les interstratifiés Co-lithiophorite/Ni-asbolane et chemin abricot pour les interstratifiés Co-lithiophorite/NiMn-asbolane ; Fig. 22.c et 22.d). Les analyses des phyllomanganates à faciès cryptocristallin (cubes rouges) se projettent quant à elles au centre de ce diagramme Al-Co-Ni-Mn, et elles ne croisent aucune des zones et chemins définis précédemment (Fig. 22.c et 22.d). Une telle répartition laisse envisager l'hypothèse que ces phylomanganates à faciès cryptocristallins n'appartiennent à aucune des catégories précédemment définies pour les phyllomanganates de la famille de la lithophorite du site de Goro. En effet, cette répartition indique des concentrations équivalentes en Co, Al et Ni, ce qui est peu compatible avec une interstratification de feuillets de type lithiophorite et de feuillets de type asbolane, comme cela a été proposé pour les phyllomanganates de la famille de la lithophorite à faciès colloforme du site de Goro. Par ailleurs, l'alignement des analyses des phyllomanganates à faciès cryptocristallin le long de l'axe central du tétraèdre passant par le sommet Mn (Fig. 22.c et 22.d) suggère une certaine distribution des teneurs en Mn, à concentrations en Co, Al et Ni constantes, dans ces phyllomanganates. Cette distribution pourrait être associée à une interstratification de feuillets de type lithiophorite avec des feuillets de type δ-MnO_2, ce qui indiquerait la présence d'un interstratifié caractéristique des phyllomanganates à faciès cryptocristallin.

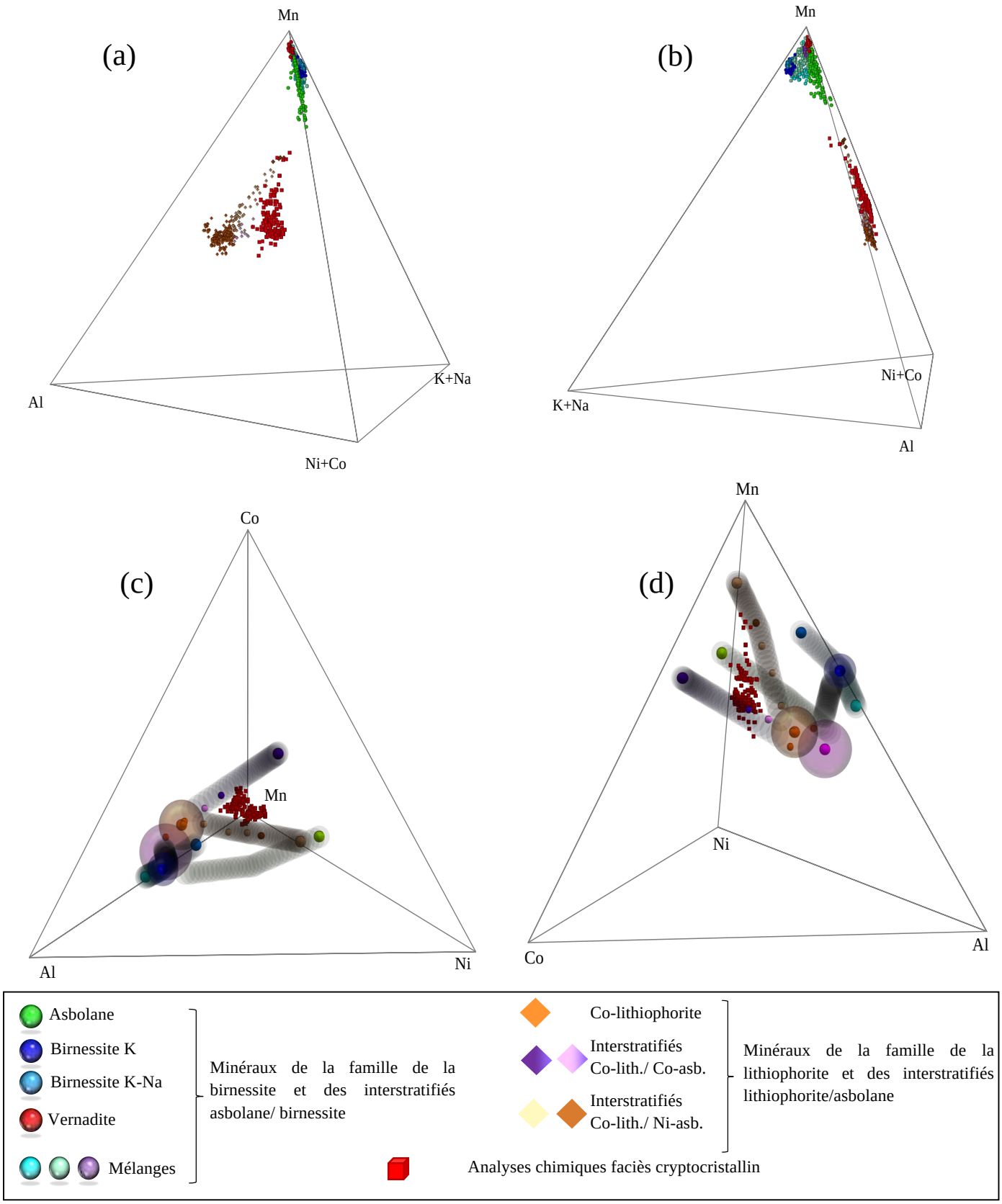


Figure 23 : Projection dans un diagramme à 4 dimensions Al-Mn-(Ni+Co)-(K+Na), puis Al-Mn-Ni-Co, des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse à faciès colloforme et cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro.

c. Projection des analyses obtenues par microsonde électronique dans des diagrammes à 5, 6 et 7 dimensions : Mise en évidence d'une association intime entre oxydes de manganèse altérés et oxyhydroxydes de fer

Cependant, la distribution des teneurs en Mn à concentrations en Co, Al et Ni constantes dans les analyses des phyllomanganates à faciès cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro pourrait également être associée à un mélange d'oxydes de manganèse et d'oxyhyroxydes de fer. A partir du digramme à 4 dimensions Al-Co-Ni-Mn, un diagramme bi-pyramidé à 5 dimensions Al-Co-Ni-Mn-Fe a donc été créé pour observer l'influence du fer sur la position barycentrique des analyses de ces phyllomanganates à faciès cryptocristallin (Fig. 23). Cette représentation montre que les analyses des phyllomanganates à faciès cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro s'étirent vers le pôle Fe, tout en restant centrées (Fig. 23.a et 23.b). Cette distribution confirme donc l'hypothèse d'un mélange d'oxydes de manganèse avec des oxyhyroxydes de fer dans ces analyses, tout en soulignant l'absence d'effet sur les teneurs en Co, Ni et Al qui restent équivalentes. Par ailleurs, le confinement des analyses à l'espace du manganèse (partie haute de la bi-pyramide) souligne le fait que ces analyses correspondent à des mélanges d'oxydes de manganèse avec des oxyhydroxydes de fer dans lesquels les oxydes de manganèse restent majoritaires.

Les analyses des franges des phyllomanganates à faciès colloforme du massif du Koniambo (Fig. 21.a) ont également été projetées dans ce diagramme à 5 dimensions Al-Co-Ni-Mn-Fe (Fig. 23.c et 23.d – cubes marron foncé). Il est intéressant de noter que ces analyses s'alignent avec celles des phyllomanganates à faciès cryptocristallin (cubes rouges) pour développer une série qui s'étend depuis l'espace du manganèse (partie supérieure du diagramme) jusqu'au pôle du fer (Fig. 23.c et 23.d). Cette série souligne le recoupement partiel entre les analyses des phyllomanganates à faciès cryptocristallin (cubes rouges) et celles des franges des phyllomanganates à faciès colloforme (cubes marron foncé). Un tel recoupement des analyses suggère qu'il existe un véritable continuum entre les phyllomanganates à faciès cryptocristallins et ceux des franges des oxydes de manganèse à faciès colloforme. Par ailleurs, les analyses issues des franges des oxydes de manganèse à faciès colloforme (Fig. 23.c et 23.d – cubes marron foncé) montrent une distribution centrée, ce qui indique que les teneurs en Co, Ni et Al restent équivalentes le long de ce continuum entre les phyllomanganates à faciès cryptocristallins et ceux des franges des oxydes de manganèse à faciès colloforme.

Pour achever notre compréhension de l'évolution géochimique de ce système, il est nécessaire de découpler l'ensemble des pôles chimiques (K, Na, Ni, Co, Al, Mn et Fe) et donc d'élever le degré du diagramme n-dimensionnels en passant à 7 dimensions afin de pouvoir projeter l'intégralité de nos analyses.

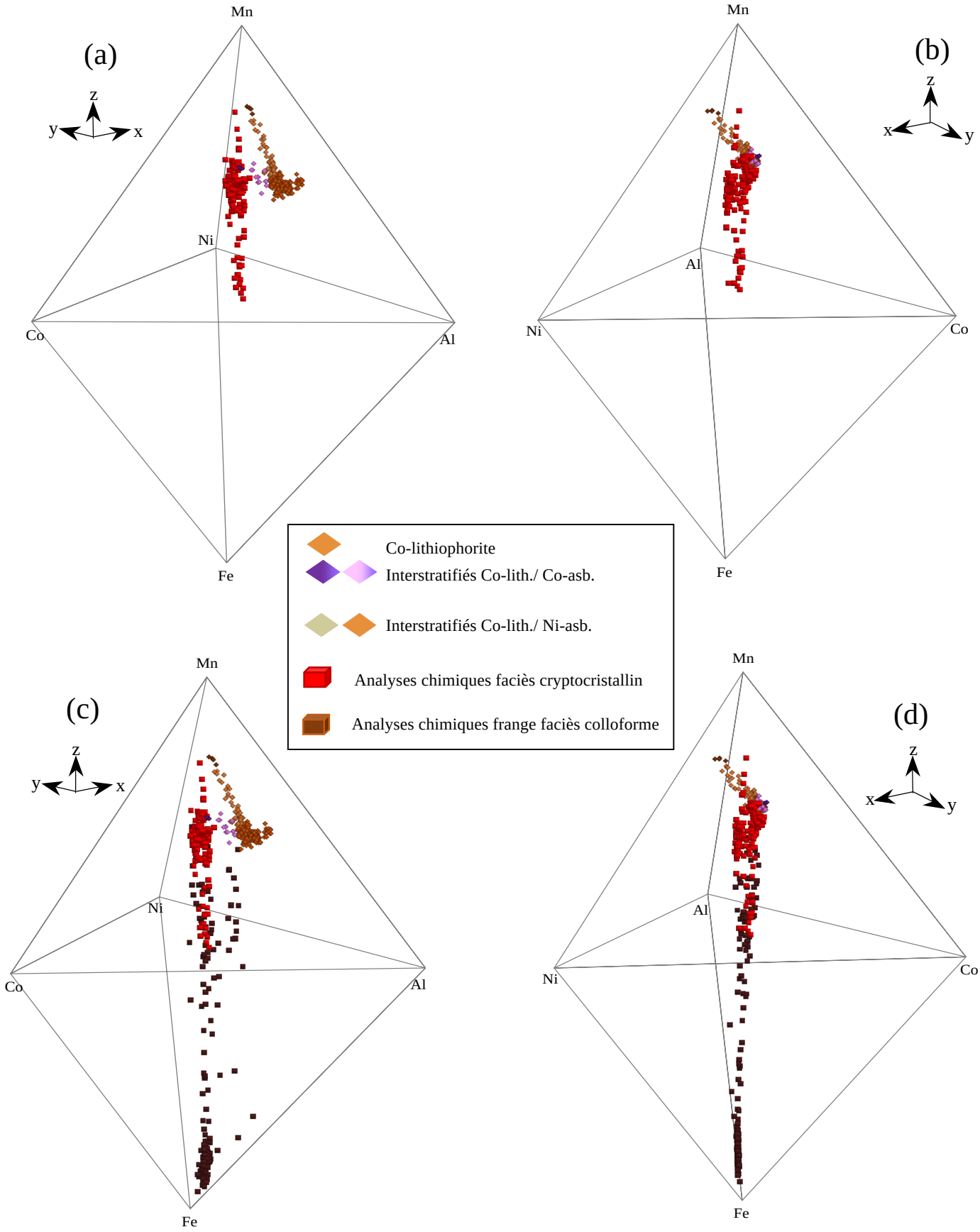


Figure 24 : Projection dans un diagramme à 5 dimensions Fe-Al-Mn-Ni-Co des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse à faciès colloforme et cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro.

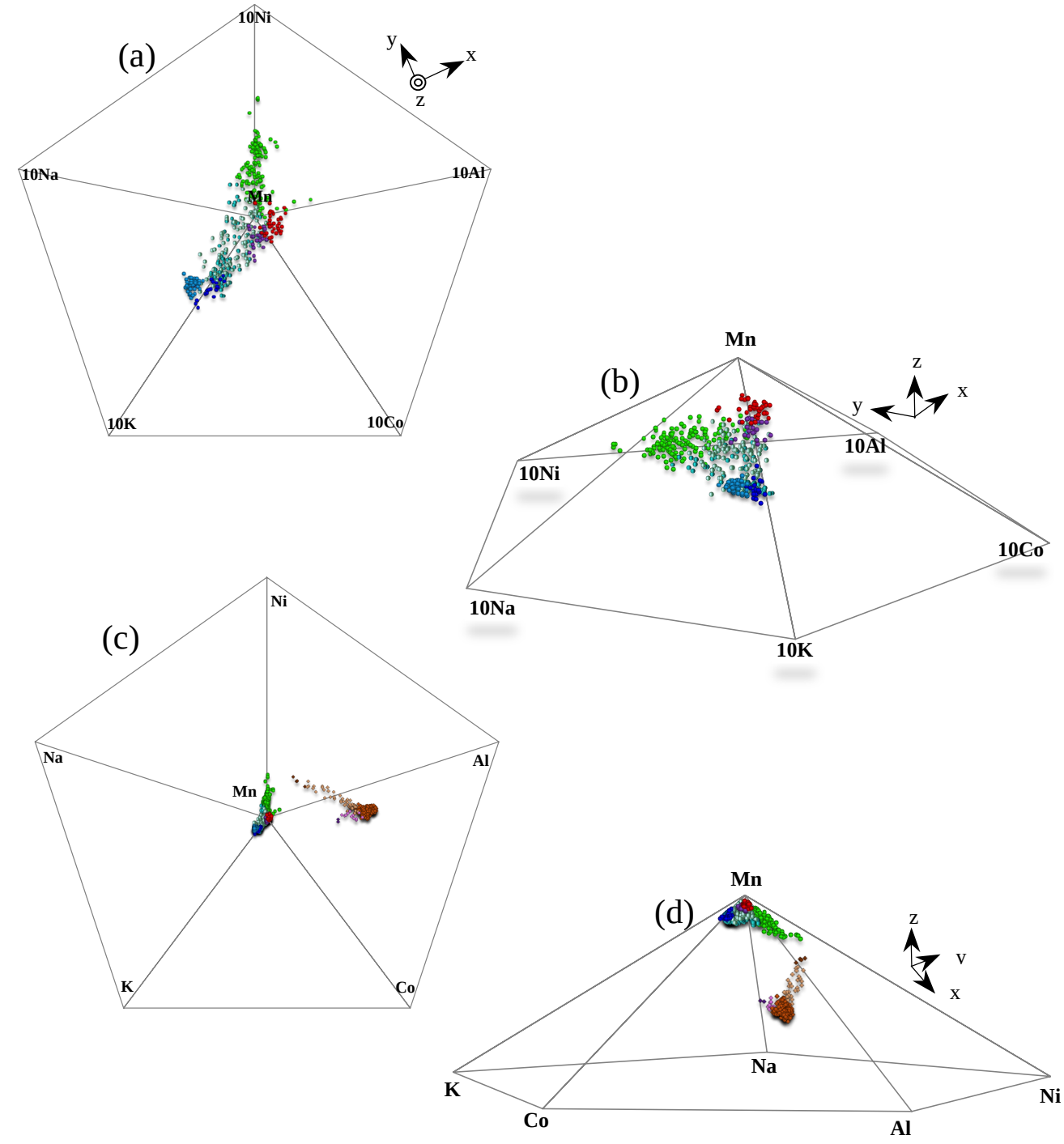
La figure 24 présente une étape intermédiaire à 6 dimensions afin d'illustrer la projection des analyses des oxydes de manganèse à faciès colloforme des sites du Koniambo et de Goro dans une pyramide à base pentaédrique (K-Na-Co-Ni-Al-Mn).

Les figures 24.a et 24.b montrent la projection des analyses de la série birnessite-vernadite-asbolane à faciès colloforme du massif du Koniambo. Sur cette représentation, les analyses des phyllomanganates du massif du Koniambo sont concentrées à proximité du pôle maganèse (Mn) dans un espace défini par les pôles Mn-K-Na-Ni (Fig. 24.a et 24.b).

Comme dans la pyramide à base carrée Co-Ni-Na-K-Mn déjà utilisée précédemment (Fig. 8), ces analyses forment un plan triangulaire (Fig. 24.b) entre les pôles potassium (K) pour les phyllomanganates de la famille de la birnessite (points bleus), cobalt (Co) pour les phyllomanganates de la famille de la vernadite (points rouges) et nickel (Ni) pour les phyllomanganates de la famille de l'asbolane (points verts). Ce triangle est légèrement courbé vers le pôle sodium (Na, Fig. 24.a) pour les phyllomanganates de la famille de la birnessite (points clairs).

La projection des analyses des phyllomanganates à faciès colloforme de la famille de la lithiophorite du site de Goro dans cette pyramide à base pentaédrique (Fig. 24.c et 24.d) n'est pas très différente de celle illustrée précédemment dans le tétraèdre (Na+K)-(Co+Ni)-Al-Mn (Fig. 22.a et 22.b). La majorité de ces analyses des phyllomanganates du site de Goro sont groupées dans un espace défini par les pôles Mn-Co-Al, avec une partie qui s'étend vers le plan Al-Mn-Ni et qui correspond probablement à des phyllomanganates plus riches en interstratifiés Co-lithiophorite/NiMn-asbolane (Fig. 24.c et 24.d).

Il faut noter que les analyses des phyllomanganates du site de Goro sont davantage inscrites dans cette pyramide à base pentaédrique (Fig. 24.d) qu'elle ne l'étaient dans le tétraèdre (Na+K)-(Co+Ni)-Al-Mn (Fig. 22.a et 22.b), ce qui suggère l'existence d'une composante porteuse de potassium (K) et sodium (Na). Ce dernier point renforce la possibilité déjà évoquée que l'asbolane des interstratifiés lithiophorite/asbolane des phyllomanganates à faciès colloforme du site de Goro puissent contenir une composante de type birnessite.



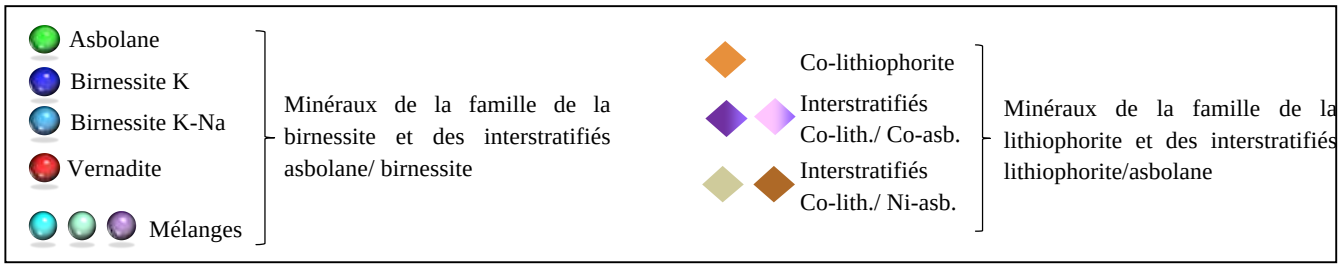


Figure 25 : Projection dans un diagramme à 6 dimensions K-Na-Al-Mn-Ni-Co des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse à faciès colloforme des sites du Koniambo et de Goro.

Une fois projetées dans le diagramme à sept dimensions (K-Na-Co-Ni-Al-Mn-Fe), les analyses des phyllomanganates à faciès cryptocristallin (cubes rouges) et des franges des phyllomanganates à faciès colloforme (cubes marron foncé) montrent, comme sur la figure 23, une distribution entre l'espace du manganèse (partie supérieure du diagramme) et celui du fer (partie inférieure du diagramme ; Fig. 25.a et 25.b).

Sur cette représentation, ces analyses se distribuent sous celles des phyllomanganates à faciès colloforme de la famille de la lithiophorite du site de Goro dans les espaces Co-Mn-Al et Co-Fe-Al, en restant toutefois plus proches des axes Mn-Al et Fe-Al (Fig. 25.a et 25.b).

