



Master Sciences et Techniques : Géorressources et Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Etude comparative entre les gisements de Manganèse
d'Imini, Bouarfa et Moanda**

Présenté par:

MASSOLO Aude Laurencia

Encadré par:

- Mr CHARROUD Mohamed FST - Fès

Soutenu le 11 Juin 2018 devant le jury composé de:

- | | | |
|------------------------|----------------|-------------|
| - Mr. CHARROUD Mohamed | Pr. à la FST-F | encadrant |
| - Mr. HINAJE Saïd | Pr. à la FST-F | examinateur |
| - Mr. EL AZZAB Driss | Pr. à la FST-F | examinateur |

Stage effectué à la FST de Fès,





Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: MASSOLO Aude Laurencia

Année Universitaire : 2017/2018

Titre: Répartition du manganèse et mécanismes de formations des gisements de Manganèse

Résumé

Les richesses naturelles sont inégalement réparties sur l'étendu du globe terrestre. Le Manganèse n'en fait pas exception, certains pays en sont richement dotés alors que d'autres en sont dépourvu. Le Manganèse est un élément indispensable à l'Homme, en quantité bien déterminé, il est bénéfique à l'environnement (faune et flore), au ressources hydrique et également à la santé de l'Homme. Toutefois, dans des concentrations extrêmes, le manganèse présente un risque de toxicité et radio toxicité. Le manganèse est souvent utilisé en alliages et sert au besoin du quotidien. C'est pourquoi il représente une énorme richesse pour les pays qui en sont dotés. L'extraction du minerai de manganèse en grande quantité a des retombés économiques considérables.

Les mécanismes de mise en place du manganèse et les âges des structures géologiques dépendent des régions et les séquences sont différentes en fonction des sites étudiés.

Au Maroc, nous avons étudié deux exemples de minéralisations du Mn : Celui du district d'Imini situé au sud du Haut Atlas, se présente sous forme de trois bandes minéralisées au sein de la barre dolomitique cénomano-turonienne. Le gisement de manganèse d'Imini est lié à une karstification intense et des dépôts, localement, de sédiments internes au sein d'un système de grottes étendu latéralement. Les données géochimiques ont montré que le gisement d'Imini est différent de tous les gisements sédimentaires connus de part le monde. Un modèle épigénétique pour la minéralisation lié à un transport du manganèse par des fluides météoriques est proposé par un imminent spécialiste ; et le gisement Mn-Fe de Bouarfa qui est situé dans la partie nord de la faille Haute Atlasique avec des karsts qui contiennent plus de 40% des formations triasiques-jurassiques. Les minéralisations sont de type karstique et contiennent plus de 30% de fer.

Au Gabon, le gisement de manganèse appartient à la série du Francevillien daté d'environ 2 Ga. Le Francevillien est bordé au Nord et au Sud par les massifs granito-gneissiques du Nord du Gabon et du Chaillu, à l'Est par les séries de les séries du plateau Batéké. Vers l'Ouest, il est en continuité avec les formations du bassin de Booué. Le Francevillien B est constitué de dépôts marins (black shales, argilites, siltites, dolomies) particulièrement riche en carbonates manganésifères qui, par l'altération supergène (altération de la nappe) donne naissance au gisement d'oxydes de manganèse de Moanda.

Mots clés : Manganèse, Imini, karstification, cénomano-turonien, épigénétique, Bouarfa, Trias, Lias, karst, Francevillien, supergène, oxyde de manganèse

Résumé

Les richesses naturelles sont inégalement réparties sur l'étendu du globe terrestre. Le Manganèse n'en fait pas exception, certains pays en sont richement dotés alors que d'autres en sont dépourvu.

Le Manganèse est un élément indispensable à l'Homme, en quantité bien déterminé, il est bénéfique à l'environnement (faune et flore), au ressources hydrique et également à la santé de l'Homme. Toutefois, dans des concentrations extrêmes, le manganèse présente un risque de toxicité et radio toxicité.

Le manganèse est souvent utilisé en alliages et sert au besoin du quotidien. C'est pourquoi il représente une énorme richesse pour les pays qui en sont dotés. L'extraction du minerai de manganèse en grande quantité a des retombés économiques considérables.

Les mécanismes de mise en place du manganèse et les âges des structures géologiques dépendent des régions et les séquences sont différentes en fonction des sites étudiés.

Au Maroc, nous avons étudié deux exemples de minéralisations du Mn : Celui du district d'Imini situé au sud du Haut Atlas, se présente sous forme de trois bandes minéralisées au sein de la barre dolomitique cénomano-turonienne. Le gisement de manganèse d'Imini est lié à une karstification intense et des dépôts, localement, de sédiments internes au sein d'un système de grottes étendu latéralement. Les données géochimiques ont montré que le gisement d'Imini est différent de tous les gisements sédimentaires connus de part le monde. Un modèle épigénétique pour la minéralisation lié à un transport du manganèse par des fluides météoriques est proposé par un imminent spécialiste ; et le gisement Mn-Fe de Bouarfa qui est situé dans la partie nord de la faille Haute Atlasique avec des karsts qui contiennent plus de 40% des formations triasiques-jurassiques. Les minéralisations sont de type karstique et contiennent plus de 30% de fer.

Au Gabon, le gisement de manganèse appartient à la série du Francevillien daté d'environ 2 Ga. Le Francevillien est bordé au Nord et au Sud par les massifs granito-gneissiques du Nord du Gabon et du Chaillu, à l'Est par les séries de les séries du plateau Batéké. Vers l'Ouest, il est en continuité avec les formations du bassin de Booué. Le Francevillien B est constitué de dépôts marins (black shales, argilites, siltites, dolomies) particulièrement riche en carbonates manganésifères qui, par l'altération supergène (altération de la nappe) donne naissance au gisement d'oxydes de manganèse de Moanda.

Mots clés : Manganèse, Imini, karstification, cénomano-turonien, épigénique, Bouarfa, Trias, Lias, karst, Francevillien, supergène, oxyde de manganèse

Abstract

Natural wealth is unequally distributed over the extent of the globe. Manganese is no exception, some countries are richly endowed while others are lacking.

Manganese is an indispensable element for humans, in a very determined quantity, it is beneficial to the environment (fauna and flora), the water resources and also to the health of man. However, in extreme concentrations, manganese presents a risk of toxicity and radio toxicity.

Manganese is often used in alloys and serves daily needs. This is why it represents a huge wealth for the countries that have them. Extraction of manganese ore in large quantities has considerable economic benefits.

The mechanisms of emplacement of manganese and the ages of the geological structures depend on the regions and the sequences are different according to the studied sites.

In Morocco, we studied two examples of Mn mineralization: that of the Imini district located south of the High Atlas is in the form of three mineralized bands within the Cenomano-Turonian dolomitic bar. The Imini manganese deposit is associated with intense karstification and deposits, locally, of internal sediments within a laterally extended cave system. Geochemical data showed that the Imini deposit is different from all known sedimentary deposits in the world. An epigenetic model for mineralization related to the transport of manganese by meteoric fluids is proposed by an imminent specialist; and the Bouarfa Mn-Fe deposit, which is located in the northern part of the High Atlas fault with karsts that contain more than 40% of Triassic-Jurassic formations. The mineralization is karstic and contains more than 30% iron.

In Gabon, the manganese deposit belongs to the series of Francevillien dated about 2 Ga. Francevillien is bordered to the north and south by the granito-gneissic massifs of northern Gabon and Chaillu, to the east by series of series Batéké trays. Towards the west, it is in continuity with the formations of the Boué basin. Francevillien B consists of marine deposits (black shales, argilites, siltstones, dolomites) particularly rich in manganeseiferous carbonates which, by the supergene alteration (alteration of the aquifer) give rise to the deposit of oxides of manganese Moanda.

