SOBIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA
SEDE - SAO PAULO

ETUDE MINERALOGIQUE, CHIMIQUE ET DIFFRACTOMETRIQUE DE QUELQUES WOLFRAMITES DU BRESIL

JACQUES P.* e JEANNINE O.** CASSEDANNE
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Joel Barbojani Sigolo
GEOLÓGICA - 200-91
BARCELONA - RJ

ABSTRACT Ten wolframite samples from nine Brazilian mines and occurrences and one from Portugal were mineralogically and chemically studied and X-Rayed in order to determine their characteristics and the relations between them. A short description of the mineral deposits and the samples is given.

Measured gravities, reflectivities and microhardnesses show continuous variations, generally however without correlation. On the contrary, chemical analysis (determination of MnO/FeO ratio or Hübnerite/Ferberite) and diffractometric measurements (angle $2\theta(512)$) demonstrate a good linear graphical correlation within the limits of experimental precision. As a result, this graph enables one, with a fast diffractometric determination, to locate an unknown wolframite in the Hübnerite-Ferberite series.

With regard to the classification of the wolframite occurrences they all appear to belong to the pneumatolytic type with transitions to hydrothermal veins of low temperature and to the pegmatitic type with the increase of temperature.

RESUMO Dez amostras de wolframita procedentes de nove jazidas e ocorrências brasileiras e uma portuguesa foram estudadas do ponto de vista mineralógico, químico e difratométrico para que sejam determinadas suas características e as possíveis relações entre elas. Uma breve descrição das jazidas, assim como das amostras, é apresentada.

As densidades medidas, os poderes de reflexão (= refletividades) e as microdurezas apresentam variações contínuas que geralmente não podem ser correlacionadas. Ao contrário, as análises químicas (determinação da relação MnO/FeO ou Hübnerita/Ferberita) e as medições difratométricas (ângulo $2\theta(512)$) mostram uma boa relação linear levando-se em consideração os erros de experimentação. Essa linha permite, com um estudo difratométrico rápido, situar uma wolframita desconhecida na série Hübnerita-Ferberita.

Em relação à classificação das jazidas estudadas, elas parecem pertencer ao tipo pneumatolítico com transição para os filões hidrotermais em direção das temperaturas mais baixas e para o tipo pegmatítico para as temperaturas mais elevadas.

INTRODUCTION Bien qu'il n'existe aucune étude expérimentale démontrant que le rapport MnO/FeO des wolframites soit un thermomètre géologique, de nombreux auteurs s'accordent à définir une relation entre celui-ci et la température de dépôt: il serait d'autant plus élevé que le gîte s'est formé à température plus haute (F. Leutwein in P. Routhier — 1963), ce qui est confirmé par N. Varlamoff (1958) qui signale en outre, au Maniema, une diminution de ce rapport, du centre des venues granitiques en direction des roches encaissantes, et par R. Taylor et K. Hosking (1970) montrant en outre que dans la mine de South Crofty, en Cornouailles, la teneur en fer augmente avec la profondeur.

Le premier auteur cité définit ainsi les gîtes en fonction du rapport H/F (Hübnerite/Ferberite):

Pegmatites
Greisen

H/F > 1
1,5 — 0,3

*Pesquisador-Conferencista do C.N.Pq.

**Pesquisadora do C.N.Pq.

Filons de haute température	0,5 – 1
Filons hydrothermaux de basse température	<0,5
O. Oelsner (1965), quant à lui, définit de même trois domaines pour le même rapport:	
Wolframites du domaine de formation pegmatitique	avec $H/F > 0,8$
Wolframites du domaine de formation pneumatolytique	0,8 – 0,1
Wolframites du domaine de formation hydrothermal	<0,1

Enfin K. Hosking et J. Polkinghorne (1954) donnent les pourcentages suivants de fer pour les divers types de gîtes:

Pegmatites et veines feldspathiques précoces	9,9 – 12,6
Veines dans les greisens	12,6 – 14,15
Veines hydrothermales "normales"	14,15 – 17,6

Par contre divers auteurs n'admettent pas les conclusions précédentes, en partie à la suite des travaux de V. S. Churikov, A. H. Clark (1970), cités par D. Groves et W. Baker (1972). Pour ces derniers, en Tasmanie, "la composition ne peut pas être utilisée comme géothermomètre, mais est très utile localement pour déterminer les districts métallogéniques. (...) Elle est due essentiellement à la concentration initiale en fer et manganèse des fluides minéralisateurs associés à chaque épisode de minéralisation".

V. S. Churikov (*in* D. Groves *et al.* — *op. cit.*), aurait démontré que certains cristaux de wolframite étaient plus riches en fer au centre qu'à la périphérie, ce qui va à l'encontre des conclusions des premiers auteurs cités pour qui le refroidissement des solutions minéralisantes s'accompagnerait d'un abaissement de la teneur en fer.

En fonction des données précédentes, assez contradictoires, il nous a semblé intéressant de réaliser l'étude d'une série de wolframites provenant de divers gîtes du Brésil, afin de déterminer si elles s'encadraient ou non dans les domaines et limites précédemment définis.