Les analyses des phyllomanganates à faciès cryptocristallin (cubes rouges) forment un plan entre les pôles cobalt (Co) et nickel (Ni) dans l'espace du manganèse (partie supérieure du diagramme Fig. 25.a). Cette distribution suggère, comme pour les résultats cristallochimiques spatialement résolus (Fig. 22.b et 22.d), l'existence de phases portant préférentiellement du cobalt (Co) et d'autres phases portant préférentiellement du nickel (Ni).

Dans l'espace du fer (partie inférieure du diagramme Fig. 25.a), les analyses s'homogénéisent et se concentrent très rapidement vers le pôle Fe, à l'exception de quelques analyses qui semblent se répartir entre les pôles aluminium (Al) et fer (Fe) de cette bipyramide à base pentaédrique.

L'ensemble des observations semble donc confirmer l'existence d'un continuum entre les phyllomanganates à faciès cryptocristallin et les oxydes de manganèse des franges des phyllomanganates à faciès colloforme. Par ailleurs, avec des phyllomanganates à faciès cryptocristallin qui apparaissent plus pauvres en oxyhydroxydes de fer que les oxydes de manganèse des franges des phyllomanganates à faciès colloforme, ce continuum semble s'étendre jusqu'aux oxyhydroxydes de fer.

Un tel continuum suggère que les phyllomanganates à faciès cryptocristallin pourraient correspondre à une altération supergène des phyllomanganates à faciès colloforme. La différentiation entre les phyllomanganates à faciès cryptocristallin et les oxydes de manganèse des franges des phyllomanganates à faciès colloforme pourrait correspondre à différents stades dans cette altération. Dans les stades les plus ultimes, les oxydes de manganèse disparaitraient au profit des oxyhydroxydes de fer.

Durant cette altération, les oxydes de manganèse et les oxyhydroxydes de fer semblent tendre vers une homogénéisation chimique. Un mécanisme possible pourrait correspondre à des épisodes successifs de dissolution/recristallisation, comme cela a déjà été proposé pour expliquer l'appauvrissement des oxyhydroxydes de fer (goethite) en nickel vers la surface des profils d'altération latéritiques sur péridotites de Nouvelle-Calédonie (Dublet et al., 2015). La perte limitée en nickel (Ni), manganèse (Mn) et cobalt (Co) durant les premiers stades de ces épisodes successifs de dissolution/cristallisation indiquée par la distribution des analyses le long de l'axe Mn-Fe dans la bi-pyramide à base pentaédrique Mn-Ni-Co-Al-Na-K-Fe (fig. 25.a et 25.b) peut être ici interprétée comme le signe d'une ré-adsorption de ces éléments à la surface des oxyhydroxydes de fer qui constituent l'essentiel de la matrice encaissante des oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin.

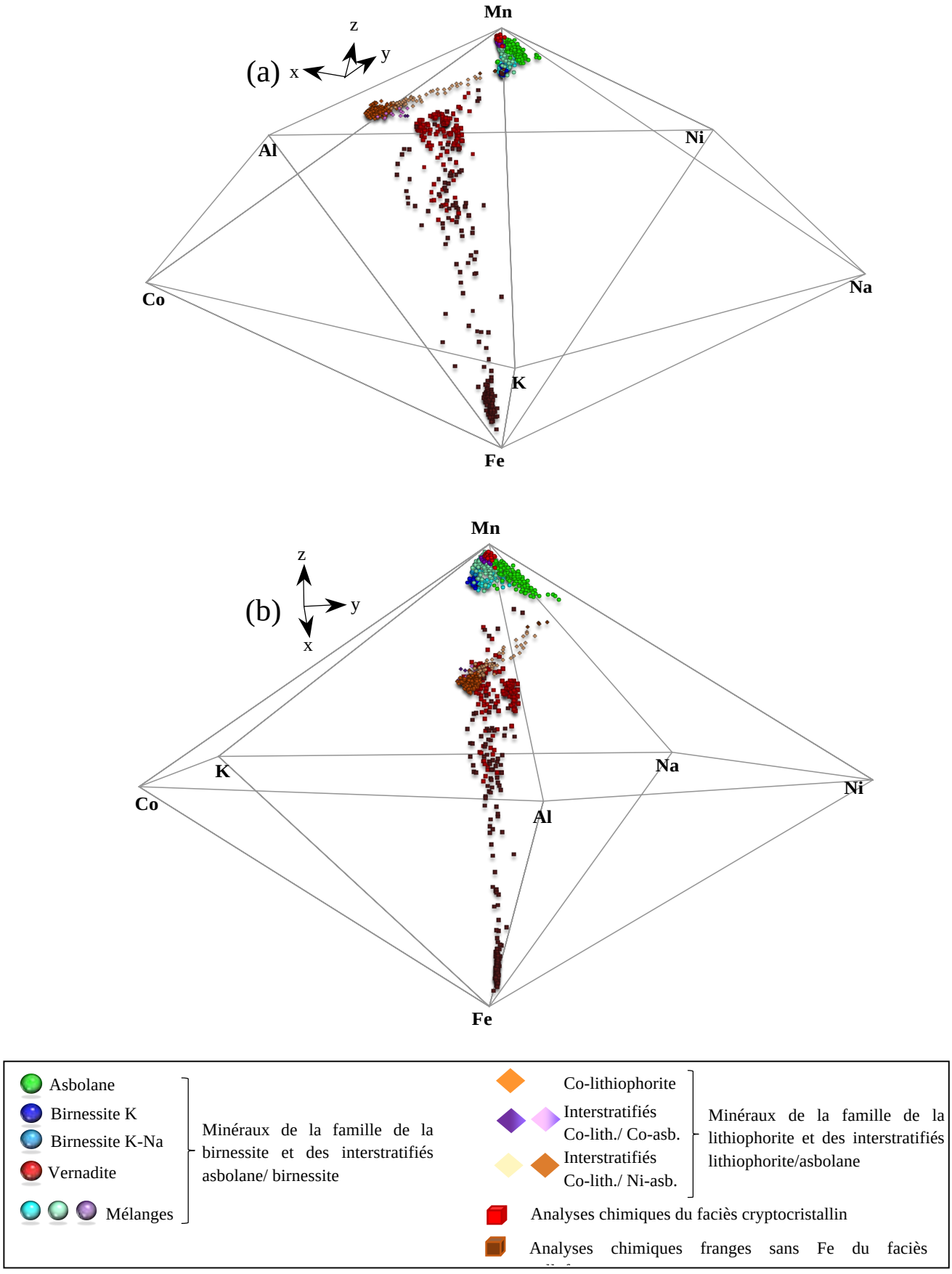


Figure 26 : Projection dans un diagramme à 7 dimensions Fe-K-Na-Al-Mn-Ni-Co des analyses obtenues à la microsonde électronique sur les oxydes de manganèse à faciès colloforme et cryptocristallin des sites du Koniambo et de Goro.

3. SYNTHESE

Certains des oxydes de manganèse à faciès colloforme remplissant les fractures des latérites de transition possèdent une frange plus ou moins marquée à l'interface avec la matrice d'oxyhydroxydes de fer dans laquelle ils baignent. Cette frange est constituée d'oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin et les différents résultats présentés et discutés dans ce chapitre suggèrent qu'elle pourrait correspondre à une zone d'altération supergène des oxydes de manganèse à faciès colloforme.

Par ailleurs, des phyllomanganates à faciès cryptocristallin plus ou moins massifs et bien exprimés peuvent également être observés dans les fractures des latérites de transition. Contrairement à la frange d'altération des oxydes de manganèse à faciès colloforme qui semble s'étendre dans la matrice encaissante d'oxyhydroxydes de fer, ces phyllomanganates à faciès cryptocristallin présentent des mélanges moins marqués avec les oxyhydroxydes de fer. Ce second point suggère qu'il pourrait exister différents stades dans l'altération supergène des oxydes de manganèse à faciès colloforme. Ces différents stades d'altération pourraient être reliés à une différentiation de la dynamique de l'eau en lien avec des contrastes locaux de porosité, par exemple. Une variation temporelle des propriétés physico-chimiques des eaux de lixiviation pourrait également expliquer l'altération plus ou moins prononcée des phyllomanganates à faciès colloforme. En effet, les propriétés physico-chimiques des eaux de lixiviation peuvent notamment présenter des valeurs de pH assez extrêmes dans les latérites développées sur roches ultrabasiques (i.e. jusqu'à pH 3, par exemple ; Friedrich et al., 1984; Marker et al., 1991).

Enfin, les signes d'altération mis en évidence dans ce chapitre suggèrent une certaine instabilité des phyllomanganates à faciès colloforme dans les conditions physico-chimiques des latérites de transition. Ceci suggère que ces phyllomanganates à faciès colloforme se seraient formés dans des conditions environnementales qui auraient ensuite évolué de manière significative, ce qui renforce l'hypothèse émise dans le Chapitre III quant à l'éventualité de la mise en place d'une partie de ces oxydes de manganèse à faciès colloforme dans des conditions hydrothermales de basse température.

Du point de vue du bilan géochimique, les oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin qui constituent la frange d'altération supergène des oxydes de manganèse à faciès colloforme présentent une teneur plus élevée en cobalt, en dépit d'une teneur en nickel relativement équivalente. Par ailleurs, la distribution du cobalt dans ces oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin apparaît beaucoup plus homogène que dans les oxydes de manganèse à faciès colloforme. La projection des analyses de ces phyllomanganates à faciès cryptocristallin dans un diagramme à 7 dimensions Mn-Ni-Co-Al-Na-K-Fe montre que l'évolution depuis les oxydes de manganèse vers les oxyhydroxydes de fer s'accompagne de teneurs constantes en Al, Ni et Co. Ce dernier point suggère que l'altération des phyllomanganates à faciès colloforme en phyllomanganates à faciès cryptocristallin, puis la dissolution progressive de ces derniers, aurait contribué (voire contribueraient toujours) à alimenter les oxyhydroxydes de fer des latérites en Al, Ni et Co.

G. MODELE DE MISE EN PLACE DES DEUX SERIES DE PHYLLOMANGANATES A FACIES COLLOFORME DANS LES LATERITES DE TRANSITION DES PROFILS D'ALTERATION SUR PERIDOTITES DE NOUVELLE-CALEDONIE

1. CONSIDERATIONS CRISTALLOCHIMIQUES

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude suggèrent que les oxydes de manganèse qui remplissent le réseau de fractures des latérites de transition s'altèrent en condition supergène. Ces résultats suggèrent également l'existence d'une histoire anté-altération supergène pour les phyllomanganates à faciès colloforme. Cette dernière est illustrée par le gradient de cristallinité décroissante observé pour les phyllomanganates de la série asbolane-birnessite-vernadite, ainsi que par les caractéristiques minéralogiques de la brinessite suggèrent une précipitation dans des conditions de température comprises entre 100 et 150°C.

Comme nous l'avons déjà vu, le diagramme *n*-dimensionnel simple de type tétraédrique (Na+K)-(Co+Ni)-Al-Mn (Fig. 26) permet de projeter toutes les familles de phyllomanganates. Dans ce diagramme, les phyllomanganates à faciès colloforme de la famille de la lithiophorite et des interstratifiés lithiophorite/asbolane identifiés sur le site de Goro (diamants de couleur orange, abricot, marron, rose et violette) se projettent quasiment au centre du plan Al-Mn-(Co+Ni) (Fig. 26.b). Les phyllomanganates à faciès colloforme de la famille de la birnessite et des interstratifiés asbolane /birnessite identifiés sur le massif du Koniambo (sphères de couleur rouge, verte, bleue et violette) se projettent sur le haut du plan (K+Na)-Mn-(Co+Ni) (Fig. 26.c). Enfin, les phases pures de type asbolane observées par Llorca & Monchoux (1991) se projettent sur l'axe Mn-(Co+Ni) du diagramme (Fig. 26.a). Les deux cubes très proches (couleur vert-anis et violette) correspondent à des teneurs en manganèse de l'ordre de 52 %pds MnO, tandis que le cube de couleur abricot correspond à des teneurs en manganèse de l'ordre de 76 %pds MnO (Fig. 26.a), ce qui représente des teneurs en manganèse supérieures d'environ 50%.

Ces phases pures de type asbolane montrent donc deux pôles bien distincts. Le premier pôle (P1), qui correspond à des teneurs en manganèse de l'ordre de 52 %pds MnO et des teneurs en (Ni+Co) de l'ordre de 48 %pds NiO+CoO, est constitué de Co-asbolane et Ni-asbolane parmi les moins riches en nickel décrits par Llorca & Monchoux (1991). Avec des teneurs en manganèse de l'ordre de 76 %pds MnO et des teneurs en (Ni+Co) d'environ 24 %pds NiO+CoO le deuxième pôle (P2) est composé d'asbolane. Cet asbolane est décrit par Llorca & Monchoux (1991) comme riche en nickel qui serait présent sous forme d'îlots et non d'une couche $Ni(OH)_2$ complète. D'après ce diagramme, les minéraux du pôle P1 de la famille de l'asbolane seraient donc plutôt constitués de couches Ni et Co quasiment complètes, alors que ceux du pôle P2 de la même famille seraient plutôt constitués d'une interstratification d'environ 50% de feuillets de type asbolane de type P1 et d'environ 50% de feuillets de type birnessite (Fig. 26).

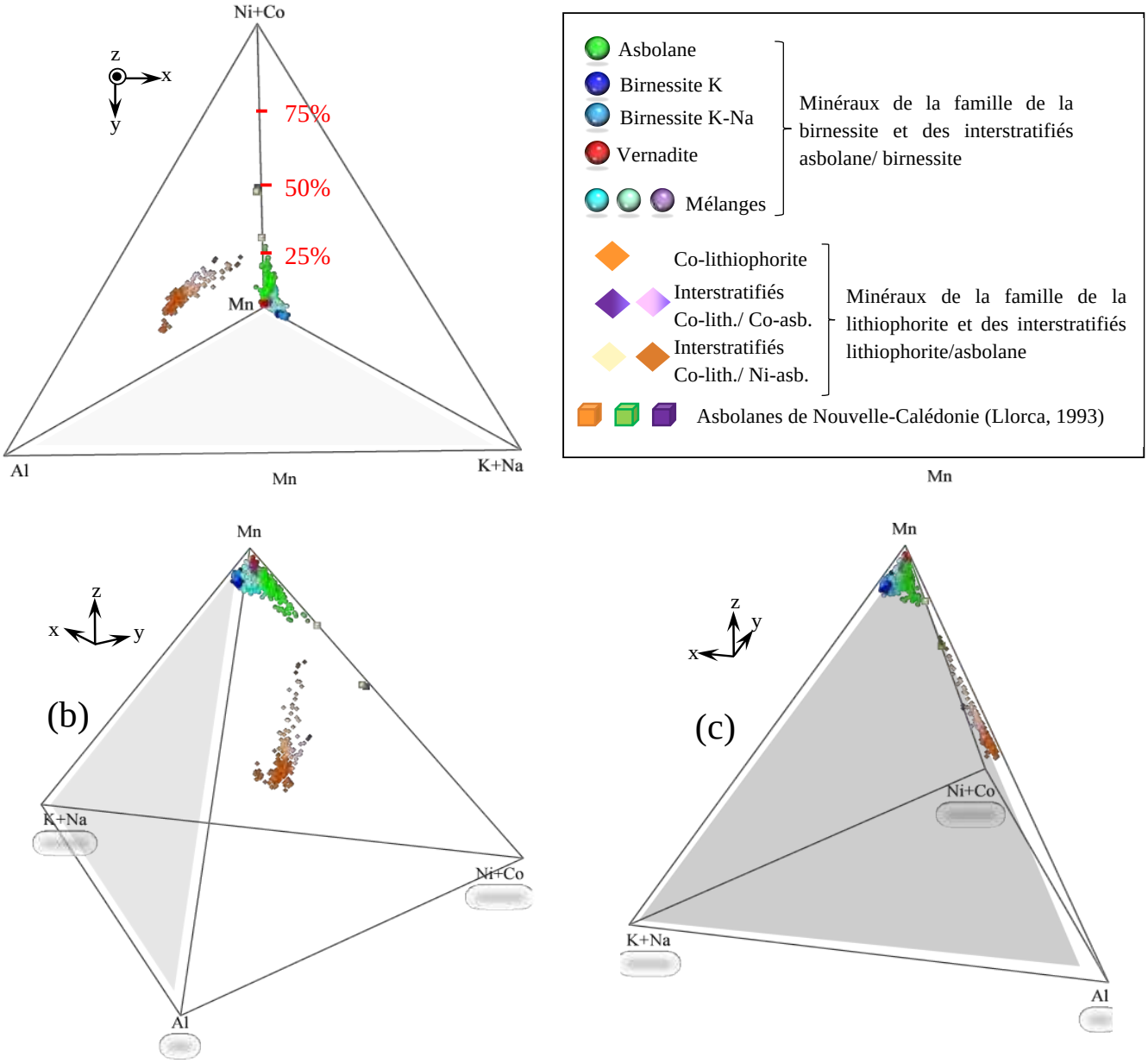


Figure 27 : Bilan géochimique sur les oxydes de manganèse des latérites de transition des sites du Koniambo et de Goro selon une projection dans un diagramme à 4 dimensions (Na+K)-(Ni-Co)-Al-Mn.

Les deux tendances observées sur le plan Al-Mn-(Co+Ni) pour les interstratifiés lithiophorite/asbolane ou lithiophorite/asbolane/birnessite des phyllomanganates à faciès colloforme identifiés sur le site de Goro (diamants de couleur abricot, marron, rose et violette) s'alignent entre les Co-lithiophorites (losanges de couleur orange) au centre du plan et les deux pôles P1 et P2 (Fig. 26.b). Les asbolanes des phyllomanganates à faciès colloforme identifiés sur le massif du Koniambo s'alignent (spères de couleur verte) quant à eux entre les pôles birnessite ou vernadite au sommet du plan (K+Na)-Mn-(Co+Ni) et le pôle P2. Cette tendance soutient la proposition que ces phyllomanganates sont des interstratifiés asbolane/birnessite plutôt que de l'asbolane pure.

La figure 27 résume la situation sous la forme de la projection des phyllomanganates de la famille de l'asbolane en parallèle entre le diagramme (Na+K)-(Co+Ni)-Al-Mn et Co-Ni-Al-Mn. Cette figure montre que les phyllomanganates de la famille du pôle P1 de l'asbolane se différencient par leur teneur en Ni et Co, tout en restant sur le même axe parallèle au pôle Mn

(teneurs équivalentes en Mn). L'asbolane correspondant au point violet (pVi) contient plus de Co que de Ni, alors que l'asbolane correspondant au point vert (pVe) contient plus de Ni que de Co. Les interstratifiés (probablement réguliers 50/50) asbolane/birnessite (Fig. 27.a) seraient donc très probablement constitués de feuillets d'asbolane de type P1pVe formés d'une couche hydroxylée quasiment pure de Ni et quasiment complète (Fig. 27.b).

Ce raisonnement suggère finalement que les interstratifiés Co-lithiophorite/MnNi-asbolane décrits pour le site de Goro sont en réalité des interstratifiés triple Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite (Fig. 27.b).