Keywords: Manganese, Imini, karstification, Cenomano-Turonian, epigenetic, Bouarfa, Trias, Lias, Karst Francevillien, supergene, manganese oxide

Sommaire

Table des illustrations.....	5
Liste des tableaux.....	7
Introduction.....	8
I- Généralités sur le manganèse dans le monde	9
II- Historique	11
2.1- Isotope.....	14
2.2- Occurrence de l'élément, extraction minière et purification	14
2.3- Minerais et extractions minières, réserves.....	16
2.4- Propriétés physiques et chimiques du corps simple métal, préparation et alliage	16
2.5- Alliage à base de manganèse	18
2.6- Utilisation du manganèse.....	20
2.7- Agriculture et élevage	23
2.7.1- Agriculture.....	23
2.7.2- Elevage	24
2.8- Toxicité	25
2.9- Radio toxicité.....	26
III- Le manganèse dans le monde	27
3.1- Productions minières en milliers de t de Mn contenu dans les minerais (2016).....	29
3.2- Les principaux producteurs en milliers de t de minerai (en 2016)	30
3.3- Commerce international en milliers de t de minerai (en 2016).....	32
3.4- Réserves de minerais riches	32
3.5- MÉTALLURGIE.....	33
3.6- Métal	34
IV- Exemple de minéralisations du manganèse au Maroc	36
4.1-Gisement de manganèse d'Imini	36
4.1.1- Minéralogie et géochimie	37
4.1.2- Chronologie	37
4.1.3- Succession des remplissages du Karst (Minéralisation et sédiment interne).....	40
4.1.4- Age relatif des différents évènements géologiques (Karstification- sédiment interne ou Karst- minéralisation manganèse.....	41
4.1.5- Composition des fluides porteurs de minéralisation	42
4.1.6- Source du manganèse et dépôt	43
4.1.7- Processus ayant favorisé la précipitation des oxyhydroxydes de manganèse	43

4.2- Gisement de manganèse de Bouarfa	44
4.2.1-Le Haut Atlas de Bouarfa.....	44
4.2.2-Gitologie du manganèse	49
V- Exemple de minéralisations du manganèse au Gabon	52
5.1- Situation géographique générale.....	53
5.2- Situation géographique du site	54
5.3- Contexte géologique	55
5.4- Contexte hydrologique et hydrogéologique	58
5.4.1- Contexte hydrologique.....	58
5.4.2- Contexte hydrogéologique.....	59
5.5- Cadre réglementaire	59
5.6- Le code de l'environnement	59
5.7- Le code minier	60
5.8- Activités de COMILOG	60
5.9- Méthode d'exploitation et procédé de production du minerai.....	61
5.9.1- Méthode d'exploitation du minerai	61
5.9.2- Procédé de production du minerai	62
5.10- Le minerai de Mn	63
5.10.1- Agglomérés et fine de minerai	63
5.10.2- Silicomanganèse (SiMn)	63
5.10.3- Manganèse métal électrolytique (EMM)	64
VI- Synthèse	65
Conclusion	66
Références bibliographiques.....	67

Table des illustrations

Figure 1: Sulfate de manganèse anhydre.....	10
Figure 2: Pyrolusite.....	12
Figure 3: Dioxyde de manganèse	14
Figure 4: Nodule polymétallique manganèse-fer.....	15
Figure 5: Corps simple manganèse métal	17
Figure 6: Ferromanganèse carburé, matériau intermédiaire.....	19
Figure 7: Pile au Mn.....	21
Figure 8: Décor chinois au dioxyde de manganèse, faïence de grand feu, La Rochelle.....	22
Figure 9: Déficience de Mn; légères tâches blanchâtres sur une feuille de rose.....	24
Figure 10: Répartition du Manganèse dans le monde	27
Figure 11: Production de ferromanganèse et de spiegeleisen entre 1970 et 2015.....	28
Figure 12: Schémas de production.....	35
Figure 13:A) Localisation du district d'Imini sur la carte des grands ensembles structuraux du Maghreb. B) Bande minéralisée d'environ 20-30 km d'orientation N70°E sur la carte géologique locale. C) Log stratigraphique détaillé au gisement de Lantenois.....	36
Figure 14: Séquence minéralogique proposée de la roche hôte dolomitique par des oxydes et hydroxydes de Mn.....	38
Figure 15: Schémas synthétique illustrant la relation entre la minéralisation manganésifère et les différents types de sédiments interne (L1, L2, L3, L4, L5).....	41
Figure 16: Succession des évènements géologiques.....	42
Figure 17: Processus de précipitation des oxyhydroxydes de Mn	43
Figure 18: Carte géologique simplifiée présentant le Haut Atlas de Bouarfa compris entre le Haut Atlas oriental à l'Ouest et l'Atlas Saharien à l'est (d'après la carte au 1/1000000)	45
Figure 19: Evolution W-E des profils topographiques N-S du Haut Atlas Oriental et de Bouarfa. Les principales évolutions s'observent au niveau des reliefs septentrionaux et du cœur de la chaîne....	45
Figure 20: Principales unités structurales et accidents actifs à l'hercynien (d'après Houari et Hoepffner,2003)	47
Figure 21: Modèle structural de l'évolution de la chaîne hercynienne durant le carbonifère supérieur au Maroc d'après Houari et Hoepffner,2003	47
Figure 22: Schémas paléogéographique du Lias moyen dans le Haut Atlas de Bouarfa et les Hauts plateaux.....	48
Figure 23: Schémas illustrant différents environnements métallogéniques de manganèse et différents types de source du Mn inspiré de Crespo et Lunar 1997	49
Figure 24: Schémas structural du domaine de Bouarfa et localisation des minéralisations de Mn (Pouit et Jouravsky, 1965)	50
Figure 25: Extrait de la carte géologique du secteur de Bouarfa d'après la carte géologique d'Anoual Bouanane (1/20000 è).....	50
Figure 26: Galeries de la mine de Mn dans les calcaires Liasique.....	51

Figure 27: Minéralisations de Mn et de Fer dans la zone	51
Figure 28: Carte des quatre plateaux du gisement de manganèse de Moanda	53
Figure 29: Carte hydrographique du Gabon.....	54
Figure 30: Localisation de la zone d'étude	55
Figure 31: Carte géologique de la région de Moanda	55
Figure 32: Colonne stratigraphique du Francevillien sédimentaire	56
Figure 33: Position du minerai de manganèse dans la colonne stratigraphique du Francevillien.....	57
Figure 34: Les différents niveaux du gisement de manganèse de Moanda.....	58
Figure 35: Carte hydrographique du plateau de Bangombé.....	59
Figure 36: Processus de production du Mn à COMILOG	61
Figure 37: Technique d'exploitation en gradients	62

Liste des tableaux

Tableau 1: Tableau périodique des éléments	10
Tableau 2: Les propriétés physiques et chimiques	17
Tableau 3: La production mondiale de Manganèse	29
Tableau 4: Les principales mines	29
Tableau 5: Les principaux producteurs du minerai.....	31
Tableau 6: Les principaux exportateurs de Manganèse.....	32
Tableau 7: Les principaux importateurs de Manganèse	32
Tableau 8: Reserves de minerais de manganèse (Mn>44%).....	33
Tableau 9: Ages obtenus par datation sur cryptomélane à différents gisements du district d'Imini par les méthodes K/Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	39
Tableau 10: Volume de minéralisations de Mn et Fe de Bouarfa	52
Tableau 11: Chiffre d'affaire de la COMILOG	52

Introduction

Le manganèse est un métal gris, dur, cassant, très oxydable, de numéro atomique 25, de masse atomique 54,93 et de symbole Mn. Les minerais de manganèse; oxydes et hydroxydes de manganèse; carbure, chlorure, iodure de manganèse; carbonate, citrate, lactate, sulfate de manganèse. L'acier au manganèse est caractérisé par sa dureté et sa résistance à l'abrasion (*P. Rousseau, Hist. techn. et invent., 1967, p. 303*).

Le manganèse est très voisin du fer par les propriétés et les caractères généraux de ses combinaisons, il est surtout présent à l'état d'oxydes. (*M. Gélosio, J. Faucherre dsNouv. traité de chim. minérale, Paris, Masson, t. 16, 1960, p. 693*).