Pour ce faire dix échantillons ont été sélectionnés, provenant de 9 gîtes différents. Un seul de ceux-ci est représenté par deux échantillons prélevés à deux niveaux d'exploitation. Une wolframite portugaise a été étudiée comme terme de comparaison. En conséquence des analyses chimiques ont été réalisées afin de déterminer le rapport H/F, ainsi qu'une étude diffractométrique pour la comparaison de nos résultats avec ceux de O. Oelsner (*op. cit.*).

D'autre part, les travaux consultés ne mentionnent jamais de données physiques relatives aux wolframites étudiées. Nous avons donc cru bon de réaliser l'étude de la densité, du pouvoir réflecteur et de la dureté des divers échantillons précités.

La densité augmenterait du pôle manganésifère (7, 12) au pôle ferriphère (7, 51) selon Ch. Palache *et al.* (1951).

La dureté serait plus grande dans les membres riches en fer et sur (001) que sur (010) selon les mêmes auteurs. Quant à la microdureté il fallait s'attendre à des variations importantes, W. Uytendogaardt *et al.* (1971) donnant les chiffres de 258 à 657 kg/mm² pour une charge de 100 grammes, en dureté Vickers, sans précision supplémentaire.

Pour les pouvoirs réflecteurs, une seule mesure est donnée par les mêmes auteurs, à 4 longueurs d'ondes différentes. C. McLeod *et al.* (1969), donnent des chiffres de 15,0 à 20,2%. Les réflexions internes des termes manganésifères seraient plus rouges que celles des termes ferriphères.

Après un bref aperçu des gîtes dont proviennent les échantillons, nous donnerons une courte description de ceux-ci et les mesures effectuées sur chacun d'eux.

La comparaison des résultats obtenus entre eux et avec les données de la littérature terminera cette étude.

Description des gîtes et des échantillons étudiés PEDRO AVELINO (RN) Cet indice est à 10 km au Nord de la Serra do Feiticeiro, dernier contrefort de la Serra da Borborema, dans une zone migmatisée de la Série Ceará recoupée par des dykes de pegmatites et des veines de quartz. Il est constitué par un filon de quartz minéralisé multi-décimétrique, EW, vertical, connu sur 20 mètres d'extension, avec des veines satellites renfermant quartz, mica, tourmaline altérée et grenat.

La wolframite s'y présente en concentrations irrégulières, en cristaux isolés ou alignés dans le quartz. Il s'agit de ferberite comme le démontre l'analyse partielle suivante:

WO ₃	73,9
FeO	21,3
MnO	1,2
CaO	présent mais non dosé.

Ce dernier serait sous la forme de scheelite dans les fissures de la wolframite (F. de A. Melo — 1970).

Il convient de remarquer que, dans la même région J. Gofñi *et al.* (1965) ont signalé, dans des échantillons de scheelite noire associée à divers sulfures, le remplacement de celle-ci le long de ses clivages par de la ferberite sans manganèse comme l'a démontré une analyse qualitative à la microsonde.

L'échantillon étudié, remis par Z. F. de Mello, de la Sudene, consiste en un fragment de quartz laiteux contenant de la wolframite, un peu de pyrite en voie d'oxydation, beaucoup de limonite et pas de scheelite. Au microscope, le morceau poli, massif, présente seulement quelques réflexions internes brunes.

RIO DAS TROPAS (PA) Ce gîte se trouve au NNW de la Serra do Cachimbo, sur la rive droite du Rio Tapajós, où un massif granitique de 1 600 m.a. est auréolé par des greisens à topaze. Il est drainé par les affluents gauches du Rio das Tropas qui se jette lui-même dans le grand Tapajós.

A une certaine distance du massif sont connues des veines de quartz avec topaze, tourmaline rougeâtre et wolframite, dont les produits de décomposition sont exploités par garimpage dans une série de thalwegs (informations orales de J. Klosterman).

L'échantillon étudié, provenant de la Cia. Estanífera, correspond à un concentré d'alluvions avec wolframite subanguleuse, un peu de cassitérite et de magnétite, de la monazite, du zircon, du quartz, de la topaze et du grenat.

Au microscope, les fragments, massifs, associés à un peu de quartz ferrugineux présentent de nombreuses réflexions internes brunes à rouges foncées.

MAÇANGANA (RO) Ce gîte est situé dans le territoire de Rondônia au SSE de Porto Velho, dans le bassin homonyme où court un affluent du Rio Jamari.

Il consiste essentiellement en éluvions et alluvions minéralisées dérivant de la décomposition d'un granite porphyroïde recoupé par des veines de quartz et des greisens minéralisés (F. P. Sayão Lobato *et al.* — 1966).

Le gravier est essentiellement stannifère, comprenant ilménite, zircon, magnétite, monazite, xénotime, colombite, topaze et amazonite. La wolframite y est rare.

L'échantillon, reçu à l'I.D.E.S.P. en Décembre 1972 correspond à un fragment massif, marron brillant, avec une cassure irrégulière et un très fin cortex de limonite. Au microscope, la partie polie étudiée s'est montrée compacte avec des réflexions brun rouge, sans inclusions étrangères.