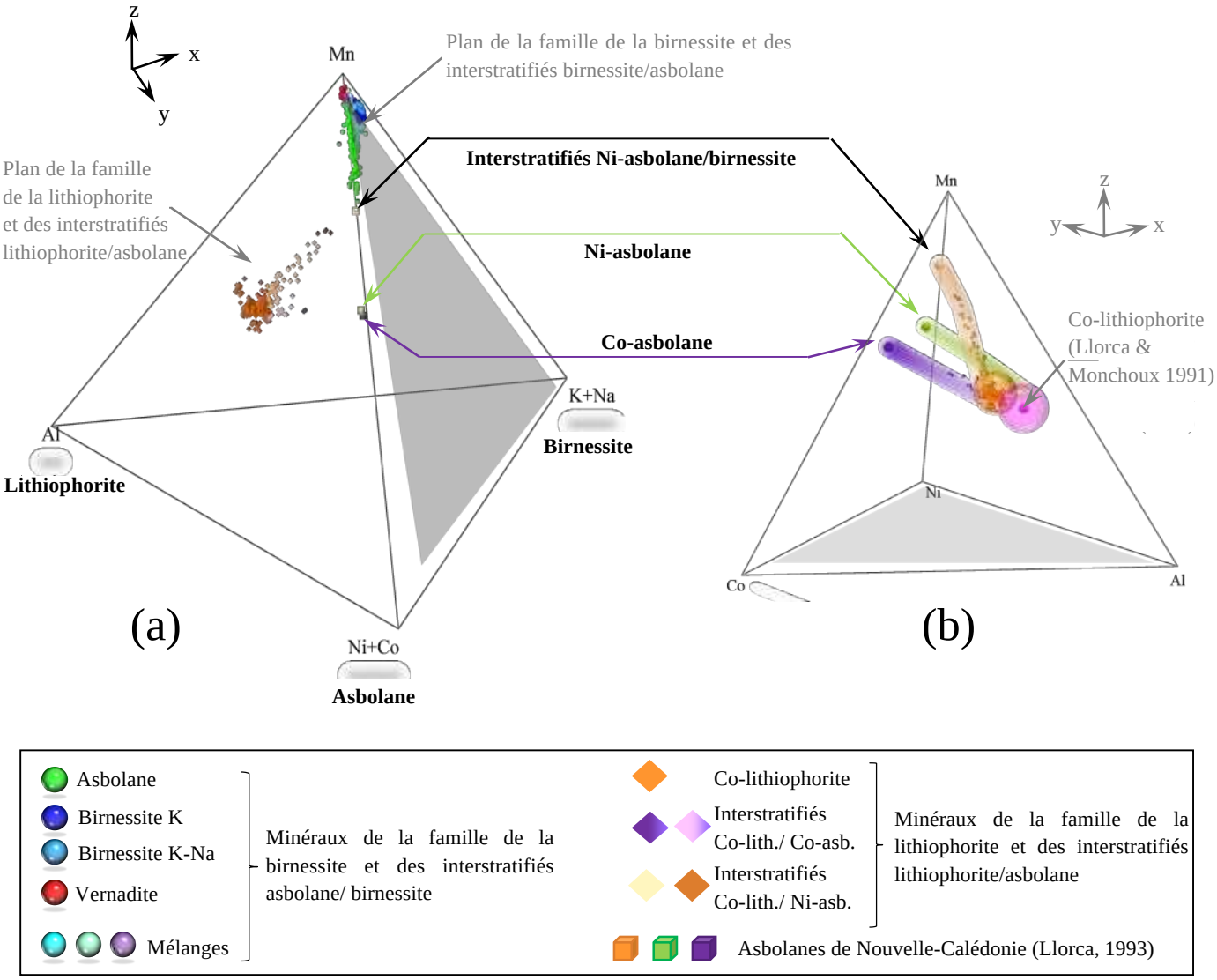


Figure 28 : Projections dans un diagramme à 4 dimensions (Na+K)-(Co-Ni)-Al-Mn, puis Co-Ni-Al-Mn des analyses obtenues par microsonde électronique sur les oxydes de manganèse des latérites de transition du site de Goro synthétisant les différents modes d'interstratification identifiés.

La figure 28 présente l'évolution des teneurs en manganèse (Mn), nickel (Ni) et cobalt (Co) des phyllomanganates à faciès colloforme qui remplissent le réseau de fractures des latérites de transition du massif du Koniambo (points) et du site de Goro (losanges). Les données utilisées pour cette figure sont celles des tableaux des Annexes A et B.

Sur la figure 28.a qui présente l'évolution de la concentration en manganèse (Mn) en fonction de celle en nickel (Ni), les données se répartissent nettement en deux groupes le long de deux droites en fonction des deux sites, tout en présentant un point commun ultime. Ce point commun est la forme la plus pure de l'asbolane (interstratifiés 50/50 Ni-asbolane/birnessite). A partir de ce point, les analyses des phyllomanganates du massif du Koniambo s'organisent selon une droite qui traduit une augmentation de la concentration en manganèse (Mn) parallèlement à une diminution de la concentration en nickel (Ni) dans le système. Bien que cela n'apparaisse pas directement sur cette représentation, cette droite traduit également une augmentation de la teneur en potassium (K) et sodium (Na). Les analyses des phyllomanganates du site de Goro montrent, quant à elles, une diminution de la concentration en manganèse (Mn) parallèlement à celle de la concentration en nickel (Ni) dans le système. Bien que cela n'apparaisse pas directement sur cette représentation, cette droite traduit également une augmentation de la teneur en aluminium (Al). Le fait que les analyses caractérisant les interstratifiés triples Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite (losanges de couleur marron), la Co-lithiophorite (losanges de couleur orange) et les interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane (losanges de couleur rose et violette) s'alignent sur cette droite illustre l'indépendance du couple Ni-Mn vis-à-vis du cobalt (Co).

Sur la figure 28.b qui présente l'évolution de la concentration en cobalt (Co) en fonction de celle en nickel (Ni), les données se répartissent encore en deux groupes principaux avec un point commun (les interstratifiés 50/50 Ni-asbolane/birnessite). A partir de ce point, la concentration en nickel (Ni) diminue alors que celle en cobalt (Co) reste quasiment constante pour les phyllomanganates du massif du Koniambo (gauche). Bien que cela n'apparaisse pas directement sur cette diminution de la teneur en nickel (Ni), cette évolution s'accompagne d'une augmentation de la teneur en potassium (K) et sodium (Na). Pour les analyses des phyllomanganates du site de Goro (droite), en revanche, la concentration en cobalt (Co) augmente à mesure que celle en nickel (Ni) diminue depuis les interstratifiés triples Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite (losanges de couleur marron), la Co-lithiophorite (losanges de couleur orange) et les interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane (losanges de couleur rose et violette). Parmi ces phyllomanganates, les interstratifiés les plus enrichis en cobalt (losanges de couleur violette) semblent s'écarter quelque peu de ce schéma en présentant des teneurs en nickel (Ni) un peu élevées. Bien que cela n'apparaisse pas directement sur cette représentation, cette évolution de la composition des phyllomanganates du site de Goro (droite) s'accompagne d'une augmentation de la teneur en aluminium (Al), ce qui suggère une prédominance du cobalt (Co) dans les feuillets de type lithiophorite.

Sur la figure 28.c qui présente l'évolution de la concentration en aluminium (Al) en fonction de celle en cobalt (Co), les phyllomanganates du massif du Koniambo sont regroupés dans la partie gauche du diagramme du fait de leurs teneurs très faibles (mais non nulles, car de l'ordre de 0,02 mole) en ces deux éléments. Les phyllomanganates du site de Goro se distinguent quant à eux en formant deux groupes. Le premier est constitué par les interstratifiés triples Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite (losanges de couleur marron) et les Co-lithiophorites (losanges de couleur orange) qui semblent s'aligner le long d'une série associée à une augmentation des teneurs en cobalt (Co) et en aluminium (Al). Cette augmentation parallèle de ces deux éléments souligne l'impact de l'augmentation du nombre de feuillets de type Co-lithiophorite sur le stockage du cobalt. Cependant, cet effet semble limité. En effet, au-delà d'une concentration en Al de l'ordre de 0,15 – 0,20 mole Al, la concentration en Co semble ne plus augmenter. Ceci suggère que lorsque le nombre de feuillets de type Co-lithiophorite atteint une certaine valeur, le stockage du cobalt par les interstratifiés triples Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite atteint un palier (fixé sur cette représentation à une valeur de l'ordre de 0,09 mole Co). Cette limite est associée au fait que la structure propre de la lithiophorite ne peut stocker qu'une quantité limitée de cobalt en

substitution du Mn(III) dans sa couche δ-MnO_2. Le second groupe est constitué par les interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane (losanges de couleur rose et violette) qui possèdent une capacité supérieure à stocker le cobalt du fait de la concentration élevée en cet élément dans la couche oxyhydroxylée de l'asbolane (en comparaison des feuillets oxyhydroxylée de l'asbolane des interstratifiés Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite de la première série).

L'ensemble de ces données va donc dans le sens de la cristallisation de ces phyllomanganates à partir de fluides manganésifères riches en nickel (Ni). En fonction des milieux traversés, ces fluides se seraient chargés en cobalt (Co), en aluminium (Al) et en potassium (K). Sur le massif du Koniambo, les terrains alumineux sont peu développés mais variés, avec notamment des monzodiorites, monzogabbros foïdifères et essexites pouvant contenir entre 6 et 10 mole% de Na_2O+K_2O (Audet, 2008; Guillon, 1975). Sur ce site, les fluides se seraient donc peu chargés en aluminium (Al) et en cobalt (Co) mais suffisamment en potassium (K) pour alimenter, à chaque injection dans la porosité, la précipitation et la croissance par cristallisation fractionnée d'interstratifiés Ni-asbolane/birnessite, puis de birnessite *sensu stricto* et finalement de vernadite. Sur le site de Goro, les droites d'évolution de la cristallisation des phyllomanganates de la famille de la lithiophorite suivent la tendance correspondant aux interstratifiés triples Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite jusqu'au pôle Co-lithiophorite (Fig. 27). Cette évolution plaide en faveur d'une cristallisation fractionnée entrainant un appauvrissement des fluides en manganèse (Mn) et nickel (Ni). Dans cette zone géographique de la Grande Terre, les terrains alumineux sont plus développés. Ils sont essentiellement constitués de wherlites et gabbros pauvres en potassium (3 mole% de Na_2O+K_2O ; Audet, 2008; Guillon, 1975). Sur ce site, les fluides se seraient donc chargés en aluminium (Al) et en cobalt (Co) pour alimenter, à chaque injection dans la porosité, la précipitation et la croissance par cristallisation fractionnée d'interstratifiés Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite, et ceci jusqu'au pôle Co-lithiophorite, avec un appauvrissement progressif de ce fluide en manganèse (Mn) et nickel (Ni). La limite structurale au stockage du cobalt (Co) dans le feuillet δ-MnO_2 des couches de lithiophorite expliquerait l'appauvrissement plus lent de cet élément dans le fluide résiduel par rapport au manganèse et au nickel.

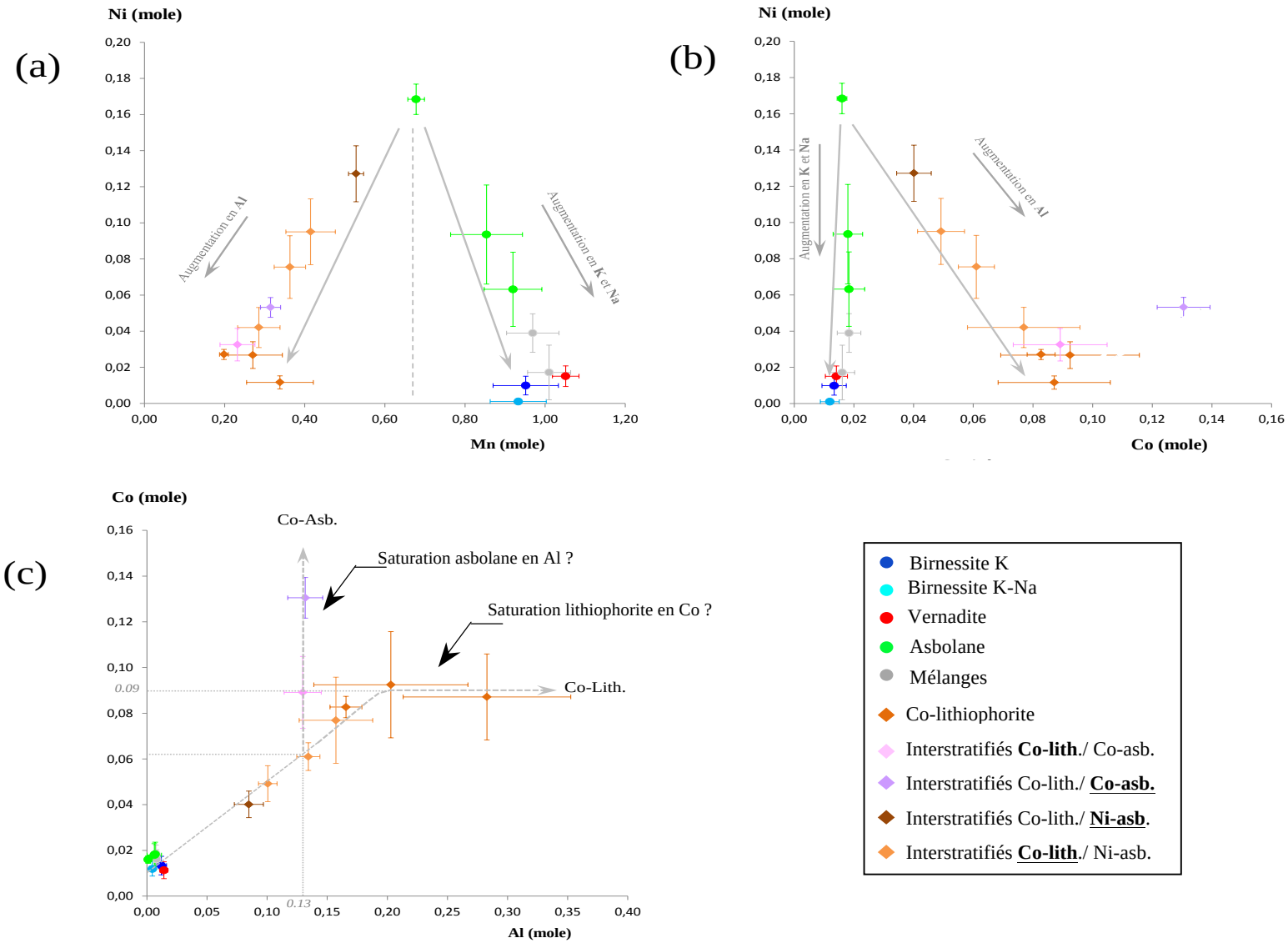


Figure 29 : Evolution cristallochimique des oxydes de manganèse des sites du Koniambo et de Goro.

2. CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

La figure 28.c montre que la teneur en cobalt (Co) des interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane augmente, alors que celle en aluminium (Al) reste constante à une valeur proche de 0,13 mole. Bien que cette valeur soit environ deux fois plus faible que celle mesurée dans les minéraux du pôle Co-lithiophorite, elle n'en demeure pas moins significative. Ces interstratifiés semblant être dispersés dans la masse des oxydes de manganèse à faciès colloforme (Fig. 15 et 16), il n'y a aucune raison pour qu'ils soient issus de fluides moins riches en aluminium (Al) et plus riches en cobalt (Co). Cette concentration constante en aluminium dans les interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane (quelle que soit la concentration en cobalt) suggère donc l'existence d'un facteur limitant l'incorporation de l'aluminium dans ces interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane. Ce facteur limitant pourrait être lié à l'évolution des conditions Eh/pH du système. En effet, ces paramètres physico-chimiques exercent un contrôle important sur la précipitation ou le maintien en solution d'un élément, limitant ainsi sa disponibilité. Or l'évolution du couple Eh/pH peut être contrôlée par la fermeture ou l'ouverture d'un système, du fait notamment de la capacité d'un fluide à s'épuiser ou à se recharger en H_3O^+/OH^- et en O_2.

L'estimation de l'influence du couple Eh/pH sur la disponibilité d'un élément pour participer à la précipitation d'une espèce minérale peut être établie à l'aide de la construction de diagrammes de Pourbaix (ou diagrammes Eh/pH). La construction de ces diagrammes se fait par le biais de l'équation de Nernst qui nécessite de connaître le potentiel standard des phases mises en jeu. L'obtention de ces données thermodynamiques peut parfois poser problème, notamment pour des espèces minérales complexes. En l'occurrence, bien qu'elles existent pour des phyllomanganates simples, tels que la birnessite ou la vernadite, ces données thermodynamiques sont malheureusement inexistantes pour certains phyllomanganates complexes tels que ceux de la famille de la lithiophorite ou de l'asbolane. Dans une première estimation, ces phyllomanganates complexes peuvent cependant être modélisés comme des assemblages de feuillets de type MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$, composés pour lesquels les données thermodynamiques nécessaires au calcul des diagrammes de Pourbaix existent. Il est donc envisageable de construire des diagrammes de Pourbaix pour ces feuillets élémentaires MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ et de les extrapoler ensuite aux oxydes de manganèse en question afin d'estimer les conditions Eh/pH favorables à la précipitation des différents phyllomanganates identifiés dans le cadre de ce travail. Pour ce faire, les diagrammes de Pourbaix des différentes espèces doivent être superposés de manière à cerner les zones de recouvrement des domaines de stabilité des différents feuillets élémentaires MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$. Selon cette approche, le recouvrement entre les domaines de stabilité de MnO_2 et $Al(OH)_3$ permet d'estimer les conditions Eh/pH favorables à la précipitation de la lithiophorite, alors que le recouvrement entre les domaines de stabilité de MnO_2, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ permet d'estimer les conditions Eh/pH favorables à la précipitation de l'asbolane. De la même manière, le recouvrement entre les domaines de stabilité de MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ permet d'estimer les conditions Eh/pH favorables à la précipitation d'interstratifiés lithiophorite/asbolane.

Il est important de préciser que les interprétations issues de cette approche devront être considérées avec précaution, car il est peu probable que les potentiels standards des oxydes de manganèse en question soient rigoureusement égaux à ceux des feuillets élémentaires MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ qui les constituent.

L'équation de Nernst permettant de construire les diagrammes de Pourbaix est dépendante de la concentration des éléments considérés et de la température. Il est donc possible d'appréhender l'effet de la concentration d'un élément en fonction du couple Eh/pH en fixant la température, ou d'examiner l'effet de la température en fonction du couple Eh/pH, en fixant les concentrations des éléments. Pour ce qui concerne la température, la plupart des données thermodynamiques nécessaires à la construction des diagrammes de Pourbaix pour MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ sont disponibles à 298,15°K (25°C) et 373,15°K

(100°C). En revanche, celles pour MnO_2 sont trop parcellaires à 373,15°K (100°C). Pour ce qui concerne les concentrations, les différents diagrammes de Pourbaix présentés dans ce rapport ont été calculés pour des concentrations en ions Mn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution variant de 10^{-7} mol/L à 10^{-1} mol/L. Les dernières concentrations sont assez peu réalistes, mais elles permettent de projeter l'évolution des systèmes étudiés dans une hypothèse de fluides très riches en ces éléments. Néanmoins, l'essentiel des calculs ont été réalisés pour des concentrations en ions Mn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution variant de 10^{-7} mol/L à 10^{-5} mol/L. Enfin, pour l'ensemble des diagrammes de Pourbaix calculés, le produit de solubilité considéré pour MnO_2 ($Ks = 10^{-18}$) est celui de la birnessite dans la base de données MINTEQ. Les produits de solubilité des espèces $Al(OH)_3$ ($Ks = 10^{-7,7}$), $Co(OH)_2$ ($Ks = 10^{-12,3}$) et $Ni(OH)_2$ ($Ks = 10^{-11,3}$) sont quant à eux issus de la base de données du logiciel Spana.

a. Domaines de stabilité des feuillets élémentaires

La figure 29 présente les diagrammes de Pourbaix calculés à 298,15°K (25°C) pour les feuillets élémentaires MnO_2, $Al(OH)_3$, $Co(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$, pour des concentrations en ions Mn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution égales à 10^{-7} mol/L, 10^{-4} mol/L et 10^{-1} mol/L. Sur cette figure, le domaine de stabilité de MnO_2 qui s'étend sur toute la gamme de pH considérée et est essentiellement limité par le potentiel d'oxydo-réduction du système (Eh), au travers de l'interface MnO_2/Mn^{2+} (pH entre 0 et 8,2). A l'inverse, le domaine de stabilité de $Al(OH)_3$ apparaît indépendant du potentiel d'oxydo-réduction du système (pour les valeurs de Eh considérées) et délimité uniquement par une gamme de pH dont l'étendue dépend de la concentration en ions Al^{3+} en solution (pH compris entre 5,1 et 8,0 pour $[Al^{3+}] = 10^{-7}$ mol/L, pH compris entre 4,0 et 11,0 pour $[Al^{3+}] = 10^{-4}$ mol/L et pH > 3 pour $[Al^{3+}] = 10^{-1}$ mol/L). Les domaines de stabilité de $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ dépendent à la fois du pH et du Eh. Lorsque la concentration en ions Ni^{2+} en solution est égale à 10^{-7} mol/L, le domaine de stabilité de $Ni(OH)_2$ couvre une gamme de pH très restreinte (entre 9,0 et 11,1). Cependant, ce domaine de stabilité s'élargit lorsque la concentration en ions Ni^{2+} en solution augmente à 10^{-4} mol/L (pH > 8,0), puis 10^{-1} mol/L (pH > 6,1). De la même manière, lorsque la concentration en ions Co^{2+} en solution est égale à 10^{-7} mol/L, le domaine de stabilité de $Co(OH)_2$ couvre une gamme de pH assez restreinte (entre 9,5 et 12,7). Cependant, ce domaine de stabilité s'élargit lorsque la concentration en ions Co^{2+} en solution augmente à 10^{-4} mol/L (pH > 8,3), puis 10^{-1} mol/L (pH > 6,8).