Les principaux gisements de manganèse sont très concentrés géographiquement et seulement certains pays y sont dotés. L'Afrique n'en fait pas exception mais elle recèle tout de même de nos jours le premier producteur de manganèse à haute teneur.

Dans ce travail qui ne se veut pas exhaustif, nous verrons les généralités sur le manganèse, sa répartition à travers le monde, les principaux producteurs de manganèse et nous verrons deux cas pratiques de gisements de manganèse ainsi que leurs mécanismes de formations.

I- Généralités sur le manganèse dans le monde

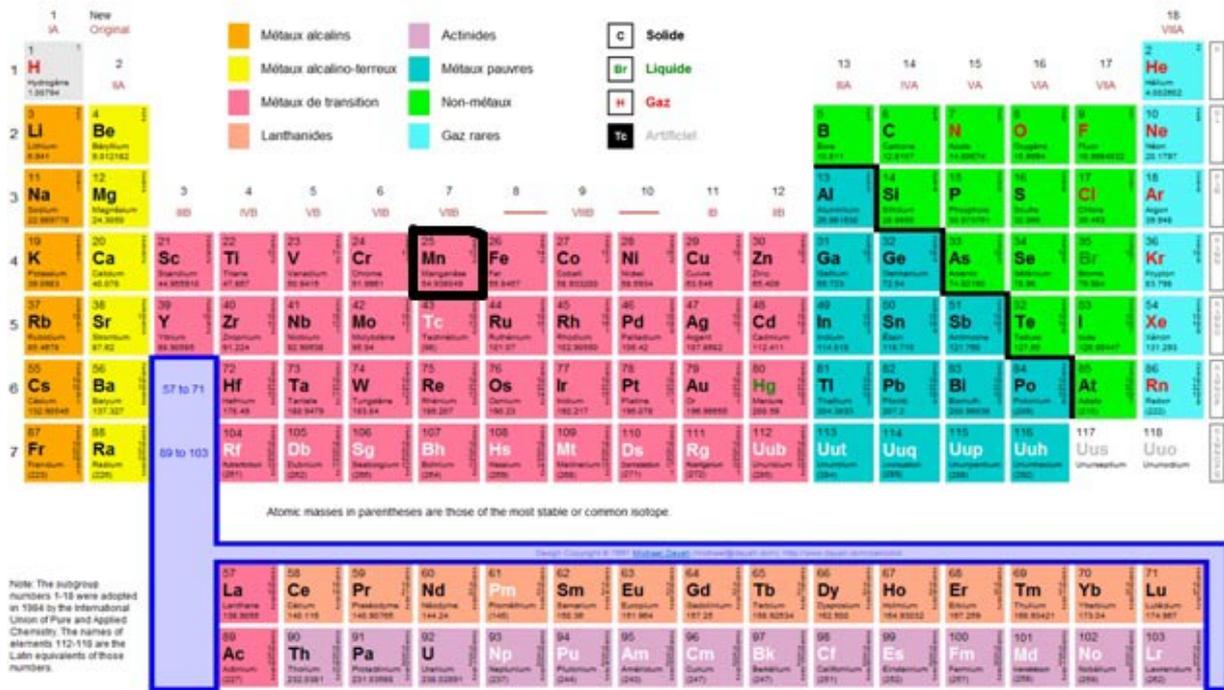
Le **manganèse** est un élément du **groupe VII** et de la **période IV** du tableau périodique des éléments chimiques, donc du milieu de la première série des métaux dits *de transition*. Le groupe du **manganèse** comprend pour les chimistes *le manganèse*, le *technétium*, le *rhénium* et accessoirement, le transactinide radioactif *Bohrium* Bh produit de la fusion thermonucléaire¹. La structure électronique de l'atome de manganèse soit [Ar] 4s² 3d⁵ justifie un état d'oxydation maximal égal à 7 ou VII². Dans la nature, les états II et III (ce dernier stabilisé sous forme de complexes) sont les plus communs. Le manganèse, prenant 1,55 comme valeur d'*électronégativité de Pauling*, est l'élément le plus électropositif et aussi le plus abondant de ce septième groupe secondaire, il est beaucoup plus réactif que le rhénium, de même que dans leurs groupes respectifs, c'est-à-dire le sixième et le huitième, le chrome et le fer le sont du tungstène et de l'osmium. Le technétium, un des premiers éléments produit par l'homme, est quasi-inexistant naturellement.

¹ J.D. Lee, opus cité et, pour l'extension succincte du groupe à la chimie nucléaire, Hans Breuer, opus cité.

² Courte présentation du Mn par le National Laboratory de Los Alamos.

Tableau 1: Tableau périodique des éléments

Tableau Périodique des Éléments



Alors que le corps simple métal n'est pas magnétique, le corps composé sulfate de manganèse, sous forme de cristaux incolores accumulés en poudre blanche, montre des propriétés magnétiques³.



Figure 1: Sulfate de manganèse anhydre

³ Le Mn décrit par le professeur Poliakoff de l'université de Nottingham, avec en particulier cette « bizarrerie » de propriétés magnétiques et autres expériences colorées caractéristiques.

Le manganèse relativement abondant figure à la quatrième place des métaux usuels de nos sociétés modernes, après le fer, l'aluminium et le cuivre⁴.

II- Historique

La minéralogie et la chimie suédoise ont révélé l'élément « manganèse » dans la magnésie noire ou « *magnesia nigra* » en latin, soit le dioxyde de manganèse ou le minéral naturel pyrolusite de formule chimique MnO_2 ⁵. Ce composé minéral bien connu dans l'Antiquité prend sa dénomination de la cité lydienne de Magnésie du Sipyle, qui en faisait commerce.

Le chimiste **Bergman** lance les études sur la magnésie noire où il soupçonne un élément inconnu, son étudiant **Carl Wilhelm Scheele** est le premier chimiste à reconnaître que le "manganèse" est un élément chimique singulier, en utilisant la magnésie noire pour générer des gaz oxydants, l'oxygène en 1773 et le chlore en 1774, le gaz oxygène étant évidemment dénommé plus tard par Lavoisier. Scheele laisse son collègue, le chimiste préparateur **Johan Gottlieb Gahn**, isoler le corps simple manganèse métal pur en 1774 par réduction du dioxyde de manganèse en creuset avec du carbone⁶. **Klaproth** qui reproduit sa préparation lui donne en 1808 un nom latin "magnesium" et allemand *das Magnesium (sic)* de manière éphémère, alors que **Humphrey Davy** avait appelé *magnium* l'élément et corps simple magnésium actuels.

Le chimiste français **Guyton de Morveau** lui donne finalement dans sa nomenclature des éléments d'inspiration **lavoisienne** le nom de manganèse en 1785, en prenant un mot français manganèse, désignant depuis la fin du XVI^e siècle pour les hommes de l'art la magnésie noire⁷. Ce dernier faisant référence au mot italien ou vénitien *manganese* désignant également la magnésie noire, probablement issu du latin médiéval *manganesa* ou *manganesia nigra*, après altération de *magnesia nigra*, à moins qu'il s'agisse d'un codage dialectal des verriers médiévaux de l'île de Murano.

Les propriétés magnétiques de la pyrolusite par ailleurs le plus souvent intimement associée à l'oxyde de fer ou magnétite étaient déjà connues, le terme gréco-latin de genre masculin *magnes*, *magnetis*, le plus souvent *magnetem* ou *magnes lapis* de même origine, désigne également l'aimant, "pierre de magnésie" ou "pierre d'aimant", qui manifeste une force ou puissance, alors que le terme féminin *magnes(ia)* affublé d'un qualificatif désigne une matière particulière.