URUAÇU (GO) Ce gîte est situé à l'Ouest de Uruaçu et au Nord du Rio Canabrava, à une trentaine de kilomètres de la mine d'amiante de la S.A.M.A. au lieu-dit Santo Antônio près de Patrimônio do Filó.

Des micaschistes y sont recoupés par un massif de granite dans lequel des pegmatites sont exploitées artisanalement pour mica et colombite. Dans l'auréole de métamorphisme des veines subméridiennes de quartz à fort pendage Ouest contiennent de la wolframite disséminée, selon de Dr. Januz Gerulewicz.

L'échantillon étudié, remis par le même ingénieur, est constitué de cristaux centimétriques trapus aux faces légèrement corrodées, disséminés dans du quartz finement grenu et du mica blanc en petites paillettes. Localement s'observent des placages de latérite et d'oxydes de manganèse. Au microscope, les cristaux qui présentent des reflets internes brun orangé à rougeâtre sont massifs et noyés dans une gangue de quartz et de mica avec quelques taches d'hydroxydes de fer.

MINE DE INHANJARA (SP) Cette exploitation, actuellement abandonnée, est située au Sud de Campinas, près de Itupeva, dans les formations très métamorphiques du Groupe São Roque recoupées par un massif granitique.

Trois veines principales ont été exploitées dans un petit stockwerk de filons minéralisés, soit dans le granite, soit dans les terrains de l'auréole. Il s'agit de cassures métriques en chapelet, aux épontes nettes, de direction N40 et N80°E, subverticales, où la wolframite associée à divers sulfures et à du bismuth est éparse en cristaux aplatis centimétriques dans une gangue de quartz gris plus ou moins cataclaté avec topaze abondante et mica doré. Un éluvium à wolframite, tungstite et bismuthite recouvrait le voisinage des affleurements minéralisés (J. Cassedanne — 1956).

Deux échantillons ont été étudiés, le premier, collecté en 1956 au niveau moins 110 m, est constitué de cristaux centimétriques aplatis de wolframite disséminés dans une gangue de quartz et de topaze verdâtre avec quelques mouches de chalcopryrite et de rares placages de limonite. Au microscope la wolframite s'y présente en cristaux aux réflexions internes brun rouge, dans le quartz à peine fissuré à topaze accessoire. De la chalcopryrite en veinules et mouches irrégulières s'observe dans les fissures des cristaux, ainsi que quelques plages et filets locaux de bismuthinite.

Le second échantillon, provenant du musée de l'Institut de Géosciences de l'Université de Rio de Janeiro (n.° 1031), est constitué de cristaux analogues dans une masse caverneuse de quartz riche en limonite avec topaze brune trapue bien cristallisée et reliques de chalcopryrite. Il provient du voisinage de la surface.

Au microscope, le fragment poli, massif, avec quelques réflexions internes brun légèrement rougeâtre, présente quelques fissures remplies par des feldspaths légèrement ferruginisés et de la goethite abondante.

MORRO DA CAATINGA (SC) Cette petite exploitation se trouve au NW de Nova Trento, dans une région très accidentée où la Série Brusque essentiellement phylliteuse est recoupée par un batholite de granite porphyroïde.

Le gîte consiste en plusieurs dizaines de filonnets-failles quartzeux souvent minéralisés, subparallèles, de direction N70°E, à très fort pendage SE ou subverticaux. Ils tranchent le granite et les schistes encaissants mais ne sont minéralisés que dans ces derniers avec de la wolframite en nids ou cristaux disséminés dans le quartz fréquemment mylo-

nitisé, de rares sulfures limonitisés, des feldspaths kaolinisés, de la tourmaline peu abondante et un mica mordoré.

L'échantillon étudié, collecté en Décembre 1972 consiste en grands cristaux aplatis centimétriques de wolframite avec nombreuses inclusions de quartz, paillettes de mica, placages de kaolin et limonite très abondante. Des cristaux de tourmaline noire s'y observent localement. Au microscope, le fragment poli s'est montré partiellement massif et partiellement riche en petites inclusions anguleuses de quartz et de mica.

BOTUVERA (SC) Ce gîte est situé à peu de distance de celui du Morro da Caatinga et se présenterait dans des conditions géologiques analogues.

Les échantillons qui en proviennent et qui nous ont été remis par C. Barbosa, chimiste de l'I.N.T., correspondent à des masses de wolframite éparses dans le quartz laiteux largement cristallisé où s'observent d'abondants placages de limonite.

Le fragment étudié au microscope, massif, s'est révélé constitué par une mosaïque d'éléments irréguliers aux contours légèrement dentelés, à réflexions internes brun orangé à rougeâtre. Des fissures sont remplies sporadiquement par du feldspath. La goëthite est exceptionnellement abondante sous la forme de taches anguleuses éparses dans la masse, de veines traversant irrégulièrement la wolframite et d'un épais cortex entourant l'échantillon.

CERRO D'ÁRVORE (RS) Ce gîte, actuellement abandonné, se trouve au SW de Encruzilhada do Sul, au Nord du Rio Camaquã.