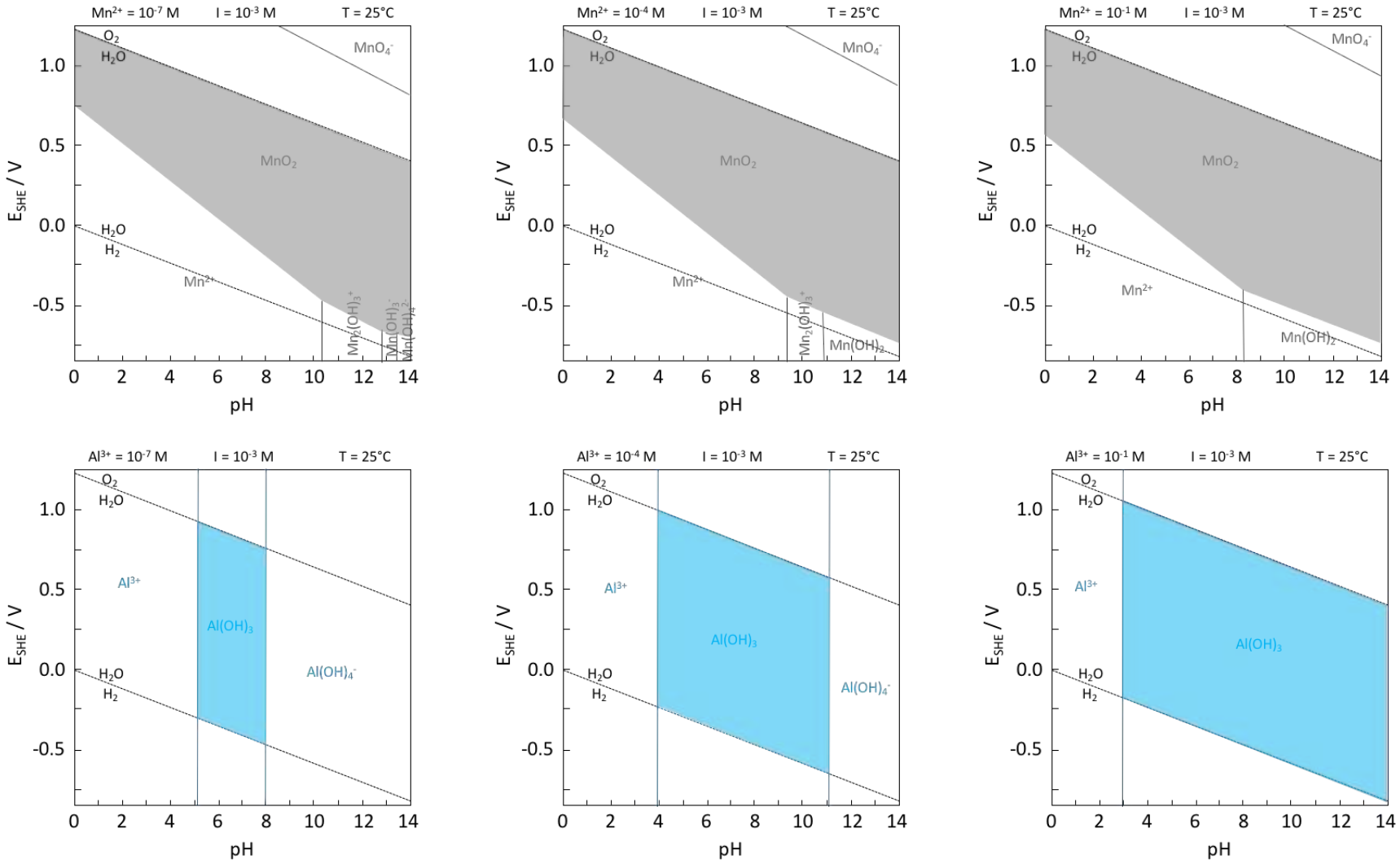
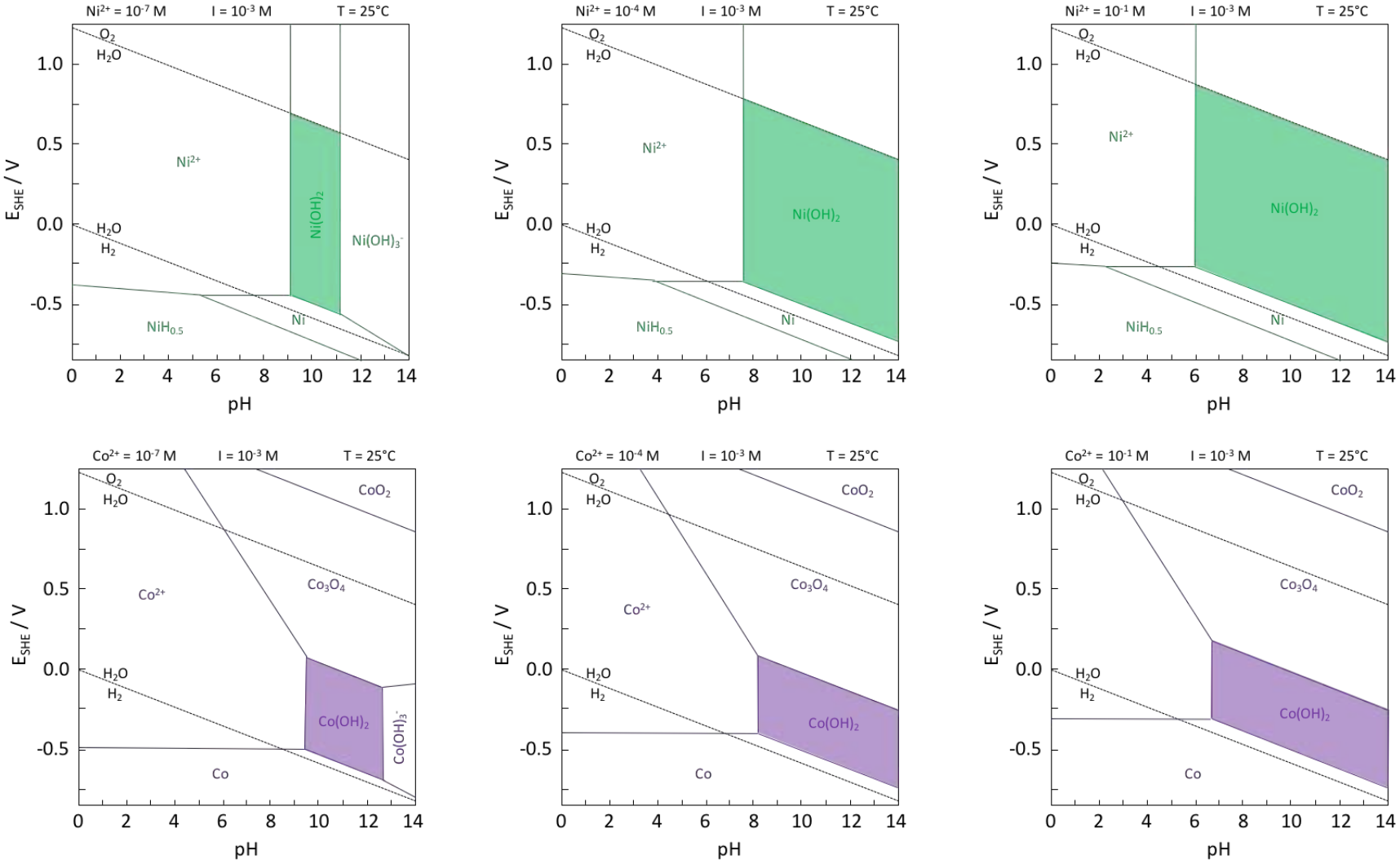


Figure 30 : Diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les domaines de stabilité de MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des phyllomanganates des sites du Koniambo et de Goro) pour différentes concentrations en solution.



(suite) : Diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les domaines de stabilité de MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des phyllomanganates des sites du Koniambo et de Goro) pour différentes concentrations en solution.

b. Domaines de stabilité des pyllomanganates purs

La figure 30 présente les superpositions des diagrammes de Pourbaix calculés à 298,15°K (25°C) pour les feuillets élémentaires MnO_2 et $Al(OH)_3$, d'un côté, et MnO_2, $Co(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$, d'un autre côté, pour des concentrations en solution égales à 10^{-7} mol/L, 10^{-4} mol/L et 10^{-1} mol/L. Sur cette figure, les zones apparaissant en noir sont attribuées aux domaines de stabilité de la lithiophorite (recouvrement des domaines de stabilité de MnO_2 et $Al(OH)_3$) et de l'asbolane (recouvrement des domaines de stabilité de MnO_2, $Co(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$).

Les résultats des calculs indiquent que les conditions Eh/pH favorables à la précipitation de la lithiophorite dépendent du domaine de stabilité de $Al(OH)_3$. Pour des concentrations en ions Mn^{2+} et Al^{3+} en solution égales à 10^{-7} mol/L, ce phyllomanganate semble pouvoir précipiter pour des pH compris entre 5,1 et 8,0. Lorsque les concentrations en ions Mn^{2+} et Al^{3+} en solution augmentent, le domaine de pH favorable à la précipitation de la lithiophorite s'étend à la fois vers des pH acides et basiques, avec une extension plus marquée vers les pH basiques.

Ces résultats indiquent également que les conditions Eh/pH favorables à la précipitation de l'absolane dépendent du domaine de stabilité de $Co(OH)_2$. Ces conditions sont assez restreintes (pH compris entre 9,5 et 11,1) pour des concentrations en ions Mn^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution égales à 10^{-7} mol/L. En revanche, elles s'élargissent lorsque les concentrations en ions Mn^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution augmentent à 10^{-4} mol/L (pH > 8,0), puis 10^{-1} mol/L (pH > 6,1).

Il apparaît ainsi, qu'à toutes les concentrations en ions Mn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution testées, les conditions Eh-pH favorables à la précipitation de lithiophorite sont plus larges que celle favorables à la précipitation d'asbolane. Par ailleurs, pour des concentrations en ions Mn^{2+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution égales à 10^{-7} mol/L, voire 10^{-4} mol/L, les conditions favorables à la précipitation d'asbolane restent basiques, alors que celles favorables à la précipitation de lithiophorite se répartissent autour de la neutralité.

Les valeurs de pH mesurées le long des profils d'altération développés sur péridotites en Nouvelle-Calédonie varient de manière significative entre les niveaux sommitaux (pH = 5 pour la cuirasse et la latérite rouge) et les niveaux basaux (pH = 7 pour l'interface saprolite/latérite et pH = 9 pour l'interface saprolite/péridotite) (Fandeur et al., 2009).

Ces observations suggèrent que la présence d'asbolane pourrait caractériser des conditions de précipitation des oxydes de manganèse correspondant à un profil peu développé (interface saprolite/latérite ou saprolite), alors que la présence de lithiophorite pourrait caractériser des conditions de précipitation des oxydes de manganèse correspondant à un profil plus développé (latérite).

Cette interprétation est en accord avec l'hypothèse émise au Chapitre V - Paragraphe A quant à la nature précoce des fluides qui auraient conduit à la précipitation des premiers phyllomanganates de la série asbolane-birnessite-lithiophorite observés dans le réseau de fracture des latérites de transition du massif du Koniambo.

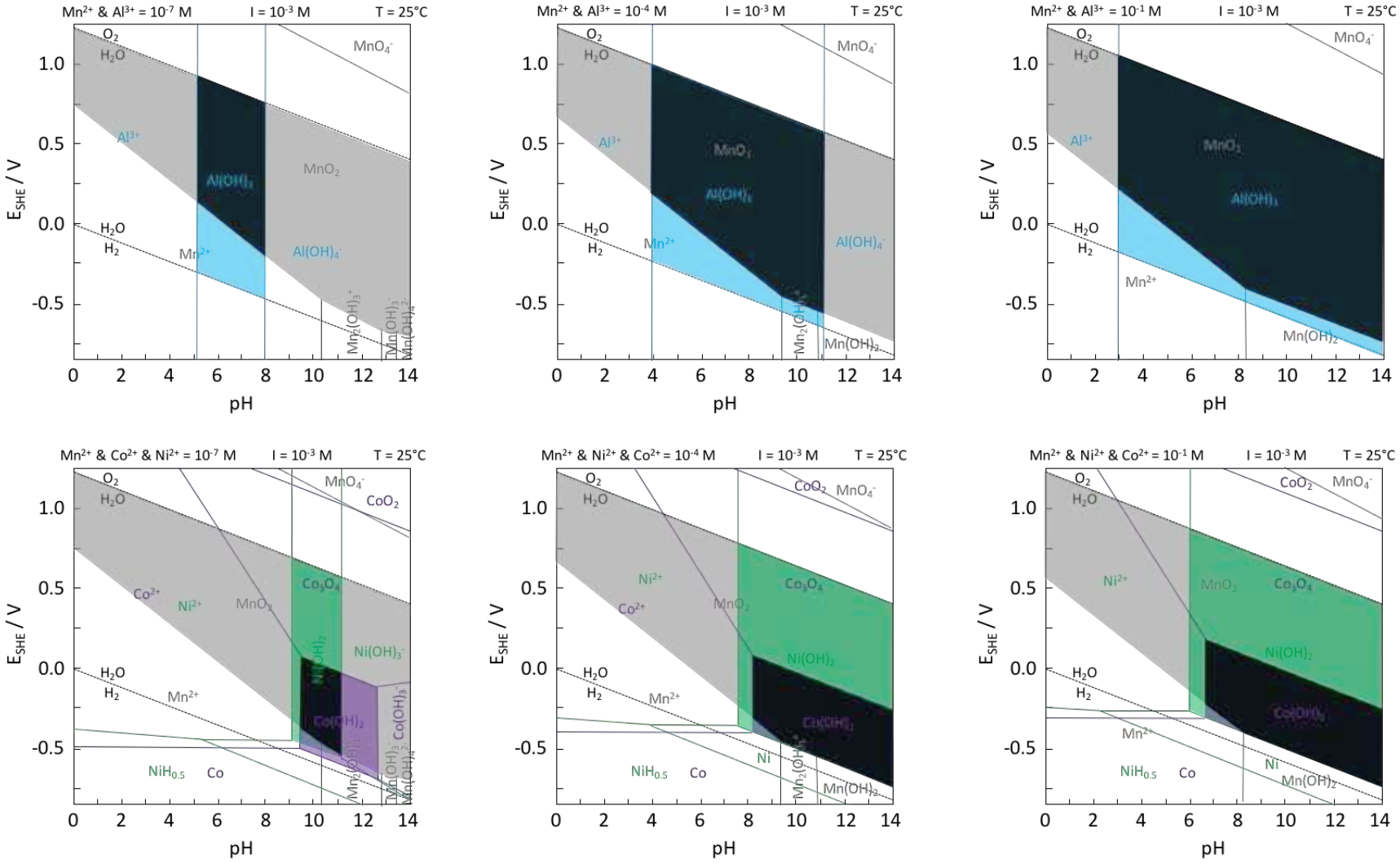


Figure 31 : Figure 30 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les zones de recouvrement des domaines de stabilité de MnO_2, $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des phyllomanganates des sites du Koniambo et de Goro) pour différentes concentrations en solution.

c. Domaine de stabilité des interstratifiés lithiophorite/asbolane

Selon l'approche développée, les conditions Eh-pH favorables à la précipitation des interstratifiés lithiophorite/asbolane correspondent aux zones de recouvrement des domaines de précipitation de la lithiophorite et de l'absolane. Or, sur la figure 30, un tel recouvrement n'apparaît qu'à partir de concentrations en ions Mn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution égales à 10^{-4} mol/L. En l'absence de données sur la chimie des eaux qui percolent au travers des massifs de péridotites de Nouvelle-Calédonie, le caractère réaliste de telles concentrations est difficile à apprécier. Néanmoins, une comparaison avec les concentrations moyennes en ions Mn^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+} et Co^{2+} mesurées dans la fraction dissoute des rivières qui drainent le massif du Koniambo ($[Al^{3+}] \approx 10^{-6}$ mol/L, $[Mn^{2+}] \approx 5.10^{-7}$ mol/L, $[Ni^{2+}] \approx 2.10^{-7}$ mol/L et $[Co^{2+}] \approx 7.10^{-8}$ mol/L ; Juillot et al., 2017) suggère qu'il est peu probable que les concentrations des fluides à l'origine des oxydes de manganèse aient pu atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{-4} mol/L dans un contexte d'altération supergène associé à des eaux météoriques.

Cependant, la description des interstratifiés asbolane/lithiophorite, dans le cadre de ce travail, mais également dans le cadre des études antérieures menées en Nouvelle-Calédonie (Llorca & Monchoux, 1991; Llorca, 1993), indique qu'à une période de l'histoire géologique de la Nouvelle-Calédonie les propriétés physico-chimiques de ces fluides ont dû être favorables à la précipitation de ces assemblages.

Afin de tester plus finement l'influence de la concentration en ions Al^{3+}, Ni^{2+} et Co^{2+} en solution sur le chevauchement éventuel des domaines de précipitation de la lithiophorite et de l'absolane, tout en restant réaliste quant aux concentrations dans les fluides, une nouvelle série de calculs a été réalisée pour des gammes de concentrations comprises entre 10^{-7} et 10^{-5} mol/L.

Les résultats de cette nouvelle série de calculs sont présentés en figures 31, 32 et 33. Le domaine de stabilité de MnO_2 n'évoluant pas de manière significative pour une concentration en ions Mn^{2+} en solution comprise entre 10^{-7} et 10^{-5} mol/L, le diagramme de Pourbaix du manganèse n'a pas été représenté de manière à ne pas surcharger les figures.

Sur ces figures, il apparaît que les domaines de précipitation de la lithiophorite et de l'absolane ne se chevauchent jamais pour une concentration en ions Al^{3+} en solution de 10^{-7} mol/L, et ceci quelles que soient les concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution (Fig. 31).

A l'inverse, lorsque la concentration en ions Al^{3+} en solution atteint une valeur de 10^{-5} mol/L, les domaines de précipitation de la lithiophorite et de l'absolane se chevauchent quelles que soient les concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution (Fig. 33).

Bien que l'aluminium apparaisse comme l'élément le plus abondant dans la fraction dissoute des eaux qui drainent le massif du Koniambo, la concentration moyenne mesurée en solution pour cet élément est plutôt de l'ordre de 10^{-6} mol/L. Pour cette concentration en ions Al^{3+} en solution, le chevauchement entre les domaines de précipitation de la lithiophorite et de l'absolane n'apparaît que lorsque les concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution atteignent 10^{-5} mol/L (Fig. 32), soient des valeurs significativement plus élevées que celles mesurées dans la fraction dissoute des rivières qui drainent le massif du Koniambo ($[Ni^{2+}] \approx 2.10^{-7}$ mol/L et $[Co^{2+}] \approx 7.10^{-8}$ mol/L).