⁴ Introduction facile par la société chimique de France, 2016

⁵ Le terme de magnésie noire est aussi très souvent réservé à un minéral produit d'altération de la pyrolusite, la manganite $\text{MnO}(\text{OH})$ ou à des dérivés similaires. Ce dernier corps minéral cité, souvent en aiguilles, était dénommé autrefois "acerdèse" à l'instar d'autres oxyhydroxydes d'aspects similaires. Manganite ou oxyhydroxyde de Mn(III) cubique

⁶ D. N. Trifonov et V. D. Trifonov, "Chemical Elements: How They Were Discovered", édition Mir de 1982 traduite du russe par O.A. Glebov and I.V. Poluyan, 1984. En particulier chapitre IV

⁷ Jacques Faucher et coll., « Manganèse », *Encyclopædia Universalis*, opus cité, donne les rudiments de la découverte de l'élément. Cette dénomination française de "manganèse", synonyme de magnésie noire, plus tard abrégée en manganèse, est attestée en 1578 par les écrits de Vigenère sur l'empire ottoman ou sa traduction des "Tableaux de Philostrate". Ces données sont assez communes, que ce soient dans le Trésor de la langue française, à l'entrée manganèse, ou les multiples éditions de Dictionnaire étymologique et historique du français de Albert Dauzat, Jean Dubois, Henri Mitterand. La nomenclature française serait à l'origine du latin scientifique *manganesium*, qui, abrégé en allemand technique, donne le mot neutre *das Mangan*



Figure 2: Pyrolusite

La magnesia nigra, ce corps pigment minéral noir, inséré naturellement ou artificiellement dans les argiles ou les ocre, est d'ailleurs utilisé depuis la Préhistoire dans les peintures de plus de 17000 ans⁸. Les Égyptiens et les Romains utilisaient des composés de manganèse dans la fabrication du verre, pour colorer ou décolorer celui-ci. La magnésie noire, ce composé de dioxyde de manganèse naturel assez commun, était et est toujours employée pour blanchir le verre, car les coulées de verre sont souvent verdies par les ions ferreux. Le terme de minéralogie "pyrolusite" rappelle ce savoir-faire vitrier antique, car il signifie en grec "ce qui se dissout (et agit) par le feu". MnO_2 est un oxydant des ions ferreux Fe^{2+} en ions ferriques Fe^{3+} , laissant un verre incolore à brun selon la concentration. Ce bioxyde de manganèse utilisé dans les verreries était dénommé "savon des verriers", puisqu'il servait à blanchir un verre plus ou moins assombri, opacifié ou noirci.

On a trouvé du manganèse dans les minerais de fer utilisés par les peuplades helléniques, notamment les Lacédémoniens ou Spartiates. Il semble plausible que l'exceptionnelle dureté de l'acier spartiate proviennent de la production régulée d'un alliage fer-manganèse. Les hommes de l'art, depuis l'Antiquité, sans connaissance chimique moderne des corps minéraux, savent utiliser la magnésie noire ou oxyde de manganèse naturel en tant que "fondant actif". Minerais de fer et oxydes de manganèse donnent par réduction au charbon de bois divers composés ferromanganèses, employables pour fabriquer des lames de fer à couche d'acier ou des bronzes spécifiques après coulée avec le cuivre.

Au XI^e siècle, des textes arabes signalent que l'ajout de magnesia nigra dans la production d'aciers fondus en creuset en augmentait la résistance (acier de Damas).

Au XVII^e siècle, le chimiste allemand **Johann Rudolf Glauber** réussit à produire le permanganate. Dans la première moitié du XVIII^e, le dioxyde de manganèse était utilisé pour la fabrication du chlore. Au XIX^e siècle, il s'agit d'un oxydant commun dans les laboratoires et

⁸ Thèse de géologie appliquée d'Émilie Chalmin, opus cité

dans l'industrie. Il sert à préparer à l'échelle industrielle les gaz oxygène ou chlore, ainsi que les chlorures décolorants comme l'eau de Javel, l'eau de Labarraque ou encore le chlorure de calcium, avant le procédé solvay.

Vers le début du XIX^e siècle, des scientifiques commencèrent à étudier l'utilisation du manganèse dans la fabrication de l'acier, et obtinrent des brevets. En 1816, on remarqua qu'ajouter du manganèse au fer le durcissait sans le rendre plus cassant. En 1858, le premier procédé de fabrication de l'acier (procédé Bessemer) lance l'utilisation du manganèse en métallurgie, en suivant les techniques mises au point par Robert F. Mushet. En effet, le manganèse bloque sous forme de scories le soufre des mauvais minerais de fer. La moindre trace de sulfure de fer, fléau pour les anciens forgerons, rend l'acier cassant. Le manganèse bloque aussi le gaz oxygène dissous dans les coulées des procédés modernes, et la formation facile du dioxyde de manganèse évite la formation malvenue des poches d'air, c'est-à-dire les boursoufflures au refroidissement des coulées⁹. Les alliages à base de fer, manganèse et carbone, à cassure miroitante, nommés Spiegeleisen en langue technique allemande (littéralement "fer à miroir" ou "miroir/fer"), puis vers 1890 par abréviation "spiegel" en langue technique internationale, désigne la fonte spéculaire du procédé Bessemer.

Au début de la Belle Époque, l'acier au manganèse, très dur, résistant à l'abrasion, s'impose durablement pour l'usage des rails de chemins de fer alors qu'une grande proportion des hélices de navire est moulée avec des alliages de cuivre et de ferromanganèse et que se développent, selon le même principe et pour des applications similaires, les "bronzes au manganèse".

Le chimiste français **Gabriel Bertrand**, à la suite du chimiste-naturaliste **Hikorokuro Yoshida**, spécialiste nippon de l'arbre à laque remarque que le manganèse à faible dose joue un rôle d'engrais catalytique pour les plantes cultivées, favorisant l'assimilation des engrais¹⁰. Ce chimiste et biologiste français, par ailleurs à l'origine de la notion d'oligo-éléments, ouvre la voie à l'agrochimie et aux cultures intensives. L'oligoélément manganèse, biocatalyseur du vivant à faible dose, a été utilisé pour des applications thérapeutiques à la suite de travaux de **Jacques Ménétrier**.

Le dioxyde de manganèse est utilisé précocement comme dépolarisant entourant la cathode de la pile sèche de **Georges Leclanché**. La cathode des batteries alcalines ou piles alcalines classiques, initialement à anode de zinc, mise au point par une équipe autour de **Lewis Urry** amélioré par celles de **Samuel Ruben** ou de **Karl Kordesch** au cours de ce dernier siècle, est préparée à partir de dioxyde de manganèse et de poudre de carbone. Le dioxyde de manganèse ainsi élaboré se retrouve dans les piles et batteries au lithium mise au point à la fin du XX^e siècle.

⁹ Luft 1997. Comme le rappelle dans les usages Jacques Faucher et coll., « Manganèse », Encyclopædia Universalis, opus cité, cet emploi ancien de désulfuration, de désoxygénation ou de recarburation tend à disparaître dans le haut fourneau. Ces traitements purificateurs laissaient ainsi MnO₂ et MnS dans les scories sidérurgiques.

¹⁰ J.S. Mac Hargue, The role of manganese in plants, Journal of American Chemical Society, 44, 1922, p. 1592-1598.



Figure 3: Dioxyde de manganèse

2.1- Isotope

Le manganèse possède **26 isotopes** artificiels connus de nombre de masse variant entre 44 et 69, et **sept isomères nucléaires**. Un seul de ces isotopes, ^{55}Mn , est stable et représente la totalité du manganèse naturel, faisant du manganèse un élément monoisotopique et également un élément mononucléidique. Sa masse atomique standard est donc la masse isotopique de ^{55}Mn : 54,938 045(5) u (unité de masse atomique unifiée).

2.2- Occurrence de l'élément, extraction minière et purification

Le manganèse est le troisième métal de transition, le plus abondant dans la croûte terrestre, après le fer et le titane. Le clark est de l'ordre de 1 000 g à 850 g par tonne dans la croûte terrestre, les valeurs estimées sont nettement plus faibles, entre 1 500 g et 1 600 g par tonne dans les granitoïdes et plus élevées entre 400 g et 500 g par tonne dans les roches magmatiques basiques. Il s'agit d'un élément moyennement abondant.