Un massif de granite rose porphyroïde y est recoupé par des filons de quartz dont le principal, minéralisé, dépasse 1 500 mètres d'extension. La direction générale est sub-méridienne, le pendage vertical. La puissance des veines varie de quelques centimètres à 1 mètre. Le minerai est constitué de wolframite avec cassitérite, mispickel, chalcopryrite, pyrite, hématite et tourmaline. Il est encaissé dans un greisen (D. Guimarães — 1926).

L'échantillon étudié, provenant du Musée de l'Institut de Géosciences (n.º 1032 — collecté par W. D. Johnston Jr.) est essentiellement composé de quartz riche en limonite avec aiguilles de topaze du type pycnite et paillettes de mica clair dans lequel sont dispersées de petites ponctuations de wolframite, de pyrite et de molybdénite.

Le fragment poli, correspondant à de petits cristaux xénomorphes de wolframite dans le quartz ne présente que quelques réflexions internes brun jaune.

SANGA NEGRA (RS) Cette petite mine, également abandonnée, est située au NNE de la précédente. Une veine de quartz analogue, mais de direction N30-40°W, également verticale y recoupe le même granite.

La paragenèse est identique, avec des cristaux de wolfram de 1 à 10 centimètres en taches et nids dans une gangue essentiellement quartzeuse avec béryl, topaze, tourmaline et fluorite accessoires. Les sulfures sont complètement oxydés en surface. La roche encaissante est également un granite greisenifié sur quelques décimètres.

La wolframite est pauvre en manganèse (V. Leinz — 1945).

L'échantillon étudié, de même provenance que le précédent (n.º 1035) est formé par un groupe de cristaux radiés, emballés dans du quartz et du mica clair dont de nombreuses rosettes et de fines pellicules de limonite adhèrent aux cristaux.

Le fragment poli, massif, aux nombreuses réflexions internes brun jaune à rouge, présente des fissures remplies de paillettes de mica. Ce dernier minéral constitue également localement de larges agrégats.

BORRALHA (PORTUGAL) Ce gîte est situé dans le Trás-os-Montes, à l'Ouest de Chaves, dans le Nord du Portugal. Un massif de granite y recoupe une série de schistes

cambro-siluriens dans lesquels il a développé une auréole de métamorphisme et où des cheminées de brèche sont également connues. Une série de filons sensiblement EW, puis-sants de quelques décimètres à 1,5 mètre, à pendage Nord, recoupe tant le granite et son auréole que les schistes, mais les filons ne sont minéralisés que dans une de ces formations. Des filons horizontaux sont également exploités tant dans le granite que dans son auréole.

Ils sont essentiellement composés de quartz avec épontes de mica et souvent placages de pegmatite et d'une minéralisation où prédomine la wolframite, associée à de la scheelite, de la chalcopryrite, de la pyrite et de la molybdénite. Minéraux de plomb et de zinc, calcite et fluorite sont accessoires (informations orales J. C. Gaillard).

L'échantillon étudié est formé par de grandes rosettes de cristaux multicentimétriques aplatis brillants, associés à beaucoup de chalcopryrite et un peu de scheelite laiteuse dans une gangue de quartz blanc.

Au microscope la wolframite se présente en grandes plaques dans le quartz où s'obser-vent des rosettes de mica dont les cristaux pénètrent aussi dans la wolframite. La chal-copyrite en ponctuations et plages très découpées est abondante ainsi que le mispickel, en cristaux incomplets. De la scheelite corrodée par la wolframite s'observe entre les plaques de cette dernière qui la remplace localement.

Propriétés minéralogiques des échantillons étudiés DENSITÉ La détermi-nation de la densité a été réalisée à l'aide d'une balance Sartorius à un plateau, spécialement équipée, sur des fragments soigneusement triés à la loupe binoculaire. Cette méthode, qui élimine l'essentiel des inclusions, oblige par contre à procéder à des mesures sur des débris souvent millimétriques, ce qui peut être cause de légères erreurs.

Les résultats obtenus, par mesure dans le toluène, sont, de la wolframite la plus légère à la plus lourde:

Inhanjara II	7,01
Inhanjara I	7,03
Morro da Caatinga	7,08
Sanga Negra	7,15
Uruaçu et Botuvera	7,18
Rio das Tropas	7,20
Maçangana	7,25
Pedro Avelino et Borralha	7,28

Les fragments de Cerro d'Árvore, trop petits, n'ont pu être mesurés avec une pré-cision suffisante.

Chaque valeur mesurée correspond à la moyenne d'une dizaine de déterminations.

La présence d'inclusions seulement discernables au microscope — geothite par exem-ple — est sans doute responsable des variations observées dans des gisements analogues, comme Morro da Caatinga et Botuvera. Il en est peut être de même dans un gise-ment comme Inhanjara entre les affleurements (échantillon II) et le minerai non altéré (échantillon I).

POUVOIR RÉFLECTEUR Il a été déterminé avec un microphotomètre Reichert équipé d'un filtre interférentiel, en lumière naturelle; à des longueurs d'ondes bien dé-finies, sur des surfaces dont le polissage manuel était le plus identique possible.