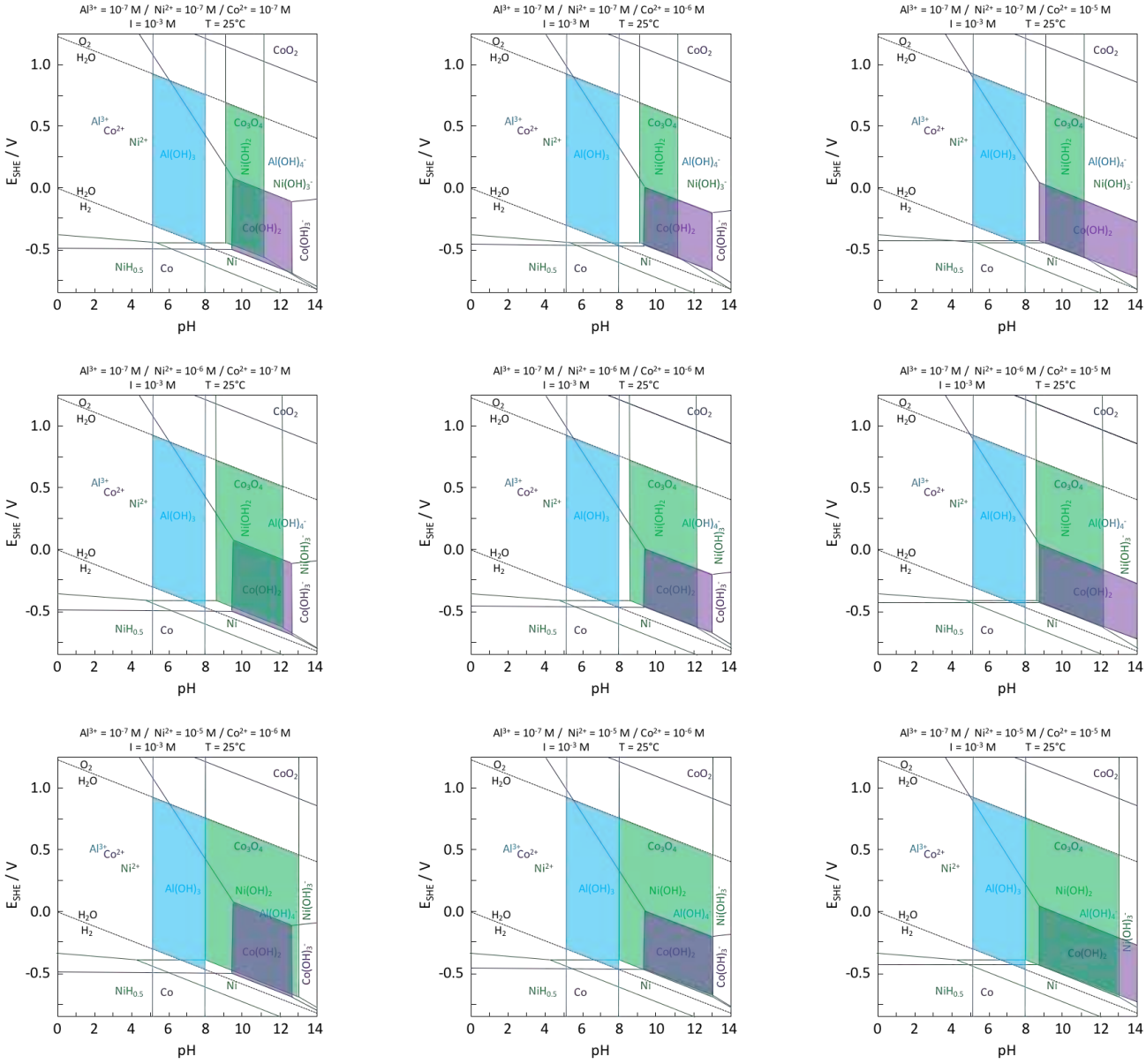


Figure 32 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ([Al^{3+}] = 10^{-7} mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté.

Ces résultats indiquent donc que des conditions Eh/pH favorables à la précipitation des interstratifiés lithiophorite/asbolane peuvent être rencontrées en contexte supergène (25°C) dans deux cas de figures. D'une part, si les concentrations en ions Al3+ en solution (≈ 10-6 mol/L) correspondent à celles mesurées actuellement dans les eaux des rivières qui drainent les massifs de péridotites, à condition que les concentrations en ions Ni2+ et Co2+ en solution soient supérieures à 10-6 mol/L, et donc significativement plus élevées que celles mesurées actuellement dans les eaux de ces rivières ([Ni2+] ≈ 2.10-7 mol/L et [Co2+] ≈ 7.10-8 mol/L). D'autre part, si les concentrations en ions Ni2+ en solution (≈ 10-7 mol/L) correspondent à celles mesurées actuellement dans les eaux des rivières qui drainent les massifs de péridotites, à condition que les concentrations en ions Al3+ soient supérieures à

10-5 mol/L, et donc plus élevées que celles actuellement mesurées dans les eaux de ces rivières ($[Al^{3+}] \approx 10^{-6}$ mol/L) et que les concentrations en ions Co^{2+} en solution soient supérieures à 10^{-5} mol/L, et donc beaucoup plus élevées que celles actuellement mesurées dans les eaux de ces rivières ($[Co^{2+}] \approx 7.10^{-8}$ mol/L).

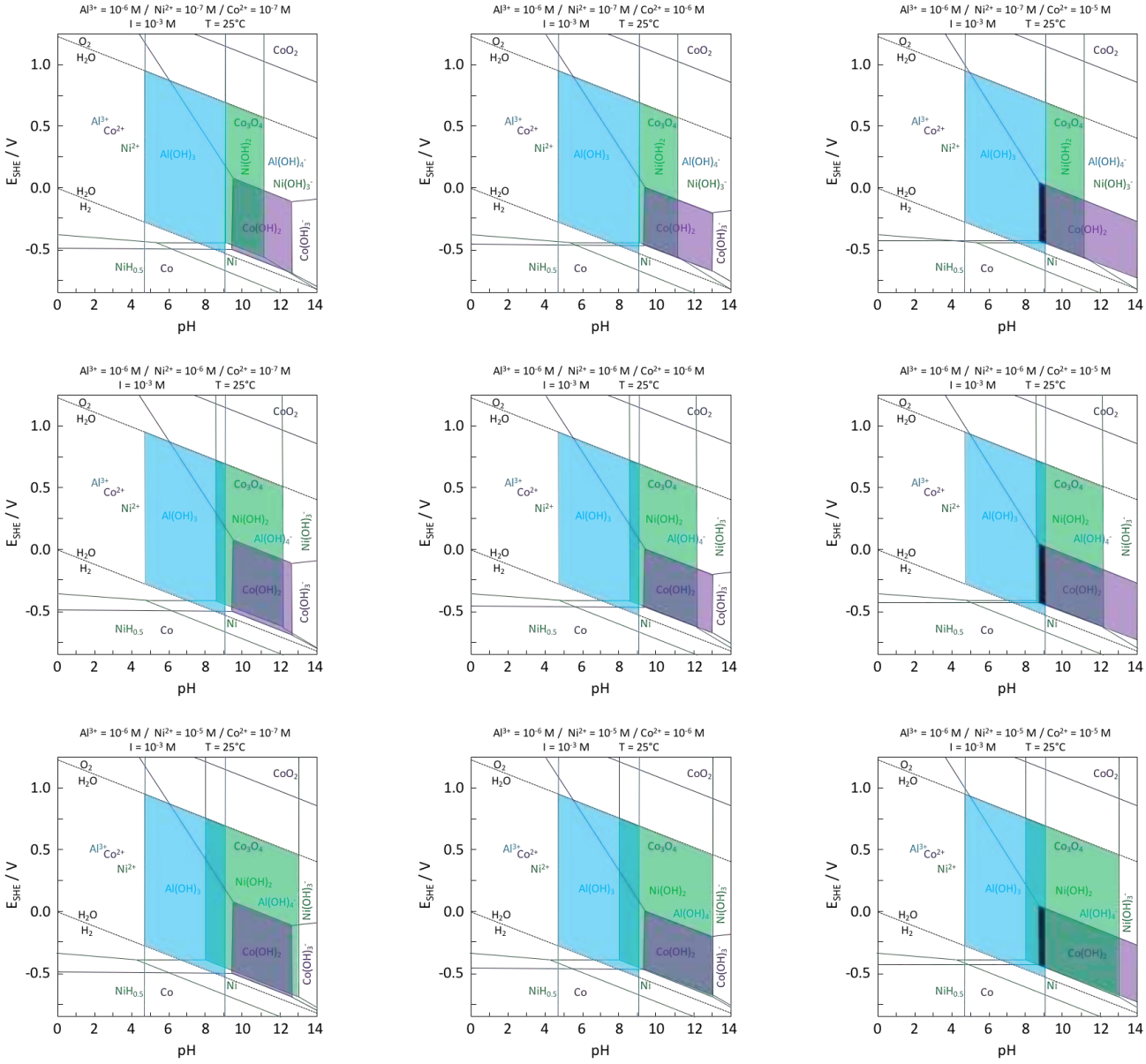


Figure 33 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté.

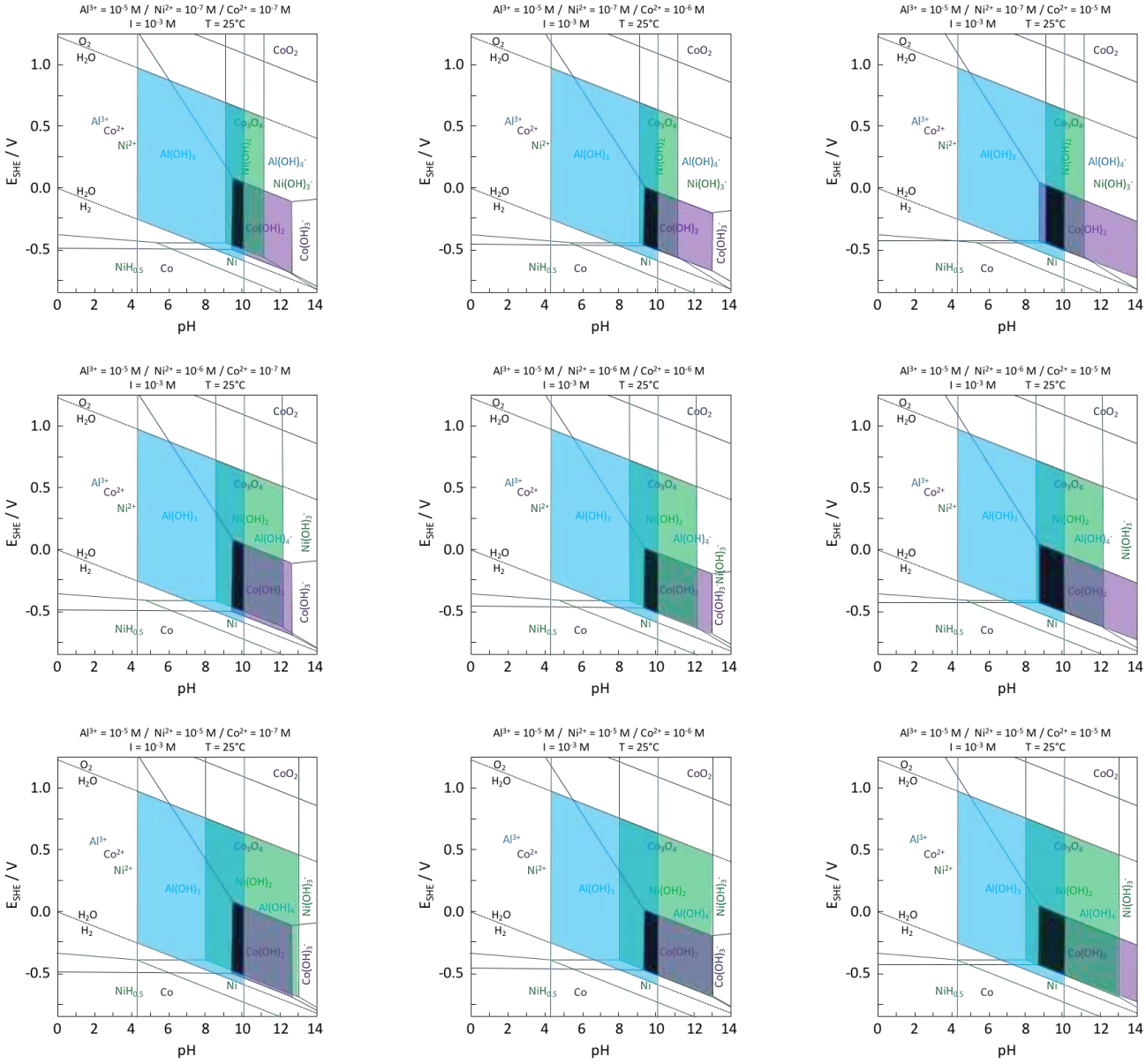


Figure 34 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 25°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ([Al^{3+}] = 10^{-5} mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté.

Quelle que soit l'option retenue, les conditions Eh/pH favorables à la précipitation des interstratifiés lithiophorite/asbolane en condition supergène (25°C) apparaissent peu étendues (sur deux unités pH pour des concentrations en ions Al^{3+}, Ni^{2+} et Co^{2+} égales à 10^{-5} mol/L; Fig. 33) et restreintes à des pH basiques (supérieurs à 8,8).

Comme évoqué précédemment, les pH basiques étant associés aux niveaux les moins matures dans les profils d'altération, ces observations suggèrent donc qu'en contexte d'altération supergène, les interstratifiés asbolane/lithiophorite pourraient avoir précipité assez précocement dans un profil peu développé (interface saprolite/latérite ou saprolite).

d. Influence de la température sur le domaine de stabilité des interstratifiés lithiophorite/asbolane

Afin de tester l'influence éventuelle de la température sur l'étendue des conditions Eh/pH favorables à la précipitation des interstratifiés lithiophorite/asbolane, une dernière série de calculs a été réalisée à 373,15°K (100°C).

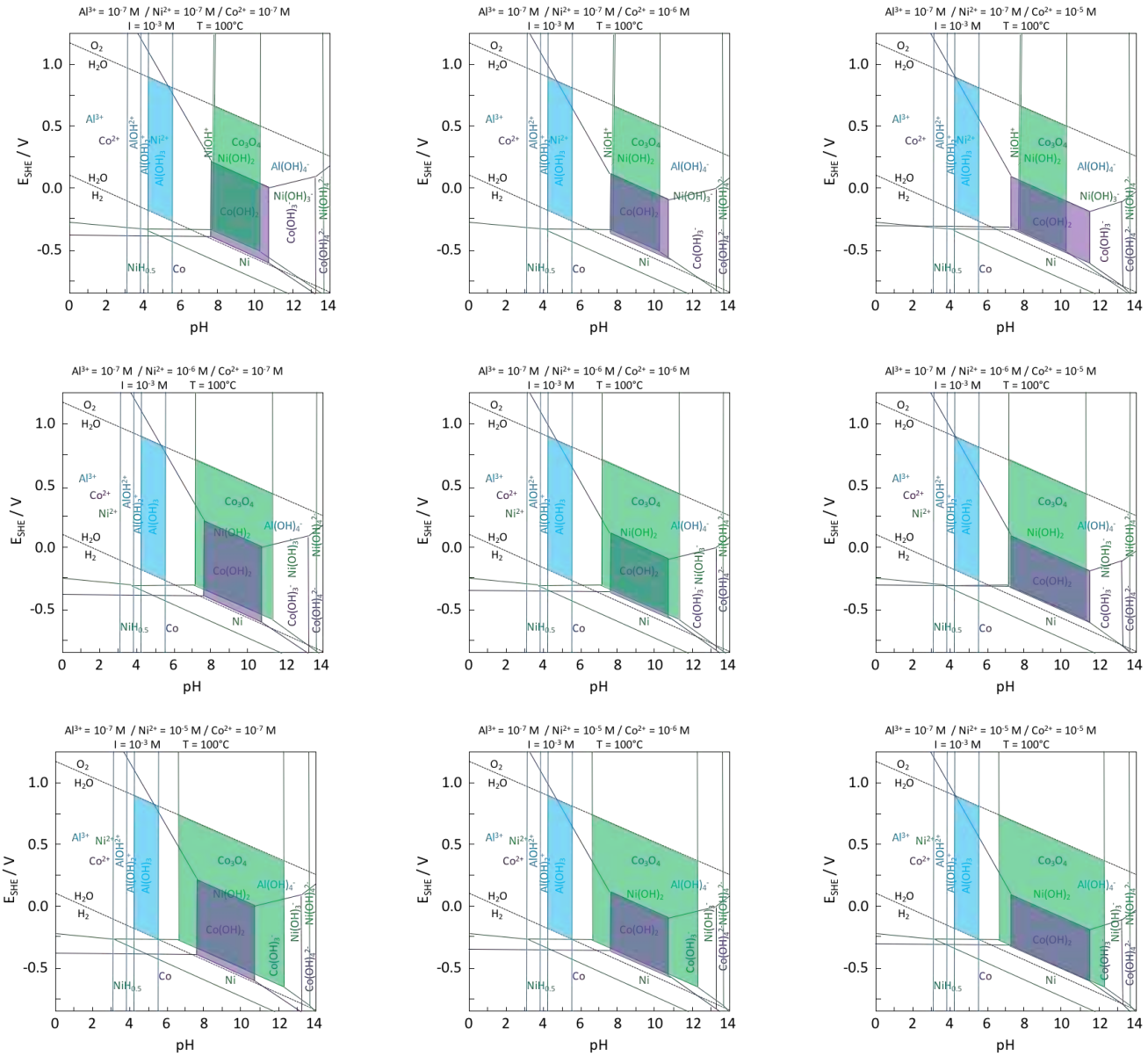


Figure 35 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 100°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-7}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté.

Les résultats de cette dernière série de calculs sont présentés en figures 34, 35 et 36. Par manque de données thermodynamiques, l'évolution du domaine de stabilité de MnO_2 avec l'augmentation de la température n'a pas pu être calculée. Cependant, ce domaine de stabilité étend très étendu à 25°C, il est peu probable que son éventuelle modification intervienne de manière discriminante dans l'appréciation de l'effet de la température sur l'extension du domaine favorable à la précipitation des interstratifiés lithiophorite/asbolane.

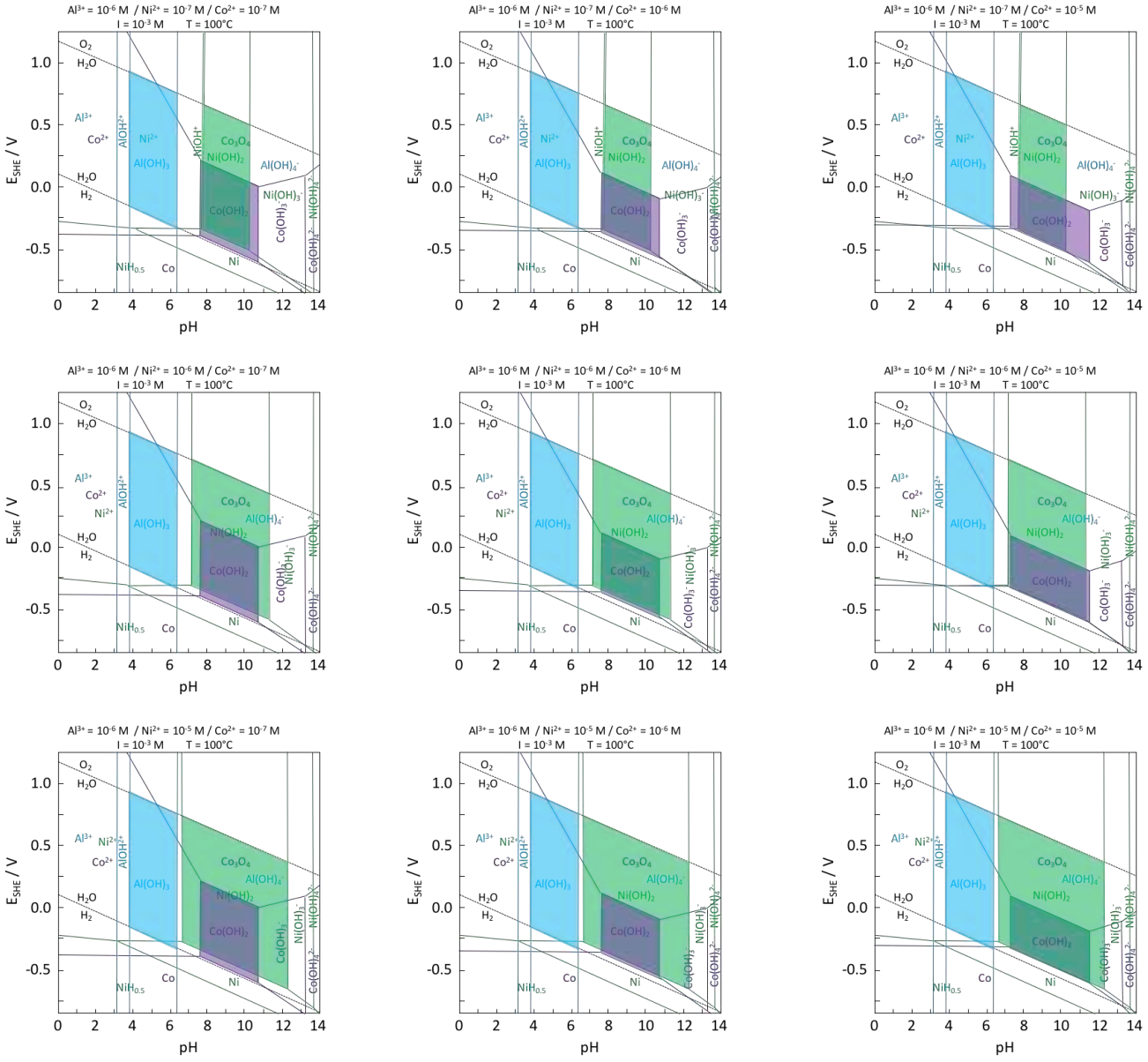


Figure 36 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 100°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ($[Al^{3+}] = 10^{-6}$ mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté.

En comparant respectivement les diagrammes de Pourbaix présentés sur les figures 31 et 34, 32 et 35, 33 et 36, il apparaît qu'à concentrations équivalentes, l'augmentation de la température de 25°C à 100°C entraîne une réduction des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$ et $Co(OH)_2$ et une augmentation de celui de $Ni(OH)_2$, et ceci quelles que soient les concentrations considérées.