Le manganèse apparaît également, et en particulier à l'état de composés de Mn hydratés associés à des micro-grains de quartz, d'argiles et de feldspath, dans ce que l'on appelle des nodules polymétalliques sur le fond du plancher de l'océan¹¹. Les nodules les plus intéressants économiquement ont une granulométrie de l'ordre de 8 cm de diamètre moyen et peuvent contenir en moyenne 30 % en masse de composés de Mn. L'eau de structure est souvent en proportion équivalente ou supérieur en masse. Ces nodules comprennent aussi contenir du fer, du nickel, du cobalt, du cuivre, du zinc, du molybdène, du titane, du cérium parfois à raison de 1,5 à 50 %, mais le plus souvent en faibles teneurs. Quelques aires abyssales du Pacifique supporteraient environ 120 000 kg/km² de manganèse et les réserves de minerais manganifères virtuellement regroupées pourraient dépasser trente milliards de tonnes. Mais l'exploitation est délicate du fait et de la granulométrie centimétrique et de la profondeur des dépôts, et non sans conséquence sur la biodiversité des fonds océaniques.

Les nodules d'oxydes métalliques à base de Fe et Mn proviennent à l'origine de l'érosion de dépôts primaires de silicates de manganèse. Ils peuvent aussi provenir de façon plus récente de la corrosion d'acier des navires ou des installations anthropiques.

¹¹ PiperDZ (1974) Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(7), 1007-1022.

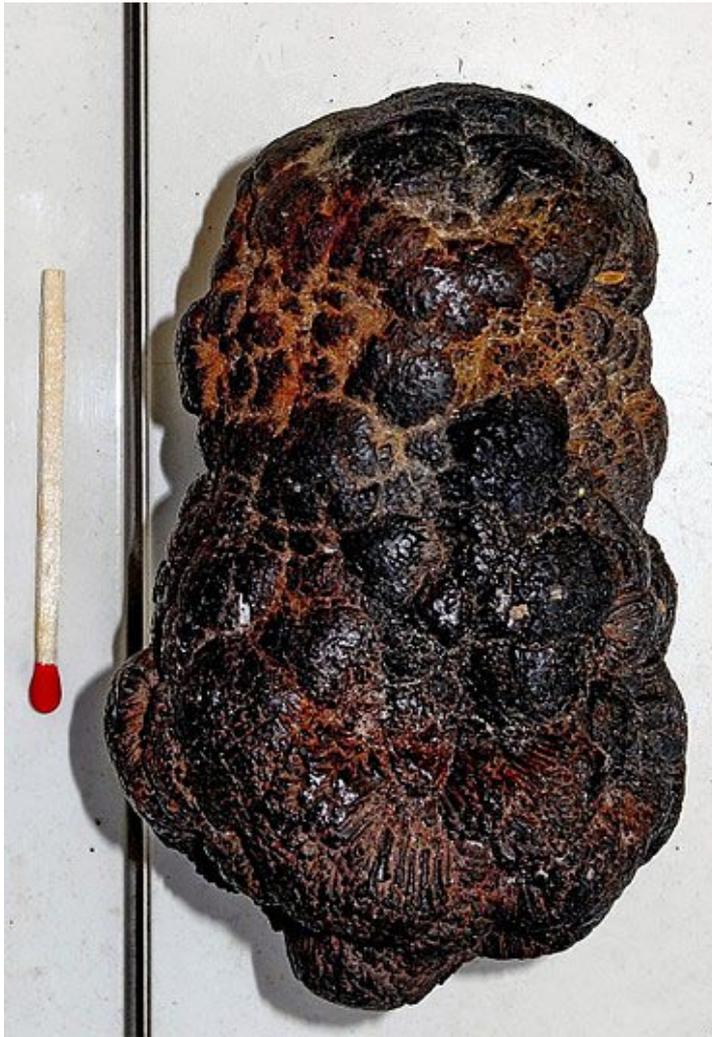


Figure 4: Nodule polymétallique manganèse-fer

L'élément manganèse se retrouve dans de nombreux silicates, par substitution avec l'ion ferreux, soit dans divers oxydes. Le manganèse passe facilement en solution, il peut ensuite précipiter et se concentrer dans des roches sédimentaires chimiques, comme les minerais oolithiques à gangue calcaire, les minerais à gangue siliceuse ou dolomitique, ou les nodules polymétalliques déjà décrits.

La pyrolusite MnO_2 quadratique et la rhodochrosite $MnCO_3$ c'est-à-dire le "manganspath" ou dialogite des anciens chimistes ou minéralogiste, la rhodonite $CaMn_4(Si_5O_{15})$, la braunite Mn_7SiO_{12} , voire la manganite $MnO(OH)$ monoclinique en aiguilles présentant des macles noires à brunes et la hausmannite Mn_3O_4 des filons hydrothermaux et des roches sédimentaires oolithiques sont des minéraux communs. L'acérodèse $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, la braunite et l'hausmannite peuvent être communes dans certains sols. L'alabandite (en) ou autrefois alabandine est un sulfure de manganèse cubique MnS .

Il existe d'énormes gisement d'oxydes de manganèse non cristallins accompagnant parfois la pyrolusite, ils sont nommés d'un terme générique le wad.

Le manganèse natif a été mis en évidence à l'échelle micrométrique par une équipe géologique russe en 2001, mais la validation de l'étude, il est vrai délicate sur ces échantillons très rares, a été rejetée par l'association internationale de minéralogie. Les nombreux minéraux du manganèse, sous forme de composés chimiques de manganèse, sont surtout

associés en pratique aux minerais de fer ou, à défaut, aux diverses roches contenant en quantité non négligeable du fer et du chrome. L'eau ferrugineuse peut exceptionnellement contenir une concentration maximale de divers anions manganèse de 0,5 g/l.

2.3- Minerais et extractions minières, réserves

Les minerais les plus abondants sont des oxydes de manganèse : la pyrolusite MnO_2 , l'ancienne psilomélane $[(Ba,H_2O)_2Mn_5O_{10}]$, le groupe des cryptomélanes ou de la coronadite, des hydroxydes ou oxyhydroxydes produits d'altération, comme des mélanges de vernadite, birnessite... ou encore des carbonates comme la rhodochrosite ($MnCO_3$). Ils sont trouvés dans des gisements « stratiformes syngénétiques, sédimentaires ou hydrothermaux-sédimentaires (surtout en milieu détritique, mais aussi en milieu carbonaté) ou volcano-sédimentaires, résultant d'une précipitation chimique en milieu aqueux, sous conditions physico-chimiques favorables ».

Avant le milieu du XIX^e siècle, en France, les minerais exploités qui correspondent à un grand nombre de minéraux, en particulier oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes, silicates... de manganèse insérés dans des roches se nomment communément sous une dénomination générique « la manganèse ». Les mines du secteur de Périgueux, de Saint-Martin... en Dordogne, sont actives sous l'Ancien Régime : le manganèse s'y dénommait "pierre de Périgueux". Les divisions minéralogiques sous le Consulat et l'Empire signalent en particulier les départements producteurs de Saône-et-Loire (secteur minier réputé de Romanèche, près de Mâcon), de la Loire, du Bas-Rhin (Dambach), de la Sarre (mine de Kreslenich, canton de Wadern), du Gard (mine cévenole de Saint-Jean de Gardonnenque) et du Périgord¹².