Un témoin de blende de Picos da Europa (Province de Santander — Espagne) a été utilisé. Rappelons que les pouvoirs réflecteurs admis pour la blende non ferrugineuse

(isotrope) sont, d'après W. Uytenbogaardt *et al.* (1971):

480 nm	17,88 %
540 nm	17,28 %
580 nm	17,15 %

et pour la wolframite (anisotrope):

470 nm	15,8 – 18,5 %
546 nm	16,0 – 18,7 %
589 nm	15,7 – 18,4 %
650 nm	15,4 – 18 %

Afin de diminuer les erreurs de lecture, dues en partie aux très légères variations d'intensité du courant et à la fatigue de la cellule, chaque détermination a été répétée de 5 à 10 fois, avec référence au témoin à chaque mesure, la valeur moyenne étant seule considérée. Les valeurs occasionnelles aberrantes n'ont pas été retenues.

Les courbes de pouvoir réflecteur peuvent être divisées en deux types (voir Fig. 1):

Figure 1 – Pouvoirs réflecteurs

— le premier est seulement représenté par les échantillons de Inhanjara dont les courbes se rapprochent le plus de celles que donnent les auteurs précités. La différence de pouvoir réflecteur observée est peut être due à la présence d'oxyde de fer disséminé dans l'échantillon II,

— le second type, qui présente un maximum vers 580 nm correspond aux échantillons de tous les autres gîtes. En fonction des résultats obtenus on peut proposer la succession suivante du moins au plus réfléchissant:

Pedro Avelino et Rio das Tropas,
Botuvera,

Morro da Caatinga,
 Uruaçu, Borralha et Sanga Negra,
 Cerro d'Árvore,
 Maçangana.

Les gîtes identiques ont des pouvoirs réflecteurs voisins: Morro da Caatinga et Botuvera, Sanga Negra et Cerro d'Árvore.

Observons pour terminer que les mesures de pouvoir réflecteur sont entachées d'une erreur qui n'a pu être complètement calculée faute de standard international et qui est due en partie à d'infimes défauts de polissage — imperceptibles au grossissement utilisé — et au matériel photoélectrique qui ne possède pas d'amplificateur spécial de haute résolution.

MICRODURETÉ Les essais de dureté ont été effectués avec un microdurimètre Leitz équipé pour donner la dureté Knoop. Ils ont tous été réalisés avec une charge de 100 grammes. Rappelons que dans ces conditions la blende de Picos da Europa, qui a servi de témoin pour les mesures de pouvoir réflecteur (vide infra) a une dureté de 183,7 kg/mm².

Les résultats obtenus en kg/mm² sont les suivants:

Morro da Caatinga	342,0
Rio das Tropas	352,8
Sanga Negra	395,2
Inhanjara II	488,0
Inhanjara I	506,4
Maçangana	555,6
Uruaçu	564,6
Pedro Avelino, Botuvera, Cerro d'Árvore et Borralha	569,2

Chaque valeur correspond à la moyenne de dix mesures.

Si trois grands groupes de microduretés s'individualisent assez bien (342-395; voisinage de 500 et 555-569 kg/mm²), il ne semble pas par contre exister de loi régissant les variations de la microdureté. Si les deux échantillons de Inhanjara donnent une dureté voisine, ceux de Cerro d'Árvore et de Sanga Negra appartenant à des gîtes du même type ont des duretés considérablement différentes. Il en est de même de Botuvera et du Morro da Caatinga.

ANALYSE CHIMIQUE Elle a eu pour but essentiel le dosage du fer et du manganèse, afin d'établir le rapport MnO/FeO destiné à comparer les résultats obtenus à ceux donnés par la littérature (cf. Introduction). Les fragments analysés ont été triés avec grand soin à la loupe binoculaire afin d'opérer sur du matériel le plus pur possible sans résidu insoluble important.

L'attaque acide par HCl concentré doit impérativement être effectuée sur de la poudre tamisée à 200 meshes au moins. Après séparation du résidu insoluble, s'il y a lieu, on procède classiquement à la précipitation de WO₃ par la cinchonine, les acides nitrique et chlorhydrique.

Le filtrat contient essentiellement des chlorures et nitrates de fer et de manganèse (et occasionnellement de petites quantités de sels de cuivre). Ces métaux sont dosés par complexométrie avec une solution d'EDTA préparée à sensiblement 0,1 M et soigneusement titrée ensuite.

Le dosage du fer sur le filtrat acide (p_H 2-3) se fait à chaud (50-60 °C), l'indicateur utilisé étant l'acide sulfosalicylique. Le dosage du manganèse ne peut s'effectuer que sur

une solution préalablement débarrassée de son fer. Sinon celui-ci bloquerait l'indicateur. Après une série d'essais, la séparation par le carbonate de baryum à froid a été utilisée (F. Treadwell et W. T. Hall — 1961). Celui-ci précipite $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à p_H voisin de 7,3 mais non $\text{Mn}(\text{OH})_2$ qui nécessite un p_H plus élevé et n'est pas hydrolysé dans ces conditions. Après filtration de l'hydroxyde de fer et de l'excès de carbonate de baryum, la solution est traitée à l'ébullition par SO_4H_2 1/5 afin de précipiter le baryum sous forme de sulfate et de pouvoir l'éliminer soigneusement par filtration.