Du fait de ces évolutions, à 100°C, le chevauchement des domaines de précipitation de la lithiophorite et de l'absolane n'apparaît que lorsque les concentrations en ions Al^{3+} en solution atteignent une valeur de 10^{-5} mol/L, et ceci uniquement pour des concentrations en ions Co^{2+} en solution supérieures à 10^{-6} mol/L (Fig. 36). Par ailleurs, bien qu'il se décale vers des pH plus proches de la neutralité du fait du décalage des domaines de stabilité des trois espèces vers des pH acides, ce domaine favorable à la précipitation des interstratifiés lithiophorite/absolane se réduit fortement lorsque la température augmente de 25°C à 100°C.

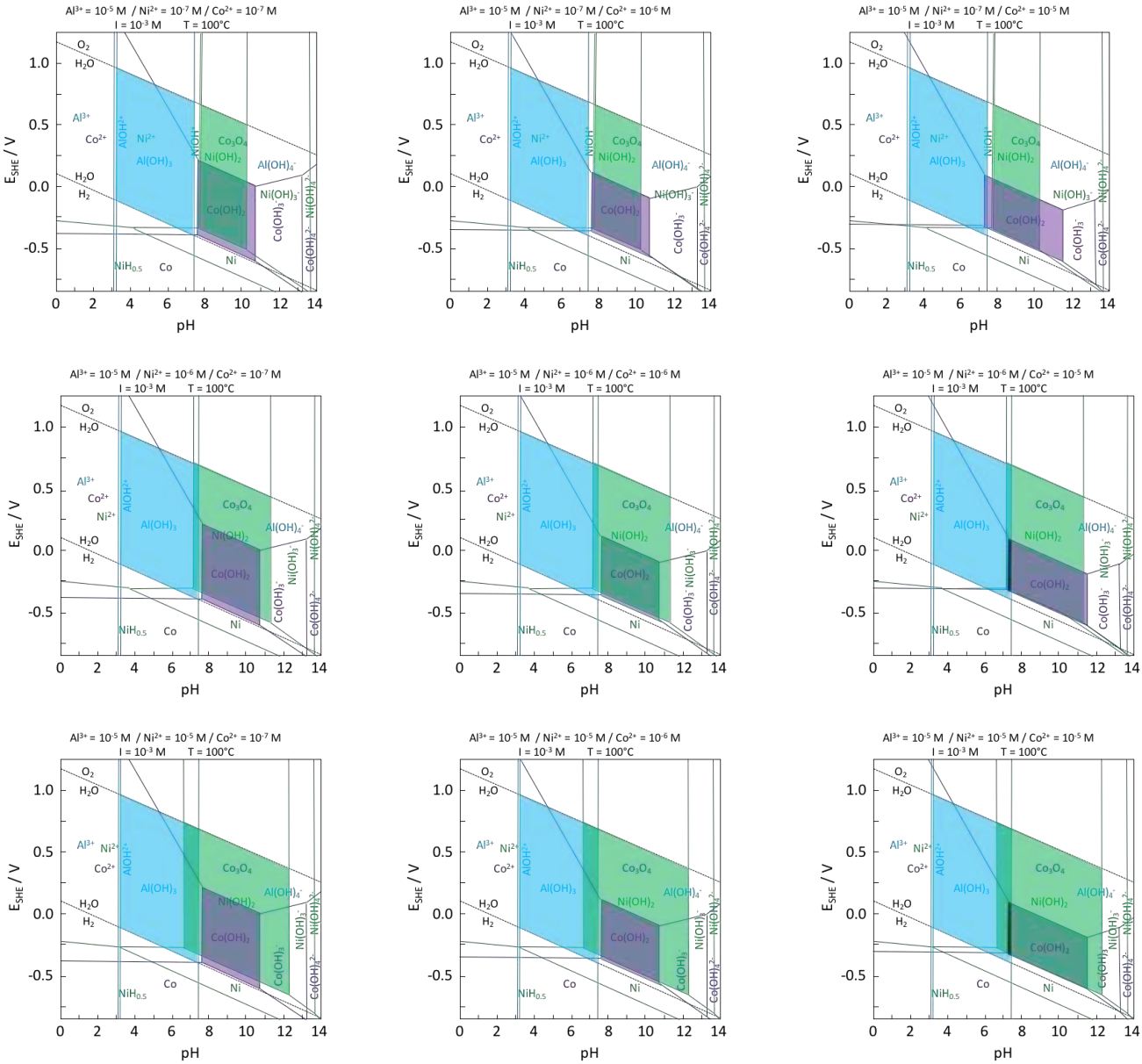


Figure 37 : Superposition des diagrammes de Pourbaix (P_{atm}, 100°C) illustrant les zones de recouvrement éventuel des domaines de stabilité de $Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ (feuillets élémentaires des interstratifiés asbolane/lithiophorite du site de Goro) pour différentes concentrations en ions Ni^{2+} et Co^{2+} en solution ([Al^{3+}] = 10^{-5} mol/L). Pour des raisons de clarté, le diagramme de Pourbaix de MnO_2 n'est pas représenté.

Ces résultats suggèrent, qu'en dépit d'une précipitation possible à 100°C dans une gamme très restreinte de pH, les conditions de température ambiante semblent plus favorables à la précipitation des interstratifiés asbolane/lithiophorite. Ceci est en accord avec l'hypothèse émise au Chapitre V – Paragraphe B quant à la mise en place des phyllomanganates à faciès colloforme du site de Goro plus tardivement (et donc dans un contexte d'ophiolite plus froide) que ceux du massif du Koniambo.

Quelle que soit la température considérée, il est intéressant de noter que les concentrations élevées en ions Al^{3+} et Co^{2+} en solution nécessaires à l'interstratification de feuillets de type *lithiophorite* avec des feuillets de type *asbolane* est en accord avec les teneurs en cobalt significativement plus élevées que celles en nickel mesurées dans les oxydes de manganèse à faciès colloforme du site de Goro, comparativement à ceux du massif du Koniambo (Fig. 37).

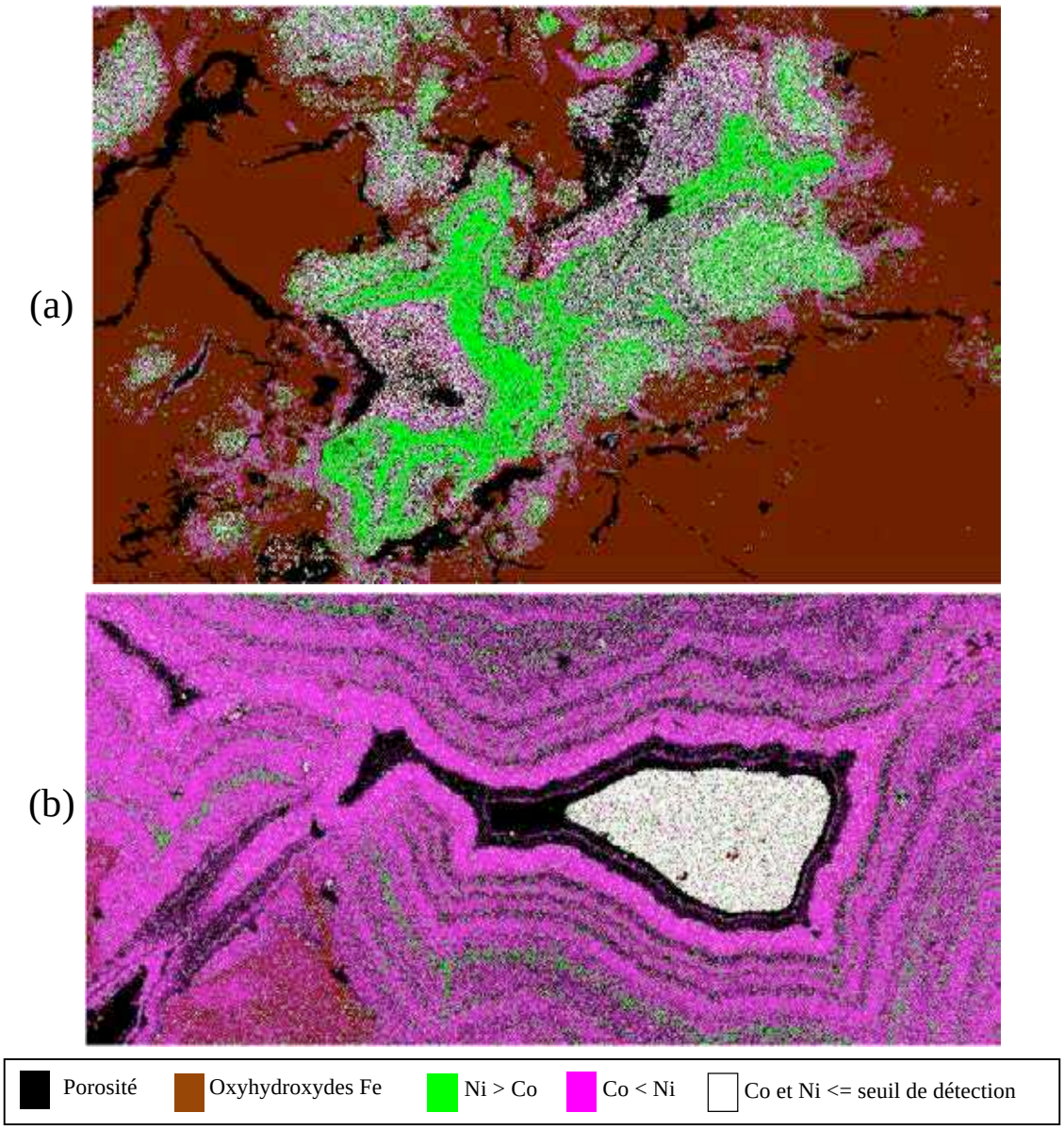


Figure 38 : Cartographies chimiques élémentaires (microsonde électronique) pour Ni et Co dans les phyllosilicates à faciès colloforme des latérites de transition des sites de (a) Koniambo et (b) Goro.

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette deuxième partie du projet Analyse fine de minerais latéritiques : Approches *pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique*, confirme le fait que les minerais cobaltifères concentrés dans les latérites de transition sont essentiellement portés par les oxydes de manganèse qui remplissent le réseau de fractures de ces latérites. Certains de ces oxydes de manganèse présentent un faciès colloforme (ou botryoïdal), alors que d'autres présentent un faciès cryprocristallin. Dans les latérites de transition du massif du Koniambo, les oxydes de manganèse à faciès colloforme sont composés de phyllomanganates de type vernadite, birnessite (*sensu stricto*) potassique et potasso-sodique et d'interstratifiés Ni-asbolane/birnessite. Bien que les interstratifiés Ni-asbolane/birnessite aient déjà été répertoriés dans le cadre de travaux antérieurs (Llorca & Monchoux, 1991), c'est la première fois qu'une telle série est décrite en Nouvelle-Calédonie. Dans les latérites de transition du site de Goro, ces oxydes de manganèse à faciès colloforme sont constitués de phyllomanganates de type Co-lithiophorite, d'interstratifiés Co-lithiophorite/Co-asbolane et Co-lithiophorite/Ni-asbolane/birnessite qui n'avaient pas été décrits jusqu'à présent. Du point de vue de leur chimie, les oxydes de manganèse à faciès colloforme du massif du Koniambo sont plus riches en nickel qu'en cobalt, alors que ceux du site de Goro présentent des teneurs élevées en cobalt et faibles en nickel.

Les caractéristiques minéralogiques de la séquence asbolane-birnessite-vernadite identifiée au sein des phyllomanganates à faciès colloforme du massif du Koniambo suggèrent une diminution progressive de la température des fluides à partir desquels ces oxydes de manganèse ont cristallisé. Bien que ces valeurs nécessitent des investigations plus approfondies, des températures de précipitation s'échelonnant entre 100-150°C pour les premiers phyllomanganates à faciès colloforme de cette série, et la température ambiante pour les derniers, peuvent être avancées. L'évolution théorique du domaine Eh/pH de stabilité des interstratifiés asbolane/lithiophorite entre 25°C et 100°C suggère, quant à elle, que les phyllomanganates du site de Goro se seraient mis en place à des températures plus proches de 25°C. Par ailleurs, les résultats de cette approche thermodynamique simplifiée suggèrent également que les oxydes de manganèse de la série asbolane-birnessite-vernadite du massif du Koniambo auraient précipité dans des conditions plus basiques que ceux de la série lithiophoritique du site de Goro. Les conditions acido-basiques évoluant vers des pH acides lorsque le degré de maturation des profils d'altération augmente, cette dernière observation suggère que la série asbolane-birnessite-vernadite du massif du Koniambo aurait précipité plus précocement que la série lithiophoritique du site de Goro. Ces observations sont en accord avec l'évolution géomorphologique post-obduction plus précoce proposée pour les klippes de la côte Ouest (auxquels est rattaché le massif du Koniambo) par rapport au Massif du Sud (auquel est rattaché le site de Goro).

Ces résultats permettent de questionner l'origine exclusivement supergène des fluides à partir desquels les phyllomanganates les mieux cristallisés des minerais manganésifères nickélo-cobaltifères auraient précipités. Par analogie avec les conclusions issues de la première partie du projet *Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique* sur les minerais silicatés nickélifères (i.e. garniérites) (Fritsch et al., 2014 ; 2016), ils suggèrent un modèle selon lequel des injections/circulations de fluides, conditionnées par les grands évènements tectoniques qui ont animé la Nouvelle-Calédonie au cours de son histoire géologique post-obduction, auraient alimenté la croissance des phyllomanganates à faciès colloforme dans le réseau de fractures des latérites de transition au sein des massifs latéritiques développés sur péridotites en Nouvelle-Calédonie. Selon ce modèle, plusieurs injections/circulations auraient ainsi alimenté le système, avec un gradient de température depuis des fluides initiaux relativement chauds (< 150°C) lors des premières injections/circulations vers des fluides froids (25°C) lors des dernières injections/circulations. Au cours de ces injections/circulations, en fonction des terrains traversés, les fluides constitués de

manganèse et de nickel se seraient préférentiellement enrichis en potassium et en cobalt pour précipiter la série asbolane-birnessite-vernadite sur le site du Koniambo, et en aluminium et en cobalt pour précipiter la série lithiophoritique sur le site de Goro.

La présence d'oxydes de manganèse à faciès cryptocristallin en périphérie des oxydes de manganèse à faciès colloforme est interprétée comme la signature d'une altération de ces derniers, ce qui suggère une certaine instabilité des phyllomanganates à faciès colloforme dans les conditions supergènes de maturation des profils d'altération. La disparition progressive de ces phyllomanganates à faciès cryptocristallin dans la matrice englobante à oxyhydroxydes de fer suggère que l'ensemble des oxydes de manganèse qui remplissent le réseau de fracture des latérites de transition auraient contribué à alimenter les latérites en nickel et cobalt du fait de leur altération en condition supergène. Au cours de ce processus, une première phase de concentration du nickel et du cobalt aurait eu lieu dans les oxyhydroxydes de fer (principalement de la goethite) en périphérie des structures colloformes s'altérant, puis ces éléments auraient été progressivement évacués de ces oxyhydroxydes de fer à la faveur des cycles successifs de dissolution-recristallisation de ces phases lors de la maturation des profils d'altération.

Bien qu'il ait permis de progresser très significativement dans la description fine des phases minérales constitutives des minerais silicatés nickélifères (garniérites) et manganésifères nickélo-cobaltifères des profils d'altération sur péridotites en Nouvelle-Calédonie, le projet *Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique* n'a abordé que le premier niveau de complexité des associations intimes entre ces minéralisations de phyllosilicates et de phyllomanganates porteuses de nickel et de cobalt au sein du réseau de fractures des latérites de transition. De plus, en dépit d'un travail assez approfondi sur les niveaux saprolitiques dans le cadre de la première partie projet *Analyse fine de minerais latéritiques : Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique* consacrée aux minerais nickélifères, ces niveaux n'ont pas du tout été abordés dans le cadre de la seconde partie du projet consacrée aux minerais Ni/Co manganésifères. Des données minéralogiques, cristallochimiques et isotopiques fines sur les espèces minérales qui constituent ces minerais Ni/Co manganésifères dans ces deux contextes (association intime avec les garniérites et niveau saprolitique) apporteraient pourtant des connaissances particulièrement utiles pour confirmer le modèle de mise en place proposé et amélioreraient davantage la compréhension de la genèse de ces minéralisations au cours de l'histoire géologique de la Nouvelle-Calédonie.

V. BIBLIOGRAPHIE

- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., C., N.M., 1997. Handbook of Mineralogy. Mineralogical Society of America, Tucson Arizona, USA.
- Audet, M., 2008. Le massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie Formation et obduction d'un complexe ophiolitique du type SSZ. Enrichissement en nickel, cobalt et scandium dans les profils résiduels, Ecole Doctorale Pluridisciplinaire numérique Milieux Insulaires Ultra-Marins. Nouvelle-Calédonie, Nouméa, p. 355.
- Bargar, J.R., Fuller, C.C., Marcus, M.A., Brearley, A.J., Perez De la Rosa, M., Webb, S.M., Caldwell, W.A., 2009. Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 889-910.
- Baturin, G.N., Dobretsova, I.G., Dubinchuk, V.T., 2014a. Hydrothermal manganese mineralization in the Peterbourgskoye ore field (North Atlantic). Oceanology 54, 222-230.
- Baturin, G.N., Dubinchuk, V.T., 2011. Mineralogy and chemistry of ferromanganese crusts from the Atlantic Ocean. Geochemistry International 49, 578-593.
- Baturin, G.N., Dubinchuk, V.T., Ivanov, G.I., Siraev, A.I., 2014b. A Specific Type of Fe-Mn Mineralization on the Arctic Seafloor. Doklady Earth Sciences 458, 1191-1196.
- Baturin, G.N., Dubinchuk, V.T., Rashidov, V.A., 2012. Ferromanganese crusts from the Sea of Okhotsk. Oceanology 52, 88-100.
- Bogdanova, O.Y., Gorshkov, A.I., Novikov, G.V., Bogdanov, Y.A., 2008. Mineralogy of morphogenetic types of ferromanganese deposits in the world ocean. Geol. Ore Depos. 50, 462-469.
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M., 1998. Nickel laterites: classification and features. AGSO J. Aust. Geol. Geophys. 17, 81-88.
- Bricker, O., 1965. Some stability relations in the system Mn-O2-H2O at 25º and one atmosphere total pressure. American Mineralogist 50, 1296-1354.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, London.
- Burns, R.G., Burns, V.M., Stockman, H.W., 1985. The todorokite-buserite problem: further considerations. American Mineralogist 70, 205-208.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Bandy, W.L., Schaaf, P., Linares, C., Camprubí, A., Tauler, E., Mortera-Gutiérrez, C., 2008. Mineralogical and geochemical constraints on the origin of ferromanganese crusts from the Rivera Plate (western margin of Mexico). Marine Geology 251, 47-59.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., 1980. Vernadite is random stacked birnessite - a discussion of the paper by Chukhrov, F. V. et al - contribution to the mineralogy of authigenic manganese phases from marine manganese deposits. Mineralium Deposita 15, 255-257.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., Shterenberg, L.E., Sivtsov, A.V., Sakharov, B.A., 1983. Mixed-layer minerals - asbolan-buserite and asbolans in the oceanic iron-manganese concretions. Izvestiya Akademii Nauk Sssr Seriya Geologicheskaya, 91-&.

- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., Sivtsov, A.V., Dikov, Y.P., 1982. A new structural variety of asbolan. Izvestiya Akademii Nauk Sssr Seriya Geologicheskaya, 69-77.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Vitrovskaya, I.V., Drits, V.A., Sivtsov, A.V., Dikov, Y.P., 1980a. Crystallochemical nature of Ni asbolan. Izvestiya Akademii Nauk Sssr Seriya Geologicheskaya 9, 108-120.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Vitrovskaya, I.V., Drits, V.A., Sivtsov, A.V., Rudnitskaya, Y.S., 1980b. Crystallochemical nature of Co-Ni asbolan. Izvestiya Akademii Nauk Sssr Seriya Geologicheskaya 6, 73-81.
- Chukhrov, F.V., Sakharov, B.A., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., Dikov, Y.P., 1985. Crystal structure of birnessite from the Pacific ocean. International Geology Review 27, 1082-1088.
- Cluzel, D., Aitchison, J.C., Picard, C., 2001. Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. Tectonophysics 340, 23-59.
- Craig R., J., Vaughan J., D., 1994. Ore Miscroscopy and one Petrography. John Wiley & Sons, inc., New York.
- Dalvi, A.D., Bacon, W.G., Osborne, R.C., 2004. The past and the future of nickel laterites, PDAC 2004 International Convention. Trade Show & Investors Exchange, Canada, pp. 1 – 27.
- De Villers, J.E., 1983. The manganese deposits of Griqualand West, South Africa : some mineralogic aspects. Economic Geology 78, 1108–1118.
- Dekov, V., Boycheva, T., Halenius, U., Billstrom, K., Kamenov, G.D., Shanks, W.C., Stummeyer, J., 2011. Mineralogical and geochemical evidence for hydrothermal activity at the west wall of 12 degrees 50 ‘ N core complex (Mid-Atlantic ridge): A new ultramafic-hosted seafloor hydrothermal deposit? Marine Geology 288, 90-102.
- Dowding, C.E., Fey, M.V., 2007. Morphological, chemical and mineralogical properties of some manganese-rich oxisols derived from dolomite in Mpumalanga province, South Africa. Geoderma 141, 23-33.
- Drits, V.A., Lanson, B., Bougerol-Chaillout, C., Gorshkov, A.I., Manceau, A., 2002. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 2. Results from electron diffraction. Am. Mineral. 87, 1646-1661.
- Drits, V.A., Lanson, B., Gorshkov, A.I., Manceau, A., 1998. Substructure and superstructure of four-layer Ca-exchanged birnessite. Am. Mineral. 83, 97-118.
- Drits, V.A., Silvester, E., Gorshkov, A.I., Manceau, A., 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite; I, Results from X-ray diffraction and selected area electron diffraction. Am. Mineral 82, 946-961.
- Dubinin, A., Uspenskaya, T., Gavrilenko, G., Rashidov, V., 2008. Geochemistry and genesis of Fe-Mn mineralization in island arcs in the west Pacific Ocean. Geochemistry International 46, 1206-1227.
- Dublet, G., Juillot, F., Brest, J., Noel, V., Ploquin, F., Fritsch, E., Proux, O., Olivi, L. and Morin, G., soumis. Vertical evolution of Co and Mn speciation along a lateritic regolith developed upon peridotites (New Caledonia). Geochimica Cosmochimica Acta.
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., Brown, G.E., Jr., 2015. Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. Geochimica et Cosmochimica Acta 160, 1-15.
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., Ona-Nguema, G., Brown, G.E., Jr., 2012. Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-

ray absorption spectroscopy investigation. Geochimica et Cosmochimica Acta 95, 119-133.

- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Noel, V., Brest, J., Brown, G.E., Jr., 2014. XAS evidence for Ni sequestration by siderite in a lateritic Ni-deposit from New Caledonia. American Mineralogist 99, 225-234.
- Dublet, G., 2013. Cristallochimie et dynamique des éléments traces métalliques (Ni, Mn, Co) dans les massifs ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie, IMPMC. UPMC, Paris, p. 332.
- Dzemua, G.L., Gleeson, S.A., Schofield, P.F., 2013. Mineralogical characterization of the Nkamouna Co-Mn laterite ore, southeast Cameroon. Mineralium Deposita 48, 155-171.
- Elias, M., 2001. Global laterite resources. Aust. J. Mining 16, 64-65.
- Fandeur, D., Juillot, F., Fritsch, E., Olivi, L., Cognigni, A., Morin, G., Ambrosi, J.P., 2007. The role of Mn oxides on the geochemical cycle of chromium: A field study in New Caledonia. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, A267-A267.
- Fandeur, D., Juillot, F., Fritsch, E., Olivi, L., Morin, G., Brown, G.E., Jr., Webb, S., Ambrosi, J.P., 2008. Cr behavior after oxidation by Mn-oxides along a weathering profile in New Caledonia. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, A254-A254.
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Olivi, L., Cognigni, A., Ambrosi, J.-P., Guyot, F., Fritsch, E., 2009a. Synchrotron-based speciation of chromium in an Oxisol from New Caledonia: Importance of secondary Fe-oxyhydroxides. American Mineralogist 94, 710-719.
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Olivi, L., Cognigni, A., Webb, S.M., Ambrosi, J.-P., Fritsch, E., Guyot, F., Brown, G.E., Jr., 2009b. XANES Evidence for Oxidation of Cr(III)) to Cr(VI) by Mn-Oxides in a Lateritic Regolith Developed on Serpentinized Ultramafic Rocks of New Caledonia. Environmental Science & Technology 43, 7384-7390.
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Webb, S., Olivi, L., Hazemann, J.L., Brown, G.E., Fritsch, E., 2009c. XANES investigation of the redox behavior of Cr in a tropical context. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, A352-A352.
- Fandeur, D., Juillot, F., Fritsch, E., Morin, G., Ambrosi, J.P. and Brown, Jr. G.E., 2010. Crystal-chemistry of Ni and Cr within phyllosilicates and Fe/Mn oxyhydroxydes along a lateritic regolith in New Caledonia. *20ème International Mineralogical Association Meeting* – IMA, Budapest, Hongrie, 21-27 Août 2010.
- Figueira, B.A.M., Angelica, R.S., da Costa, M.L., Poellmann, H., Schenzel, K., 2013. Conversion of different Brazilian manganese ores and residues into birnessite-like phyllomanganate. Applied Clay Science 86, 54-58.
- Filimonova, L.G., Sivtsov, A.V., Trubkin, N.V., 2010. Manganese oxides and associated minerals as constituents of dispersed mineralization of metasomatic rocks in the Dukat ore field. Geol. Ore Depos. 52, 322-333.
- Fillie, S., 2014. Chemical Mineralogy of Supergene Ores in Banded Iron Formations from Northern and South-Central Nigeria, in: centre, B.R. (Ed.), 3rd World Conference on Applied Sciences, Engineering & Technology, Kathmandu, Nepal, pp. 329-339.
- Fleischer, M., Faust, G.T., 1963. Studies on manganese oxide minerals. VII, Lithiophorite. Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen 43, 197-216.
- Fransolet, A.-M., 1979. Occurrences de lithiophorite, nsutite et cryptomélane dans le massif de Stavelot, Belgique. Annales de la Société géologique de Belgique 102, 303 - 312.

- Freyssinet, P., Butt, C.R.M.M., R.C., Piantone, P., 2005. Ore-forming processes related to lateritic weathering. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 681-722.
- Friedrich, G., Wilcke, J., Marker, A., Hock, M., Oh, S., 1984. Untersuchungen natürlicher chromitanreicherungen in lateritischen Böden und ultramafischen Ausgangsgesteinen (schwerpunkt Philipinen).
- Fristch, E., Fandeur, D., Morin, G., Fialin, M., Couffignal, F., Juillot, F., 2009. Hydrothermal vs. meteoric redistribution of elements upon tropical weathering of ultramafic rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, A398-A398.
- Fritsch, E., Juillot, F., Dublet, G., Fandeur, D., Fonteneau, L., Martin, E., Auzente, A.L., Morin, G., Robert, J.L., Galoisy, L., Calas, G., Grauby, O., Boulvais, P., Cathelineau, M., 2014. Analyse fine de minerais latéritiques (Approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique). in: CNRT (Ed.), Nouméa, p. 131.
- Fritsch, E., Juillot, F., Dublet, G., Fonteneau, L., Fandeur, D., Martin, E., Caner, L., Auzende, A.L., Grauby, O., Beaufort, D., 2016. An alternative model for the formation of hydrous Mg/Ni silicate ore (deweylite/garnierite) in Ni-laterite deposits from New-Caledonia: I.Texture and mineralogy of a sequence of mineral assemblages in silicate infillings of reactivated serpentinized faults. Eur. J. Mineral., 28, 295-311.
- Gaillot, A.-C., Drits, V.A., Manceau, A., Lanson, B., 2007. Structure of the synthetic K-rich phyllomanganate birnessite obtained by high-temperature decomposition of KMnO4 - Substructures of K-rich birnessite from 1000 degrees C experiment. Microporous and Mesoporous Materials 98, 267-282.
- Gaillot, A.C., Lanson, B., Drits, V.A., 2005. Structure of birnessite obtained from decomposition of permanganate under soft hydrothermal conditions. 1. Chemical and structural evolution as a function of temperature. Chemistry of Materials 17, 2959-2975.
- Gaillot, A.C., Drits, V.A., Plancon, A., Lanson, B., 2004. Structure of synthetic K-rich birnessites obtained by high-temperature decomposition of KMnO4. 2. Phase and structural heterogeneities. Chemistry of Materials 16, 1890-1905.
- Garvie, L.A.J., Craven, A.J., 1994. Electron-beam-induced reduction of Mn4+ in manganese oxides as revealed by parallel EELS. Ultramicroscopy 54, 83-92.
- Gaudin, A., Petit, S., Rose, J., Martin, F., Decarreau, A., Noack, Y., Borschneck, D., 2004. The accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). II. Spectroscopic (IR and EXAFS) approaches. Clay Min. 39, 453-467.
- Giovanoli, R., 1969. A simplified scheme for polymorphism in the manganese dioxides. Chimia 23, 470-472.
- Giovanoli, R., 1980. Vernadite is random-stacked birnessite. Mineralia Deposita 15.
- Glasby, G.P., 1991. Mineralogy, geochemistry, and origin of Pacific red clays: A review. New Zealand Journal of Geology and Geophysics 34, 167-176.
- Glasby, G.P., Cherkashov, G.A., Gavrilenko, G.M., Rashidov, V.A., Slovtsov, I.B., 2006. Submarine hydrothermal activity and mineralization on the Kurile and western Aleutian island arcs, N.W. Pacific. Marine Geology 231, 163-180.
- Gleeson, S.A., Herrington, R.J., Durango, J., Velasquez, C.A., Koll, G., 2004. The mineralogy and geochemistry of the Cerro Matoso SA Ni laterite deposit, Montelibano, Colombia. Economic Geology 99, 1197-1213.
- Gorshkov, A.I., Bogdanov, Y.A., V., S.A., V., M.A., 1996. A new Mg-Al-Ni asbolane. Doklady Akademii Nauk SSSR Earth Science Sections 345, 230-234.

- Grangeon, S., Lanson, B., Lanson, M., Manceau, A., 2008. Crystal structure of Ni-sorbed synthetic vernadite: a powder X-ray diffraction study. Mineralogical Magazine 72, 1279-1291.
- Grangeon, S., Manceau, A., Guilhermet, J., Gaillot, A.-C., Lanson, M., Lanson, B., 2012. Zn sorption modifies dynamically the layer and interlayer structure of vernadite. Geochimica et Cosmochimica Acta 85, 302-313.
- Guillon, J.H., 1975. Les massifs péridotitiques de Nouvelles-Calédonie. O.R.S.T.O.M., Paris.
- He, J., Zhang, L., Jin, S., Zhu, Y., Liu, F., 2008. Bacterial communities inside and surrounding soil iron-manganese nodules. Geomicrobiol. J. 25, 14-24.
- Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C., 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous-electrolytes at high-pressures and
- temperatures .4. calculation of activity-coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600-degrees-C and 5 Kb. American Journal of Science 281, 1249-1516.
- Hem, S., 2006. Solid solutions in the Fe-Co-Ni-As-S system. Chemical Geology 225, 291-303.
- Hochella, J.M.F., Kasama, T., Putnis, A., Putnis, C.V., Moore, J.N., 2005. Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides: ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex. Am. Mineral. 90, 718-724.
- Jiang, X.J., Lin, X.H., Yao, D., Zhai, S.K., Guo, W.D., 2007. Geochemistry of lithium in marine ferromanganese oxide deposits. Deep-Sea Res. Part I-Oceanogr. Res. Pap. 54, 85-98.
- Juillot, F., Ambrosi, J.P., Dupouy, C., Fernandez, J.M., Gunkel-Grillon, Houlbreque, F., Laporte-Magoni, C., Metayer, C., Meyer, M., P., Moreton, B., Morin, G., Ona-Nguema, G., Radakovitch, O., Selmaoui-Folcher, N., Viollier, E., 2017. Dynamique des métaux de la mine au lagon - DYNAMINE. Rapport première année (2016). in: CNRT (Ed.), Nouméa, p. 33.
- Juillot, F., Fritsch, E., Auzende, A.L., Dublet, G., Robert, J.L., Caner, L., Beaufort, D. and Grauby, O., 2014. Detailed study of 7Å and 10Å phyllosilicates in garnierites from New Caledonia : Toward a better understanding of the formation of lateritic Ni hydrous silicate ores. *24ème Réunion des Sciences de la Terre - RST 24*, Pau, 27-31 Octobre 2014.
- Juillot, F., Dublet, G., Lequerré, G., Adra, A., Fonteneau, L., Fandeur, D., Morin, G., Fritsch, E. and Robert, J.L., 2011. Approche cristallochimique et spectroscopique de l'origine hydrothermale ou supergène des garniérites de Nouvelle-Calédonie. *9ème Colloque Annuel du Groupe Français des Argiles,* Paris, France, 10-12 Mai 2011.
- Juillot, F., Fandeur, D., Fritsch, E., Morin, G., Ambrosi, J.P., Olivi, L., Cognigni, A., Hazemann, J.L., Proux, O., Webb, S. and Brown, Jr. G.E., 2010. Behavior of major and trace elements upon weathering of peridotites in New Caledonia: A possible site on ultramafic rocks for the Critical Zone Exploration Network (CZEN) ?. *European Geosciences Union - EGU*, Vienne, Autriche 2-7 Mai, 2010.
- Juillot, F., Fandeur, D., Fritsch, E., Morin, G., Olivi, L., Webb, S., Hazemann, J.L. Ambrosi, J.P. and Brown, Jr. G.E., 2009. Synchrotron-based redox behavior of chromium during weathering of ultramafic rocks in New-Caledonia. *European Geosciences Union - EGU*, Vienne, Autriche 19-24 Avril, 2009.
- Juillot, F., Fritsch, E., Dublet, G., Fandeur, D., Morin, G., in preparation. Mineralogical and physical trends and geochemical behavior of major and trace elements

associated with the differentiation of a freely-drained lateritic regolith in ultramafic rocks. In prep. for Geoderma.

- Jurgensen, A., Widmeyer, J.R., Gordon, R.A., Bendell-Young, L.I., Moore, M.M., Crozier, E.D., 2004. The structure of the manganese oxide on the sheath of the bacterium *Leptothrix discophora*: an XAFS study. Am. Mineral. 89, 1110-1118.
- Klemm, D.D., 2000. The formation of Palæoproterozoic banded iron formations and their associated Fe and Mn deposits, with reference to the Griqualand West deposits, South Africa. Journal of African Earth Sciences 30, 1-24.
- Kwon, K.D., Refson, K., Sposito, G., 2010. Surface complexation of Pb(II) by hexagonal birnessite nanoparticles. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 6731-6740.
- Labrador, M., Proenza, J.A., Gali, S., Melgarejo, J.C., Tauler, E., Rojas-Puron, A.L., Munoz-Gomez, N., Blanco-Moreno, J.A., 2007. Supergene Co-Ni-Mn mineralization in Ni-laterite deposits from northeast Cuba.
- Lanson, B., A., D.V., Gaillot, A.C., Silvester, E., Plancon, A., Manceau, A., 2002a. Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 1. Results from X-ray diffraction. Am. Mineral. 87, 1631-1645.
- Lanson, B., Drits, V.A., Feng, Q., Manceau, A., 2002b. Structure of synthetic Na-birnessite: evidence for a triclinic one-layer unit cell. Am. Mineral. 87, 1662-1671.
- Lanson, B., Drits, V.A., Silvester, E., Manceau, A., 2000. Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH. American Mineralogist 85, 826-838.
- Lanson, B., Marcus, M.A., Fakra, S., Panfili, F., Geoffroy, N., Manceau, A., 2008. Formation of Zn–Ca phyllomanganate nanoparticles in grass roots. Geochim. Cosmochim. Acta 72, 2478-2490.
- Li, X., Pan, G., Qin, Y., Hu, T., Wu, Z., Xie, Y., 2004. EXAFS studies on adsorption-desorption reversibility at manganese oxide-water interfaces. II. Reversible adsorption of zinc on delta-MnO_2. J. Coll. Interf. Sci. 271, 35-40.
- Llorca, S., 1986. New data about Heterogenites (New Caledonia). Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II 303, 1797-&.
- Llorca, S., 1987. New data about composition and structure of Lithiophorites, according to New Caledonia samples. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II 304, 15-18.
- Llorca, S., 1988. New data on the composition and structure of asbolans (New Caledonia). Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II 307, 155-161.
- Llorca, S., Monchoux, P., 1991. Supergene cobalt minerals from New-Caledonia. Can. Mineral. 29, 149-161.
- Llorca, S., 1993. Mettalogeny of supergene cobalt mineralization, New-Caledonia. Australian Journal of Earth Sciences 40, 377-385.
- Manceau, A., Lanson, M., Geoffroy, N., 2007. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 95-128.
- Manceau, A., Tommaseo, C., Rihs, S., Geoffroy, N., Chateigner, D., Schlegel, M., Tisserand, D., Marcus, M.A., Tamura, N., Chen, Z.-S., 2005. Natural speciation of Mn, Ni, and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 4007-4034.

- Manceau, A., Lanson, B., A., D.V., 2002. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 2639-2663.
- Manceau, A., Drits, V.A., Silvester, E., Bartoli, C., Lanson, B., 1997. Structural mechanism of Co2+ oxidation by the phyllomanganate buserite. American Mineralogist 82, 1150-1175.
- Manceau, A. and Charlet, L., 1992. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide/water interface. I Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. J. Coll. Interf. Sci 148, 443-458.
- Manceau, A., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., 1992a. Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in Manganese hydrous oxides. 1. information from xanes spetroscopy American Mineralogist 77, 1133-1143.
- Manceau, A., Gorshkov, A.I., Drits, V.A., 1992b. Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in Manganese hydrous oxides. 2. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-Ray diffraction. American Mineralogist 77, 1144-1157.
- Manceau, A., Buseck, P.R., Miser, D., Rask, J., Nahon, D., 1990. Characterization of Cu in lithiophorite from a banded Mn ore. American Mineralogist 75, 490-494.
- Manceau, A., Llorca, S., Calas, G., 1987. Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolan from New Caledonia. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 105-113.
- Manceau, A., Llorca, S., Calas, G., 1986. Oxides Strucurales Chemistry of Mn,Co and Ni in some natural Manganese Oxides. Journal De Physique 47, 179-183.
- Marker, A., Friedrich, G., Carvalho, A., Melfi, A., 1991. Control of the distribution of Mn, Co, Zn, Zr, Ti, and REEs during the evolution of lateritic covers above ultramafic complexes. Journal of Geochemical Exploration 40, 361-383.
- Marsh, E.E., Anderson, E.D., 2011. Ni-Co laterite deposits, in: Report, U.S.G.S.O.-F. (Ed.). U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, p. 9.
- Nambu, M. and Okada, K. 1963. Lithiophorite from the Miyazaki Mine, Miyagi Prefecture. The Journal of the Japanese Association of Mineralogists 49, 171-181.
- McMurdie, H.F., 1944. Microscopic and diffraction studies on dry cells and their raw materials. Transactions of the Electrochemical Society 86, 313-326.
- Meunier, A., 2005. Clays. Springer, Berlin.
- Mikhailik, P.E., Mikhailik, E.V., Zarubina, N.V., Barinov, N.N., S'Edin, V.T., Lelikov, E.P., 2014. Composition and distribution of REE in ferromanganese crusts of the Belyaevsky and Medvedev seamounts in the Sea of Japan. Russ. J. Pac. Geol. 8, 315-329.
- Mikheev, V.I., 1957. X-ray Determination of Minerals [in Russian]. Gosgeoltekhizdat.
- Mills, R.A., Wells, D.M., Roberts, S., 2001. Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field. Chemical Geology 176, 283-293.
- Mishra, P.P., Mohapatra, B.K., P.P., S., 2009. Enrichment of Cobalt Values by Dry Magnetic Separation from Low-Grade Manganese Ores of Bonai-Keonjhar Belt, Orissa. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering 8, 317-327.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C.J., 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford.
- Nahon, D.B., Herbillon, A.J., Beauvais, A., 1989. The Epigenetic Replacement of Kaolinite by Lithiophorite in a Manganese Lateritic Profile, Brazil. Geoderma 44, 247-259.