2.4- Propriétés physiques et chimiques du corps simple métal, préparation et alliage

Le manganèse Mn est un solide grisâtre ou gris-blanchâtre, un métal dur gris-blanc ou grisâtre brillant qui ressemble au fer. Les atomes dont le rayon sphérique avoisine 1,4 Å constituent un cristal de système réticulaire cubique centré, de paramètre de maille 6,28 Å. C'est un métal clair de densité 7,2 à 7,44 (pur), avec une dureté Mohs de l'ordre de 5 à 6 ½, très cassant et fragile. Ce corps simple métal existe sous quatre formes allotropiques ou variétés cubiques, le $Mn\alpha$ de densité 7,44 le plus commun stable jusqu'à 742 °C avant de se transformer en $Mn\beta$, forme classique de plus faible densité 7,29 obtenue par aluminothermie, puis de suite en $Mn\gamma$ à 742 °C et en $Mn\delta$ après 1 160 °C. Ces transformations de structures cristallochimiques sont réversibles. Les dépôts de métal Mn par électrolyse laisse essentiellement une phase $Mn\gamma$ de densité minimale 7,18 qui se transforme rapidement au repos à température ambiante en $Mn\alpha$ ¹³.

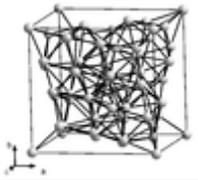
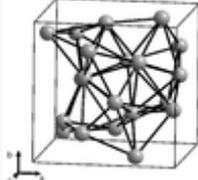
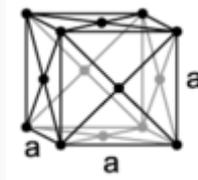
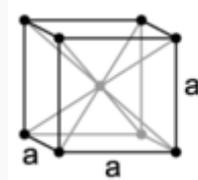
¹² Nicolas Desmarest, Encyclopédie méthodique. Géographie Physique, éditeur H. Agasse, Paris, 1811, en particulier Tome IV, 780 pages, en particulier page 231 de l'article France. Les anciennes mines vosgiennes de Gemaingoutte, de Ban-de-Laveline, du Tholy sont déjà abandonnées vers 1800.

¹³ Jacques Faucherre et coll., « Manganèse », Encyclopædia Universalis, opus cité, chapitre 2, propriétés.



Figure 5: Corps simple manganèse métal

Tableau 2: Les propriétés physiques et chimiques

Variétés allotropiques	Mn _α	Mn _β	Mn _γ	Mn _δ
Structure cristalline				
Système cristallin	cubique	cubique	cubique	cubique
Nombre de coordination	16+16+13+12	14+12	12	8
Groupe d'espace	<i>I43m</i>	<i>P4₁32</i>	<i>Fm3m</i>	<i>Im3m</i>
Paramètre de maille	a = 891,1 pm	a = 631,5 pm	a = 386,3 pm	a = 308,1 pm
Nombre d'atome par maille élémentaire	58	20	4	2
Masse volumique calculé (g/cm ³ théorique)	7,463	7,24	6,33	6,238

Le manganèse est moins fusible que le fer en atmosphère inerte, il fond sans difficulté vers 1 246 °C, et bout vers 2 061 °C. L'oxydation ou "attaque par l'oxygène" est très lente à température ambiante. Mais, chauffé à l'air, il est facilement oxydé, il brûle, l'oxydation vive ou "combustion" laissant du tétraoxyde de manganèse Mn₃O₄. La poudre fine de manganèse s'enflamme spontanément à l'air à température ambiante. En masse, il peut s'oxyder d'ailleurs à l'air en donnant du dioxyde de manganèse MnO₂.

Le manganèse est antiferromagnétique, il n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le premier potentiel d'ionisation s'élève à 7,434 V. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques. La conductivité électrique est 4 % IACS, c'est-à-dire définie par rapport à celle du cuivre pur.

Il est attaqué aisément par les acides dilués, et même par l'acide acétique. Dans ce cas, le métal libère des cations divalents Mn²⁺ suivant le potentiel de réaction d'équilibre électrochimique réversible.



L'attaque par l'acide nitrique concentré libère l'équivalent de cations tétravalents ou MnO₂. Il se dissout dans les acides en produisant un dégagement d'hydrogène. Il réduit les acides oxydants, par exemple l'acide sulfurique en acide sulfureux.

2.5- Alliage à base de manganèse

Le manganèse est souvent en alliage avec le fer, il donne des aciers plus durs, à propriétés mécaniques spéciales. Le manganèse, noté par convention M en sidérurgie ancienne, est en particulier introduit dans l'acier par les ferroalliages de la sidérurgie, qui se décline en ferromanganèse, en silicomanganèse. Le manganèse est surtout un métal d'addition, qui accroît les qualités chimiques et mécaniques des fontes et des aciers. Les aciers modernes à faibles teneurs en Mn, de l'ordre de 2 % en masse sont faciles à travailler à températures élevées. Les superalliages de fer et de manganèse admettent à minima 8 à 15 %, ce qui augmente notablement la force de traction, la dureté et la résistance à d'éventuels chocs violents du matériau. L'acier de Hadfield à 12 ou 13 % en masse de manganèse durcit sous la contrainte, sous les chocs répétés. L'acier mis au point par Robert Hadfield résiste bien à l'usure et aux chocs fréquents.



Figure 6: Ferromanganèse carburé, matériau intermédiaire

Parmi les alliages avec le fer, n'oublions pas la fonte manganée. Certains alliages Fe Mn, avec éventuellement Si et/ou Cr, ont des propriétés superélastiques. D'autres alliages, tels que $\text{Ni}_{0,52} \text{Mn}_{0,24} \text{Ga}_{0,24}$ sont à mémoire de forme ferromagnétique.

On le retrouve avec le Cr et W pour garantir l'indéformabilité de l'alliage. Ainsi les outillages, les rails d'aiguillages, les socs de charrue, les plaques de blindages ou les casques lourds de protection sont à base de ces aciers spéciaux. Il existe aussi des aciers de cémentation au Cr et B, des aciers austénitiques au Cr, Mn et Ni, des aciers spécifiques au Mn, Ni Mo, au Cr, Mn Si..., par exemple des aciers aux Mn (Ni) Mo résistants au fluage, des aciers aux Mn Cr (Ni) amagnétiques

Il est aussi présent dans les bronzes ou cuproalliages. On le retrouve de manière fréquente dans les alliages de métaux non ferreux de Al, Cu, Zn et Sn, à usage industriel. Citons le laiton au manganèse résistant à l'eau de mer, autrefois commun dans l'industrie navale.

L'alliage manganine Cu 84 % Mn 12 % Ni 4 % montre à la fois une résistivité électrique très faible de l'ordre de $0,45 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ et une variation linéaire de celle-ci sous des pressions très élevées. L'introduction de Mn permet ainsi de fabriquer des résistances électriques calibrées ou standard, des thermocouples électriques, des dispositifs magnétiques. Ainsi des manomètres électriques garantissent à des températures élevées la haute précision de mesures de pression de l'ordre de $30 \times 10^6 \text{ hPa}$.

L'alliage constantan à base de Cu 55 % Ni 44 % Mn 1 % avec Zn et Sn présente une résistivité électrique quasi-stable, de l'ordre de $1 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ à 20°C .

Le manganèse permet d'obtenir des alliages d'aluminium à rigidité renforcée, par exemple des boîtes cylindriques pour boissons. On retrouve aussi ces alliages résistants à la rupture dans l'industrie automobile.

Les alliages de manganèse et de titane servent pour les moulages d'acier. Les alliages de Mn avec le Ni sont intéressants pour leur malléabilité. Notons aussi les alliages légers avec le silicium, le cobalt, le zinc, l'étain, le bismuth, où Mn améliore les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion.

2.6- Utilisation du manganèse

Près de 90 % de la production de manganèse est utilisée pour la préparation d'alliages ferreux et non-ferreux. On le retrouve, encore principalement dans les aciers. Le manganèse est utilisé pour conférer certaines propriétés mécaniques. Un acier au manganèse peut en contenir par exemple jusqu'à 14 %. Il possède une résistance élevée contre la corrosion et est amagnétique. Ce type d'acier est également utilisé pour les barreaux et pour les portes de prisons (en le limant, l'alliage se durcit). Des plaques d'acier au manganèse de différentes épaisseurs, autrefois présents dans les casques lourds des soldats, par exemple les modèle 1951 ou modèle 1978 français ou les blindages, ou aujourd'hui encore dans les casques de sécurité d'ouvriers du bâtiment, sont communément utilisées pour les mobiliers de sécurité au niveau de la protection antiperçage des parties sensibles.