La nouvelle solution ne contient donc plus que des sels de manganèse que l'on dose à froid par l'EDTA à l'aide de l'Eriochrome SE (bleu) après avoir ajouté un peu d'acide tartrique et d'hydroxylamine qui évitent la précipitation du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ à p_H voisin de 10. La séparation du fer et du manganèse par le carbonate de baryum s'est révélée excellente et bien supérieure à celles qui utilisent le cupferron, l'hexone ou l'éther en milieu acide chlorhydrique.

La méthode préconisée par la Société Merck et qui permettrait de doser successivement fer et manganèse sur la même solution n'a pas donné de résultats satisfaisants dans notre cas.

Les résultats obtenus sont les suivants, les échantillons étant donnés par ordre de rapport MnO/FeO croissant. L'erreur moyenne sur celui-ci est de l'ordre de $\pm 0,08$ l'erreur sur l'analyse étant de $\pm 0,5\%$.

Echantillons	MnO	FeO	MnO/FeO	H/F
Pedro Avelino	3,0	18,7	0,16	0,16
Botuvera	3,3	19,8	0,17	0,17
Uruaçu	7,7	15,5	0,50	0,50
Sanga Negra	9,0	14,5	0,63	0,63
Morro da Caatinga	9,1	14,4	0,63	0,64
Cerro d'Árvore	9,8	13,5	0,72	0,73
Borralha	10,1	13,1*	0,77	0,78
Maçangana	11,9	11,3	1,06	1,06
Rio das Tropas	13,4	12,4	1,08	1,09
Inhanjara II	13,4	8,4	1,59	1,61
Inhanjara I	15,2	8,2	1,84	1,87

*recalculé à partir de 20,1% (FeO + MnO, valeur moyenne)

Hormis l'échantillon de Borralha dans lequel un excès de fer est évident et dû à des inclusions microscopiques de chalcopirite et de mispickel en particulier (cf. Description des gîtes), dans les autres gisements la proportion d'oxyde de fer paraît normale, ne présentant que de très faibles variations verticales dans une même mine (Inhanjara I et II), à l'inverse du manganèse.

ETUDE DIFFRACTOMÉTRIQUE La série hübnerite (WO_4Mn)-ferberite (WO_4Fe) étant continue, il était à prévoir que les raies de même indice (hkl) des diagrammes de rayons X présenteraient un décalage les unes par rapport aux autres en fonction de la composition chimique, c'est à dire du rapport MnO/FeO précédemment étudié.

Les raies correspondant à des indices élevés présentent des angles θ satisfaisant la relation de Bragg $2d \sin \theta = \lambda$ relativement élevés dont les variations sont plus faciles à apprécier que celles des angles faibles, l'erreur relative sur la mesure angulaire étant également de moindre importance.

Afin d'obtenir la mesure d'un angle θ correspondant à une raie bien définie, nous avons choisi celle (512) dont l'angle 2θ se situe autour de 150° .

Les résultats obtenus sont les suivants, de l'angle le plus fort au plus faible, avec une précision de lecture de l'ordre de $\pm 0,05^\circ$.

Pedro Avelino	152,45
Botuvera	152,30
Uruaçu	152,20
Morro da Caatinga	151,92
Borralha	151,55
Cerro d'Árvore	151,50
Sangra Negra	151,20
Maçangana	
Rio das Tropas	150,25
Inhanjara II	149,50
Inhanjara I	149,25

Une bonne corrélation s'observe entre les angles de diffraction et la composition chimique.

Corrélations entre les résultats obtenus MESURES Hormis l'échantillon de Pedro Avelino toujours à l'extrémité des tableaux précédents, ceux de Botuvera et d'Uruaçu en position souvent intermédiaire et ceux de Inhanjara en fin des tableaux de densité, rapport H/F et angle 2θ , aucune corrélation ne paraît possible entre toutes les mesures réalisées.

Par contre, si l'on se restreint à l'analyse chimique et à la valeur de l'angle 2θ , on observe, en tenant compte de la précision des résultats, une relation linéaire entre le rapport MnO/FeO et la mesure de l'angle 2θ , comme le montre la Fig. 2. Nos résultats concordent complètement avec les données de O. Oelsner (*op. cit.*), entre autres, et la courbe qu'il présente.

Figure 2 — Correlation $2\theta(512)/H/F$

On peut donc utiliser cette droite pour situer rapidement et avec une assez bonne précision, par une étude diffractométrique, une wolframite inconnue, dans la série hübnerite-ferberite, évitant ainsi une analyse chimique assez longue et fastidieuse.

Par contre, les résultats obtenus dans la mesure des propriétés physiques, tant densités que pouvoirs réflecteurs et microduretés sont trop divergents pour pouvoir être utilisés dans le même but.