- Nicholson, K., 1992. Contrasting mineralogical-geochemical signature of manganese oxides - Guides to mettalogenesis. Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol. 87, 1253-1264.
- Ostwald, J., 1984. Two Varieties of Lithiophorite in Some Australian Deposits. Mineralogical Magazine 48, 383-388.
- Palache, C., Berman, H., Frondel, C., 1944. The system of mineralogy. John Wiley & Sons, New York.
- Parc, S., Nahon, D., Tardy, Y., Vieillard, P., 1989. Estimated solubility products and fields of stability for cryptomelane, nsutite,birnessite, and lithiophorite based on natural lateritic weathering sequences. American Mineralogist 74, 466-475.
- Paris, J.P., 1981. Géologie de la Nouvelle-Calédonie: Un éssai de synthèse, in: BRGM (Ed.), Mémoire BRGM, Orléans, p. 278.
- Peacock, C.L., 2009. Physiochemical controls on the crystal-chemistry of Ni in birnessite: Genetic implications for ferromanganese precipitates. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 3568-3578.
- Peacock, C.L., Sherman, D.M., 2007a. Crystalchemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules. American Mineralogist 92, 1087-1092.
- Peacock, C.L., Sherman, D.M., 2007b. Sorption of Ni by birnessite: Equilibrium controls on Ni in seawater. Chemical Geology 238, 94-106.
- Peña, J., Kwon, K.D., Refson, K., Bargar, J.R., Sposito, G., 2010. Mechanisms of nickel sorption by a bacteriogenic birnessite. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 3076-3089.
- Post, J.E., 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 96, 3447-3454.
- Post, J.E., Appleman, D.E., 1994. Crystal-structure refinement of lithiophorite. American Mineralogist 79, 370-374.
- Pret, D., Sammartino, S., Beaufort, D., Meunier, A., Fialin, M., Michot, L.J., 2010. A new method for quantitative petrography based on image processing of chemical element maps: Part I. Mineral mapping applied to compacted bentonites. American Mineralogist 95, 1379-1388.
- Puigdomenech, I., 2004. Hydra/Medusa chemical equilibrium database and plotting software. KTH Royal Institute of Technology.
- Puigdomenech, I., Colas, E., grive, M., Campos, I. and Cobos, D.G., 2014. A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionucleide solubility. MRS Online Proceedings Library Archive.
- Ramdohr, P., 1969. The Ore Minerals and their Intergrowths. Pergamon press, Oxford.
- Rao, D., Nayak, B., Acharya, B., 2010. Cobalt-rich lithiophorite from the Precambrian Eastern Ghats manganese ore deposit of Nishikhal, south Orissa, India. Mineralogia 41, 11-21.
- Roque-Rosell, J., Mosselmans, J.F.W., Proenza, J.A., Labrador, M., Gali, S., Atkinson, K.D., Quinn, P.D., 2010. Sorption of Ni by “lithiophorite-asbolan” intermediates in Moa Bay lateritic deposits, eastern Cuba. Chemical Geology 275, 9-18.
- Ruffet, G., Innocent, C., Michard, A., Feraud, G., Beauvais, A., Nahon, D., Hamelin, B., 1996. A geochronological Ar-40/Ar-39 and Rb-87/Sr-87 study of K-Mn oxides from the weathering sequence of Azul, Brazil. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 2219-2232.

- Sevin, B., ricordel-Prognon, C., Quesnel, F., Cluzel, D., Lesimple, S. and Morizot, P. 2012. First palaeomagnetic dating of ferricrete in New Caledonia: new insight on the morphogenesis and palaeoweathering of ''Grande Terre''. Terra Nova, 24, 77-85.
- Shannon, R.D., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides. Acta Crystallographica Section A 32, 751-767.
- Sherman, D.M., Peacock, C.L., 2010. Surface complexation of Cu on birnessite (delta-MnO_2): controls on Cu in the deep ocean. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 6721-6730.
- Silvester, E., Charlet, L., Manceau, A., 1995. The mechanism of chromium(III) oxidation by Na-buserite. J. Phys. Chem. 99, 16662-16772.
- Silvester, E., Manceau, A., A., D.V., 1997. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. Am. Mineral. 82, 962-978.
- Simanova, A.A., Kwon, K.D., Bone, S.E., Bargar, J.R., Refson, K., Sposito, G., Peña, J., 2015. Probing the sorption reactivity of the edge surfaces in birnessite nanoparticles using nickel(II). Geochimica et Cosmochimica Acta.
- Stouff, P., Boulegue, J., 1989. Geochemistry and crystallochemistry of oceanic hydrothermal manganese oxyhydroxides showind Mn-Cu association. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 833-843.
- Vanney, J.R., Rio, M., Roux, M., Guérin, H., Team, C., 1992. Submarine geomorphology associated to thermal seeps on the Loyalty ridge (New-Caledonia, SW Pacific). Bull. Soc. géol. France 163, 255-262.
- Varentsov, I.M., Drits, V.A., Gorshkov, A.I., Sivtsov, A.V., Sakharov, B.A., 1991. Me–Fe oxyhydroxide crusts from Krylov Seamount (Eastern Atlantic): mineralogy, geochemistry and genesis. Mar. Geol. 96, 53–70.
- Villalobos, M., Lanson, B., Manceau, A., Toner, B., Sposito, G., 2006. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. American Mineralogist 91, 489-502.
- Vodyanitskii, Y.N., 2009. Mineralogy and geochemistry of manganese: A review of publications. Eurasian Soil Sci. 42, 1170-1178.
- Vodyanitskii, Y.N., Sivtsov, A.V., 2004. Formation of ferrihydrite, ferroxyhyte, and vernadite in soil. Eurasian Soil Sci. 37, 863-875.
- Webb, S.M., Tebo, B.M., Bargar, J.R., 2005. Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine *Bacillus sp*. strain SG-1. Am. Mineral. 90, 1342-1357.
- Wilson, M.J., Berrow, M.L., McHardy, W.J., 1970. Lithiophorite from the Leeht mines, Tomintoul, Banffshire. Mineralogical Magazine 37, 618-623.
- Yin, H., Li, H., Wang, Y., Ginder-Vogel, M., Qiu, G., Feng, X., Zheng, L., Liu, F., 2014. Effects of Co and Ni co-doping on the structure and reactivity of hexagonal birnessite. Chemical Geology 381, 10-20.
- Yongue-Fouateu, R., Ghogomu, R.T., Penaye, J., Ekodeck, G.E., Stendal, H., Colin, F., 2006. Nickel and cobalt distribution in the laterites of the Lomie region, south-east Cameroon. Journal of African Earth Sciences 45, 33-47.
- Zhao, W., Cui, H., Liu, F., Tan, W., Feng, X.H., 2009. Relationship between Pb^{2+} adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessite. Clays Clay Miner. 57, 513-520.

- Zhu, M., Ginder-Vogel, M., Parikh, S.J., Feng, X.H., Sparks, D.L., 2010a. Cation effects on the layer structure of biogenic Mnoxides. Environ. Sci. Technol 44, 4465-4471.
- Zhu, M., Ginder-Vogel, M., Parikh, S.J., Feng, X.H., Sparks, D.L., 2010b. Ni(II) sorption on biogenic Mn-oxides with varying Mn octahedral layer structure. Environ. Sci. Technol 44, 4472-4478.

ANNEXES

ANNEXE A. COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTS PHYLLOMANGANATES DE LA SERIE ASBOLANE-BIRNESSITE-VERNADITE DU MASSIF DU KONIAMBO

		% Mass								
		MnO_2	NiO	CoO	K_2O	Na_2O	CaO	Al_2O_3	FeO	Sum
birnessite-K	**Ave.**	**82,70**	**0,74**	**1,00**	**3,53**	**0,47**	**0,03**	**0,61**	**2,05**	**91,12**
	min.	59,51	0,11	0,26	2,46	0,34	0,00	0,21	0,12	
	max.	90,83	1,33	1,60	4,14	0,72	0,09	0,97	3,28	
	Stan. Dev.	7,09	0,39	0,30	0,53	0,10	0,02	0,22	0,70	
birnessite-KNa	**Ave.**	**81,08**	**0,08**	**0,89**	**2,69**	**0,88**	**0,07**	**0,23**	**0,66**	**86,58**
	min.	67,76	0,00	0,40	2,19	0,61	0,00	0,11	0,00	
	max.	88,85	0,18	1,43	3,37	1,14	0,23	0,34	2,20	
	Stan. Dev.	6,09	0,05	0,24	0,30	0,12	0,06	0,06	0,67	
Vernadite	**Ave.**	**91,36**	**1,13**	**1,06**	**0,40**	**0,09**	**0,03**	**0,58**	**0,10**	**94,74**
	min.	81,94	0,59	0,36	0,16	0,02	0,00	0,09	0,00	
	max.	95,95	2,28	1,59	0,64	0,20	0,10	0,91	1,28	
	Stan. Dev.	2,87	0,43	0,28	0,12	0,05	0,03	0,17	0,23	
Asbolan	**Ave.**	**74,20**	**6,99**	**1,35**	**0,73**	**0,12**	**0,05**	**0,31**	**0,21**	**83,97**
	min.	56,03	3,12	0,68	0,22	0,02	0,00	0,05	0,00	
	max.	88,07	12,32	2,29	1,56	0,73	0,35	1,62	3,93	
	Stan. Dev.	7,78	2,05	0,37	0,25	0,10	0,06	0,31	0,51	
	Ave.	**79,94**	**4,72**	**1,37**	**1,06**	**0,18**	**0,05**	**0,35**	**0,25**	**87,92**
	min.	55,87	2,26	0,49	0,42	0,02	0,00	0,09	0,00	
	max.	86,87	7,59	2,22	1,74	0,38	0,29	1,28	2,75	
	Stan. Dev.	6,26	1,53	0,40	0,37	0,07	0,06	0,19	0,44	
	Ave.	**58,92**	**12,58**	**1,20**	**0,31**	**0,11**	**0,04**	**0,05**	**0,00**	**73,20**
	min.	57,51	11,87	1,09	0,30	0,08	0,03	0,04	0,00	
	max.	60,96	13,03	1,33	0,31	0,17	0,05	0,07	0,00	
	Stan. Dev.	1,81	0,63	0,12	0,00	0,05	0,01	0,01	0,00	
Mixed asbolan birnessite-K	**Ave.**	**79,77**	**4,40**	**1,22**	**2,27**	**0,21**	**0,03**	**0,68**	**1,14**	**89,72**
	min.	69,37	2,67	0,60	1,27	0,09	0,00	0,18	0,20	
	max.	84,42	6,79	2,17	3,42	0,34	0,08	1,16	2,23	
	Stan. Dev.	3,81	1,31	0,51	0,47	0,07	0,02	0,30	0,62	
	Ave.	**82,95**	**2,28**	**1,19**	**3,72**	**0,25**	**0,02**	**0,69**	**1,29**	**92,37**
	min.	77,14	1,34	0,70	2,27	0,15	0,00	0,42	0,19	
	max.	86,99	3,82	1,78	4,24	0,38	0,06	1,01	2,63	
	Stan. Dev.	1,86	0,58	0,27	0,34	0,05	0,02	0,15	0,50	
	Ave.	**85,13**	**2,07**	**1,19**	**1,74**	**0,23**	**0,02**	**0,54**	**0,46**	**91,38**
	min.	79,76	0,40	0,68	1,01	0,12	0,00	0,20	0,06	
	max.	91,47	3,83	1,86	3,00	0,35	0,04	1,15	1,83	
	Stan. Dev.	3,32	1,07	0,35	0,52	0,07	0,02	0,25	0,49	
Mixed asbolan birnessite-KNa	**Ave.**	**84,21**	**2,91**	**1,38**	**1,17**	**0,23**	**0,04**	**0,38**	**0,15**	**90,47**
	min.	59,32	1,62	0,76	0,65	0,11	0,00	0,13	0,00	
	max.	89,85	5,62	2,15	1,65	0,39	0,23	0,71	1,34	
	Stan. Dev.	5,69	0,80	0,30	0,32	0,07	0,05	0,15	0,22	
	Ave.	**87,77**	**1,28**	**1,20**	**2,12**	**0,51**	**0,03**	**0,41**	**0,43**	**93,75**
	min.	73,33	0,16	0,57	0,51	0,12	0,00	0,16	0,00	
	max.	94,41	3,91	1,82	3,36	1,06	0,09	0,79	4,60	
	Stan. Dev.	4,67	1,13	0,31	0,66	0,18	0,02	0,16	0,82	
Mixed birnessites Vernadite	**Ave.**	**91,23**	**1,21**	**1,30**	**0,91**	**0,22**	**0,04**	**0,52**	**0,07**	**95,50**
	min.	87,52	0,51	0,86	0,66	0,10	0,00	0,30	0,00	
	max.	94,94	2,37	1,83	1,25	0,33	0,09	0,81	0,35	
	Stan. Dev.	2,09	0,45	0,27	0,18	0,06	0,03	0,12	0,11	

ANNEXE B. COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTS PHYLLOMANGANATES DE LA SERIE LITHIOPHORITIQUE DU SITE DE GORO

		% Mass								
		MnO2	Al2O3	CoO	NiO	K2O	Na2O	CaO	FeO	sum
Co-lith.	**Ave.**	**29,38**	**14,42**	**6,53**	**0,87**	**0,05**	**0,17**	**0,15**	**0,06**	**51,64**
	min.	13,60	7,03	3,58	0,43	0,00	0,08	0,07	0,00	
	max.	38,47	18,96	8,05	1,52	0,09	0,26	0,27	0,76	
	Stan. Dev	7,24	3,55	1,41	0,27	0,03	0,05	0,05	0,20	
	Ave.	**17,25**	**8,44**	**6,20**	**2,02**	**0,04**	**0,05**	**0,12**	**0,00**	**34,12**
	min.	15,70	7,29	5,44	1,71	0,00	0,01	0,06	0,00	
	max.	18,47	9,82	6,69	2,35	0,09	0,10	0,19	0,00	
	Stan. Dev	0,96	0,67	0,35	0,21	0,02	0,03	0,04	0,00	
	Ave.	**23,50**	**10,35**	**6,93**	**2,00**	**0,05**	**0,08**	**0,13**	**0,02**	**43,06**
	min.	12,56	4,72	3,55	1,14	0,00	0,00	0,00	0,00	
	max.	39,68	18,10	11,09	3,86	0,38	0,58	0,33	1,98	
	Stan. Dev	6,42	3,27	1,74	0,55	0,05	0,07	0,05	0,16	
interstratifiés trible Co-lith. / (asb./birn. T.)	**Ave.**	**45,90**	**4,32**	**3,01**	**9,50**	**0,19**	**0,05**	**0,15**	**0,00**	**63,11**
	min.	44,08	3,73	2,69	8,28	0,15	0,00	0,11	0,00	
	max.	47,76	5,13	3,64	11,03	0,22	0,13	0,20	0,00	
	Stan. Dev	1,64	0,62	0,43	1,16	0,03	0,06	0,04	0,00	
Interstratifiés Co-lith. / Co-Asb.	**Ave.**	**27,34**	**6,72**	**9,78**	**3,97**	**0,14**	**0,37**	**0,50**	**0,00**	**48,81**
	min.	25,79	6,19	9,31	3,68	0,12	0,31	0,48	0,00	
	max.	28,88	7,24	10,25	4,26	0,15	0,44	0,52	0,00	
	Stan. Dev	2,18	0,74	0,66	0,41	0,02	0,09	0,02	0,00	
interstratifiés trible Co-lith. / (asb./birn. T.) lith.>>	**Ave.**	**24,81**	**8,02**	**5,76**	**3,14**	**0,08**	**0,06**	**0,11**	**0,05**	**42,03**
	min.	17,14	5,83	3,57	1,59	0,01	0,00	0,04	0,00	
	max.	37,90	13,65	10,62	4,65	0,18	0,20	0,26	0,53	
	Stan. Dev	4,60	1,56	1,41	0,83	0,04	0,05	0,05	0,12	
	Ave.	**31,55**	**6,85**	**4,57**	**5,64**	**0,11**	**0,07**	**0,12**	**0,01**	**48,92**
	min.	27,25	6,02	3,99	3,94	0,04	0,02	0,07	0,00	
	max.	36,38	7,45	5,62	6,97	0,19	0,17	0,19	0,14	
	Stan. Dev	3,41	0,49	0,45	1,30	0,05	0,05	0,03	0,04	
	Ave.	**36,03**	**5,13**	**3,69**	**7,10**	**0,14**	**0,08**	**0,12**	**0,00**	**52,28**
	min.	28,77	4,50	2,68	5,07	0,10	0,03	0,00	0,00	
	max.	42,91	5,55	4,34	8,59	0,19	0,18	0,23	0,00	
	Stan. Dev	5,37	0,40	0,59	1,36	0,04	0,05	0,08	0,00	
Interstratifiés Co-lith. / Co-Asb. Lith >>	**Ave.**	**20,15**	**6,61**	**6,68**	**2,43**	**0,05**	**0,16**	**0,25**	**0,19**	**36,53**
	min.	15,32	5,13	4,95	1,54	0,00	0,05	0,15	0,00	
	max.	27,38	7,77	8,94	3,85	0,14	0,28	0,35	1,54	
	Stan. Dev	3,78	0,79	1,18	0,67	0,03	0,06	0,06	0,45	

ANNEXE C. COMPOSITION CHIMIQUE DES PHYLLOMANGANATES A FACIES CRYPTOCRISTALLIN

		% Mass								
		MnO_2	Al_2O_3	FeO	CoO	NiO	K_2O	Na_2O	CaO	Sum
G. I	**Ave.**	**58,32**	**4,18**	**4,53**	**6,41**	**5,98**	**1,06**	**0,17**	**0,12**	**80,78**
	min.	31,28	5,14	9,73	8,17	7,68	1,73	0,19	0,15	
	max.	12,74	3,24	1,39	3,79	3,91	0,19	0,14	0,08	
	Stan. Dev	10,40	0,78	3,66	1,93	1,57	0,70	0,03	0,03	
G. II	**Ave.**	**44,14**	**6,30**	**3,45**	**10,75**	**6,85**	**0,03**	**0,06**	**0,12**	**71,70**
	min.	50,70	7,43	3,99	12,21	8,10	0,17	0,14	0,16	
	max.	36,24	5,05	3,02	7,42	5,41	0,00	0,04	0,06	
	Stan. Dev	3,91	0,63	0,27	1,22	0,93	0,05	0,03	0,03	
G. III	**Ave.**	**39,18**	**6,44**	**7,51**	**9,45**	**7,39**	**0,11**	**0,12**	**0,17**	**70,37**
	min.	50,08	8,12	22,04	13,24	10,24	0,59	0,62	0,82	
	max.	27,70	5,13	2,56	5,82	4,04	0,00	0,00	0,07	
	Stan. Dev	7,56	0,83	5,39	2,09	1,68	0,15	0,13	0,14	
	Ave.	**34,52**	**6,82**	**4,95**	**10,64**	**9,22**	**0,03**	**0,06**	**0,10**	**66,36**
	min.	42,59	8,34	17,31	14,30	14,60	0,24	0,39	0,31	
	max.	19,89	4,66	1,67	5,84	3,57	0,00	0,00	0,00	
	Stan. Dev	5,44	0,91	3,44	2,09	2,73	0,04	0,07	0,07	
G. IV	**Ave.**	**36,87**	**5,76**	**6,96**	**7,76**	**7,90**	**0,17**	**0,08**	**0,13**	**65,62**
	min.	49,72	7,52	19,19	10,43	10,32	0,59	0,16	0,22	
	max.	25,06	4,16	2,56	3,86	4,39	0,01	0,00	0,02	
	Stan. Dev	8,66	0,82	4,88	1,99	1,96	0,21	0,05	0,05	
	Ave.	**33,99**	**6,47**	**4,37**	**9,94**	**11,31**	**0,02**	**0,05**	**0,06**	**66,22**
	min.	42,59	8,03	15,90	12,88	14,60	0,10	0,33	0,19	
	max.	21,30	4,66	1,67	6,48	5,75	0,00	0,00	0,00	
	Stan. Dev	5,31	0,68	2,70	1,75	2,18	0,02	0,06	0,05	
G. V	**Ave.**	**30,87**	**6,97**	**9,37**	**11,29**	**9,86**	**0,06**	**0,13**	**0,17**	**68,72**
	min.	32,32	7,01	15,13	11,88	10,73	0,09	0,18	0,18	
	max.	29,43	6,94	3,61	10,70	8,98	0,03	0,08	0,16	
	Stan. Dev	2,04	0,05	8,15	0,84	1,24	0,04	0,08	0,01	
G. VI	**Ave.**	**22,59**	**5,76**	**10,98**	**7,70**	**5,60**	**0,00**	**0,06**	**0,08**	**52,79**
	min.	31,95	7,20	14,56	9,99	6,94	0,01	0,12	0,10	
	max.	16,19	4,33	8,35	6,11	3,95	0,00	0,04	0,05	
	Stan. Dev	49,20	1,08	2,28	1,44	1,14	0,00	0,03	0,02	