La poudre de manganèse est utilisée en soudure, par exemple à l'arc à l'électrode enrobée à haute température.

Le corps simple est notamment utilisé ou présent dans les productions métallurgiques industrielles que sont les aciers durs et résistants, par exemple l'acier des rails et notamment des aiguillages, de l'outillage, des roulements, du mobiliers de sécurité, des socs de charrues... Les aciers à outils sont à base de Cr, Mn (éventuellement Si), ou encore des aciers perfectionnés aux Cr, V, Mn et Si.

Les aciers au manganèse sont améliorés par l'adjonction de nickel pour les usages aux basses températures. Les aciers spéciaux au manganèse à 0,3 % de carbone sont employés pour le formage à froid. Ce sont aussi des aciers de moulage, comme les aciers austénitiques au manganèse. Les aciers au manganèse carbone sont aptes à la trempe superficielle. Les aciers au manganèse chrome, ou au manganèse bore sont des aciers de cémentation. Les aciers carbonés au bore et manganèse sont des aciers typiques de boulonnerie, alors que les aciers au manganèse et nickel sont préférés pour les chaînes. Les aciers moyennement carbonés au Mn et Mo, servent à fabriquer les tubes pour des structures légères et résistantes, comme les cadres de vélo de course en Reynolds 531. Les aciers faiblement carbonés aux Mn, Cr type staballoys servent à fabriquer des tiges inoxydables, comme les tiges des plates-formes de forages.

Il l'est aussi dans les alliages légers d'aluminium, souvent avec le chrome, et les divers bronzes au manganèse, qui font briller les hélices de bateau. Le manganèse, peu soluble dans l'aluminium, augmente la résistance des alliages d'aluminium et les propriétés frottantes (tribologie) de l'alliage contre les aciers. L'addition de manganèse - à raison de 5 à 15 % - augmente la résistance à la corrosion, par exemple pour des hélices, des gouvernails qui doivent résister à l'eau de mer.

Le dioxyde de manganèse MnO_2 est un agent d'oxydation et de désulfuration du fer et des aciers. Il permet le brunissage des aciers, tels que les canons de fusils, les tubes et pièces d'artilleries. Le dioxyde de manganèse, en combinaison avec d'autres oxydes par frittage, permet de produire des aimants céramiques. Il est utilisé pour les soudures. Il sert parfois à la déferrisation.



Figure 7: Pile au Mn

Il s'agit du dépolarisant historique de la pile Leclanché, ou aujourd'hui des pile salines. L'électrode centrale (positive) de cette pile est garnie de dioxyde de manganèse (MnO_2) ou de composés électrochimiques à couches beaucoup plus sophistiqués (mais assez similaire pour les non-spécialistes) qui jouent le rôle de stockage et de régulation électrochimiques. Le chlorure de manganèse (II) est un électrolyte des piles et batteries.

Le dioxyde de manganèse est une matière première de base pour la chimie du Mn. Il peut servir à la fabrication des permanganates par fusion alcaline oxydante, il est aussi largement utilisé en chimie organique et dans la fabrication technique de l'uranium, en tant qu'oxydant. C'est un catalyseur en chimie. Son action catalytique dans la décomposition du chlorate de potassium appliqué à la préparation ancienne de l'oxygène s'explique par de multiples composés intermédiaires. C'est un siccatif pour peintures et vernis, mais aussi en imprimerie et dans le textile. L'acétate de manganèse est un agent de mordantage, ainsi qu'un siccatif pour peinture et vernis. Le chlorure de manganèse (II) est un agent siccatif de l'huile de lin. Le permanganate de potassium est un agent d'oxydation de nombreuses réactions en chimie organique.

Le dioxyde de manganèse est aussi un pigment de couleur pour verre minéraux, dans les glaçures de céramiques comme les faïences, les porcelaines et dans les émaux. Dans l'industrie verrière, l'addition de dioxyde de manganèse permet à faible dose le blanchiment des verres, et à plus forte doses leurs colorations violettes ou améthyste, brune ou noire. La couleur dépend du mode de préparation et de la composition du verre. La teinte du verre est due à des ions métalliques et à des métaux dispersés à l'état d'amas colloïdal. Notons que la couleur violette spécifique de l'améthyste, une variété de quartz teinté, est également due à la présence de fines traces ou particules de composés de manganèse.



Figure 8: Décor chinois au dioxyde de manganèse, faïence de grand feu, La Rochelle

À l'œil nu, il s'agit pourtant d'un pigment noir. Une couleur brun foncé ou noire des céramiques ou entre autres des pierres et des dalles préfabriqués peut s'expliquer par l'addition de dioxyde de manganèse généralement en combinaison avec d'autres oxydes métalliques tels que ceux du fer(II) et du chrome. Les briqueteries sont ainsi de grandes consommatrices de dioxyde de manganèse. On colore également certains types de briques avec du dioxyde de manganèse, ainsi que les tuiles pour leur rendre une couleur noire.

La famille du sulfate de manganèse est une des matières premières pour l'électrolyse industrielle du manganèse métal. Cet ancien sous-produit de l'industrie de l'aniline, pigment de teinture et de tissus, permet aussi de préparer des verres rouges et des vernis minéraux. Le silicate de manganèse est un pigment rouge géranium pour la teinture des verres et les vernis minéraux. Le carbonate de manganèse est un pigment blanc pour peinture. Les composés de pigments de manganèse se retrouvent parmi les matériaux des beaux-arts : le bleu et le violet de manganèse servent notamment en peinture.

Le chlorure de manganèse (II) est un désinfectant, ainsi que le permanganate de potassium. Le carbonate de manganèse est utilisé à faible dose en médication biocatalytique.

Le décacarbonyldimanganèse est un additif anti-détonant des essences. Il est aussi utilisé en chimie macromoléculaire.

Le manganèse est un oligo-élément très important du monde végétal, en particulier il est présent sous forme de sels plus ou moins solubles dans les engrais utilisables en culture des légumes et des agrumes. Pour compenser un manque de manganèse, on ajoute outre les engrais aux terres par exemple du sulfate de manganèse ($MnSO_4$) ou de l'acétate de manganèse $Mn(CH_3COO)_2$, à moins qu'il ne soient présent dans les mélanges pesticides (fongicides à base de manganèse). Le sulfate de manganèse est aussi un fongicide et un additif pour aliment pour bétail.

2.7- Agriculture et élevage

Dans le monde vivant le manganèse semble jouer un rôle assez semblable à celui du fer. Il est parfois considéré comme le deuxième micronutriment des cultures végétales après le fer.

2.7.1- Agriculture

Le manganèse est un élément trace typique des sols. Il est le plus souvent disponible pour des pH de sols compris entre 4 et 8. Il est aussi présent dans les sols sous forme d'oxydes insolubles, qui sont surtout formés par l'action complexe de bactéries en milieu alcalin¹⁴. La teneur des sols agricoles en Mn et celle des différents végétaux qui y croissent sont assez variables.

Faiblement assimilable par les plantes, mais aussi assimilable par voie foliaire dans certaines conditions, c'est un oligoélément qui interfère avec le microbiote du sol et qui est impliqué dans l'activation des enzymes, en lien avec le fer (par exemple dans le processus de synthèse de la chlorophylle). Un déficit en Mn peut induire (chez le blé par exemple) une diminution de la taille, du nombre et de la fertilité des grains de pollen.

Une carence de manganèse dans les sols cultivés n'est pas rare. Elle a souvent des origines multifactorielles et peut être aggravée par des chaulages massifs (comme sur certains sols bretons riches en matière organique mais acides des années 1980 : Le manganèse est généralement complexé dans des composés organiques, or ces composés deviennent insolubles si le pH s'accroît, en particulier par la présence disséminée de lait de chaux. Le manganèse assimilable, piégé, n'est alors plus assez disponible pour couvrir les exigences des cultures intenses. Les régions agricoles concernées par une carence en Mn ont appris à pratiquer un chaulage à effet modéré.