Il convient de noter que, malgré le soin apporté à séparer de petits fragments les plus purs possibles à la loupe binoculaire, les densités n'ont pas varié régulièrement dans le sens de la teneur croissante en fer comme on pouvait s'y attendre en fonction des données de la littérature. L'explication en est peut être dans des défauts du réseau cristallin ou des inclusions submicroscopiques.

La même explication est vraisemblablement valable pour les pouvoirs réflecteurs et la microdureté. Pour les premiers, il est possible qu'en améliorant encore le polissage et en utilisant un appareillage photoélectrique de plus grande précision et sensibilité que le nôtre, on obtienne une variation assez continue et subparallèle à celle de la composition chimique, comme l'a démontré B. Cervelle (1967) dans la série ilménite-geikielite. Mais des mesures de routine comme celles que nous avons réalisées ne permettent pas de classer exactement une wolframite inconnue dans la série hübnerite-ferberite. Nos résultats s'encadrent d'ailleurs parfaitement dans l'intervalle des réflectivités données par McLeod *et al.* (*op. cit.*).

Quant aux microduretés, la très large amplitude des valeurs compilées par W. Uytenbogaardt *et al.* (*op. cit.*) semble écarter toute possibilité de corrélation avec la composition chimique. Pour les ilménites B. Cervelle est arrivé à une conclusion voisine, imputant les variations à la présence de cations étrangers en traces.

TYPES DES GISEMENTS En fonction des données de la littérature, la classification des gisements de tungstène, simple, en pegmatites, gîtes pneumatolytiques et hydrothermaux est, comme il ressort d'une compilation, assez arbitraire, aucun auteur ne donnant de critères pratiques pour déterminer sans équivoque n'importe quelle minéralisation de ce type. On peut admettre avec P. Routhier (*op. cit.* — p. 459) que les gîtes encaissés dans le granite ou voisins de celui-ci sont de type pegmatitique, appartenant à une première lignée de minéralisation et que les filons à gangue de quartz, pneumatolytiques dans le granite ou hors de celui-ci et passant à des filons hydrothermaux, appartiennent à une seconde lignée parallèle. La délimitation entre les deux derniers types n'est pas toujours très nette en raison de la présence de gisements de transition, tout comme il existe des termes de passage aux pegmatites.

Rappelons que l'on entend par "pneumatolytique" en Europe, une catégorie de gisements d'étain, tungstène, lithium et molybdène directement liés aux intrusions acides et caractérisés par des paragenèses où l'on rencontre des minéraux dits "pneumatolytiques" tels que cassitérite, wolframite, topaze, molybdénite, tourmaline, micas lithinifères... Elle suppose le transport des métaux en solutions gazeuses sous forme de combinaisons fluorées, chlorées, borées... et leur décomposition dans les zones élevées par réactions d'hydrolyse (G. Aubert — 1969). Ces gîtes sont classés comme cata et hypothermaux par les auteurs américains.

Par ailleurs, H. Schneiderhöhn (1949), note que "les pegmatites à wolfram sont rares et que, dans le type pneumatolytique, par opposition aux gîtes d'étain, il semble exister des filons de quartz pur, très fréquents, ne renfermant aucun autre minerai que la wolframite". Dans ce cas la classification sera évidemment très subjective.

Pour O. Oelsner (*op. cit.*) le partage entre domaine pegmatitique et pneumatolytique doit se faire par l'étude des feldspaths et le rapport H/F. Selon le même auteur la scheelite serait typique de la phase hydrothermale, ainsi que les oxydes de fer contenus dans la wolframite (hématite, limonite — cf. Botuvera —, magnétite).

En utilisant les valeurs H/F données par F. Leutwein et O. Oelsner, les gisements de Inhanjara (échantillons I et II), Rio das Tropas et Maçangana doivent être classés comme pegmatitiques, ceux de Borralha, Cerro d'Árvore, Morro da Caatinga, Sanga Negra et Uruaçu comme pneumatolytiques et ceux de Botuvera et Pedro Avelino comme hydrothermaux, de basse température, par opposition aux précédents.

Les quatre premiers gîtes sont également pegmatitiques pour K. Hosking *et al.* (*op. cit.*), par contre, pour ces auteurs, seuls Borralha et Cerro d'Árvore seraient du type gîte dans les greisens (=pneumatolytiques), tous les autres restants étant du type hydrothermal "normal". Notons d'ailleurs que les pourcentages de fer trouvés dans nos analyses dépassent ceux donnés par ces auteurs, en particulier pour Botuvera et Pedro Avelino.

En fonction des résultats obtenus le seul gîte bien individualisé paraît être Pedro Avelino constitué uniquement de quartz et de wolframite. La grande quantité de limonite incluse dans la wolframite de Botuvera peut également conduire, selon O. Oelsner (*op. cit.*), à classer ce gîte dans la même catégorie.

Mais tous les autres gisements par contre renferment de la topaze, de la tourmaline ou du mica sans aucun doute lithinifère, qui paraissent devoir les faire classer comme pneumatolytiques. Notons au passage que la description des paragenèses et celle des épontes est généralement incomplète, ne permettant pas d'établir une distinction entre les gîtes de type pegmatitique (quartz avec très peu de feldspath entre autre) et ceux purement pneumatolytiques.

En fonction de ces restrictions, nous pensons que le moins arbitraire est de classer tous les gîtes brésiliens comme pneumatolytiques, tendant d'une part vers des filons hydrothermaux de plus basse température (Botuvera, Pedro Avelino) et de l'autre vers un type pegmatitique (Inhanjara, Rio das Tropas et Maçangana), de plus haute température, encaissés en outre dans des granites greisenifiés.

Remarquons pour terminer que quelque soit la classification adoptée, des gîtes analogues ont des caractères très voisins, bien mis en évidence par le rapport angle $2\theta/H/F$: Cerro d'Árvore et Santa Negra en particulier.

Quant aux variations verticales dans un même filon, les différences relevées entre les échantillons de Inhanjara I et II paraissent concorder avec l'opinion souvent émise d'une augmentation de la quantité de manganèse en profondeur. Une recherche dans ce sens est projetée sur un autre gisement, en raison de l'abandon de la mine de Inhanjara.

BIBLIOGRAPHIE

- AUBERT, G. — 1969 — Les coupoles granitiques de Montebraz et d'Echassières (Massif Central français) et la genèse de leurs minéralisations en étain, lithium, tungstène et bismuth, Mém. B.R.G.M. n.º 46, Texte p. 322
- CASSEDANNE, J. — 1956 — Rapport de visite à la mine de wolframite de Inhanjara. Plumbum S/A. Archives Inédit.
- CERVELLE, B. — 1967 — Contribution à l'étude de la série ilménite — geikielite. Bull. B.R.G.M., 6: 1-26
- CLARK, A. H. — 1970 — Manganese-iron ratios in wolframites, South Crofty Mine, Cornwall. A discussion. Ec. Geol., 65 (7): 889-892
- GOÑI, J. et PICOT, P. — 1965 — Certaines particularités minéralogiques des tactites à scheelite du Nord Est du Brésil. Bull. Soc. Franç. Minér. & Crist. XXXVIII: 11-16

- GROVES, D. I. et BAKER, W. E. — 1972 — The regional variation in compositions of wolframites from Tasmania. *Ec. Geol.*, **67** (3): 362-368
- GUIMARÃES, D. — 1926 — Wolframita e cassiterita no Estado do Rio Grande do Sul. *S.G.M.B.* **21**: pp. 65-70
- HOSKING, K. F. G. et POLKINGHORNE, J. P. R. — 1954 — The significance of the variable iron content of the "wolframites" of the West of England. *Trans. R. Geol. Soc. Corn.*, vol. 18
- LEINZ, V. — 1945 — Geologia da área mineralizada de estanho e tungstênio no Estado do Rio Grande do Sul in "Estanho e tungstênio no Rio Grande do Sul" — 1.^a parte. *D.N.P.M. D.F.P.M.*, **Bol. 70**: 13-46
- MCLEOD, C. R. et CHAMBERLAIN, J. A. — 1969 — Reflectivity and Vickers microhardness of ore minerals. Chart and tables. Paper 68-64 *Geol. Survey of Canada*
- MELO F. de A. F. de — 1970 — Ocorrência de ferberita em Pedro Avelino no Rio Grande do Norte. *Min. & Met.*, **LII** (307): 33-34
- MERCK, A. G. (Soc.) — sans date — Metodos complexometricos de valoración com Titriplex Darmstadt, 91 pp
- OELSNER, O. — 1965 — Atlas des principales paragenèses minérales vues au microscope. Paris Gauthier Villars Ed., pp. 145-146
- PALACHE, CH., BERMAN, H. et FRONDEL, Cl. — 1951 — The system of Mineralogy Vol. II, New York J. Wiley Ed., pp. 1064-1072
- ROUTHIER, P. — 1963 — Les gisements métallifères. Géologie et principes de recherche. Tome 1. Paris Masson Ed., pp. 531-532
- SAYÃO, LOBATO F. P. N. *et al.* — 1966 — Pesquisa de cassiterita no Território Federal de Rondônia. Relatório final. *D.N.P.M. D.F.P.M.*, **Bol. 125**
- SCHNEIDERHOHN, H. — 1949 — Trad. de Lehrbuch der Erzlagerstätten — Iena *par* Mme Picard. Bureau Géologique Ed. Tananarive, vol. 1, pp. 173-174
- TAYLOR, R. G. et HOSKING, K. F. G. — 1970 — Manganese-iron ratios in wolframites, South Crofty Mine, Cornwall. *Ec. Geol.*, **65** (1): 47-53
- TREADWELL, F. P. et HALL, W. T. — 1961 — Analytical chemistry vol. II, 9.^a ed. New York J. Wiley Ed., pp. 207-209
- UYTENBOGAARDT, W. et BURKE, E. A. J. — 1971 — Tables for microscopic identification of ore minerals. Amsterdam, Elsevier Publ. Co. Ed., 430 pp.
- VARLAMOFF, N. — 1958 — Succession des minéralisations stannifères et wolframifères au Maniema. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, **81 B**: 275-281