¹⁴ Ben Selinger, *Chemistry in the Marketplace : 5e éd.*, Sydney, Harcourt Brace, 1998, 588 p. (ISBN 0 7295 3300 X), en particulier note sur le manganèse et le sol p.



Figure 9: Déficience de Mn; légères tâches blanchâtres sur une feuille de rose

Les cultures exportent du manganèse, elles ont un besoin régulier d'environ 400 à 500 g de Mn par hectare. En agriculture intensive, la pulvérisation de solution aqueuse à 0,5 ou 1,5 % en masse de sulfate de manganèse peut s'imposer, ou de manière anticipée la répartition modérée de scories Thomas à 2 ou 4 % en masse de Mn (pour ce dernier choix, l'action alcalinisante ou alcaline des scories rend peu ou lentement mobilisable le manganèse). Il existe depuis les années d'entre-deux-guerres en agriculture productiviste une préconisation d'utilisation des oxydes, chlorures et carbonates de manganèse pour favoriser l'assimilation des engrais par les plantes.

Inversement au-delà de certains seuils (qui dépendent aussi des espèces ou variétés, et du pH du sol) le manganèse présente une toxicité pour les végétaux. Ces seuils peuvent être atteints sur certains sols manganésifères naturels (ou des friches industriels).

2.7.2- Elevage

Le manganèse est un activateur ou cofacteur d'enzymes (type carboxylase, peptidases ou phosphatases) présent dans les tissus vivants des animaux. Il joue un rôle crucial dans la formation du squelette, ainsi que dans le développement et le fonctionnement de l'appareil génital. Il est en particulier indispensable au niveau du lobe antérieur de l'hypophyse, qui permet la stimulation de la production d'hormones sexuelles.

Dans le cas des bovins, une carence implique un retard de croissance et de la maturité sexuelle des veaux et génisses, ainsi que des troubles de la reproduction des adultes. Une carence faible cause souvent des raideurs dans la démarche des bovins adultes, souvent au niveau du jarret droit, et surtout pour les vaches une diminution sensible de la production de lait. Les jeunes bovins nécessitent 60 mg par kilogramme de matière sèche et par jour, l'exigence est diminuée de moitié chez les bovins adultes.

Pour les volailles, il existe des maladies de l'ossification spécifique, si la teneur des aliments est trop faible en Mn, le maintien du phosphore et du calcium dans le régime

explique différents symptômes, à l'origine du pérosis ou déformation des pattes des poussins. Les poussins nécessitent 55 mg par kilogramme de matière sèche et par jour alors que les poules requièrent seulement 35 mg.

Le régime des porcs doit assurer 40 mg par kilogramme de matière sèche et par jour. Une carence implique des troubles typiques de croissance des os longs et une déformation caractéristique des pattes de devant. La reproduction des truies est perturbée, elles sont souvent victimes de chaleurs irrégulières et d'avortement.

2.8- Toxicité

Chez l'adulte humain en bonne santé, 3 à 5 % du Mn ingéré est absorbé lors du passage du bol alimentaire dans l'intestin et passe dans le sang. Ce qui n'est pas utilisé par le métabolisme normal est ensuite rapidement éliminé par le foie qui l'excrète dans la bile qui le renvoie vers l'intestin d'où il sera évacué via les excréments. Une autre partie, solubilisée en voie aqueuse, est retrouvée dans l'urine. Cependant ingéré au-delà de quelques mg/j, il devient - selon le modèle animal et les données issues de la médecine du travail - neurotoxique, induisant des troubles éventuellement graves et irréversibles du système nerveux et neuromoteur. Des rapports de cas individuels ou en séries d'intoxication sont régulièrement faits depuis 1837. Une étude canadienne a conclu que dans l'eau potable, il peut nuire aux performances cognitives et au développement intellectuel de l'enfant. Les troubles neurodégénératifs qu'il induit sont irréversibles (évoquant une maladie de Parkinson idiopathique. Selon Takser & al (2003), « Bien qu'il existe un risque d'accumulation de Mn dans le fœtus lors de la grossesse, peu d'informations existent sur les effets du développement de l'exposition de bas niveau de l'environnement chez l'homme », mais les données disponibles « suggèrent que l'exposition environnementale au Mn in utero pourrait affecter le début du développement psychomoteur » chez le nouveau-né. L'inhalation d'aérosols de dioxyde de manganèse est également dangereuse pour les voies pulmonaires, y compris chez les soudeurs. En cas d'exposition professionnelle ou environnementale et avant même l'apparition des manifestations cliniques d'une intoxication aiguë ou chronique, des tests de comportement neurologiques, neuropsychologique et neurophysiologique peuvent révéler de premiers signes de neurotoxicité du manganèse. Ils mettent en évidence un ralentissement des fonctions motrices, avec augmentation des tremblements, vitesse réduite de réponse neuromusculaire, de possibles déficit des sens olfactif et de la mémoire, des déficits intellectuels et des changements d'humeur. Selon les chercheurs Mergler et Baldwin, si plusieurs études ont suggéré une relation dose-effet, d'autres n'ont pas trouvé de relation claire entre une exposition au manganèse déterminée par des estimations et sa possible incorporation qui est détecté de manière externe par les résultats de tests neurologiques et ensuite mesurée concrètement par les divers teneurs dans le sang, l'urine ou les cheveux, qui peuvent traduire comme pour le plomb dans le cadre du saturnisme une imprégnation plus ancienne, notamment chez les enfants vivant près de zones à risques de contamination par le manganèse, notamment les zones minières ou industrielles). Le Méthylcyclopentadiényle tricarbonyle de manganèse autrefois associé au plomb dans les carburants, puis encore utilisé comme antidétonant dans l'essence mais à moindre dose en raison de sa toxicité, également utilisé comme fongicide, pourrait être une source d'exposition à ne pas négliger selon Mergler & Baldwin (il était en diminution aux États-Unis, mais alors que son utilisation progressait dans les pays pauvres).

Les mécanismes biochimiques sous-jacents à la toxicité du manganèse commencent à être mieux compris. On sait qu'il existe des susceptibilités individuelles au moins en partie

d'origine génétique et que le processus toxique impliquent l'auto-oxydation de la dopamine et une production de radicaux libres qui induiront ultérieurement des lésions neuronales. Le manganèse pourrait aussi être un perturbateur endocrinien, car les analyses faites en médecine du travail montrent qu'un faible niveau d'exposition aux oxydes de manganèse en milieu industriel suffit à induire un changement dans la répartition de la Prolactine sérique qu'on trouve aussi à des taux plus élevés chez les travailleurs exposés par rapport à des témoins appariés, et ces valeurs anormalement élevées persistent dans le temps chez ces travailleurs. D'autres marqueurs biochimiques ont fait l'objet d'évaluations, et un modèle dose-réponse d'après le Mn urinaire considéré comme marqueur d'exposition conclu à une dose de référence faible (0,4 microgrammes de Mn par litre d'urine), « ce qui impliquerait que l'exposition environnementale au manganèse peut contribuer à des taux de prolactine sérique anormalement élevée dans la population générale ». Alors que l'on constate une forte progression de la maladie de Parkinson (500 000 à 1,5 million de cas par an aux États-Unis) les médecins doivent mieux considérer l'exposition au manganèse lors du diagnostic différentiel. A priori, le Médecin du travail peut contribuer à limiter l'exposition à ce métal et par suite ses effets néfastes sur santé au travail.

2.9- Radio toxicité

Le manganèse a 29 isotopes radioactifs. Ils vont du ^{44}Mn au ^{67}Mn . Ils semblent quasi-absents dans la nature (bruit de fond indétectable) mais peuvent être bio concentrés et bio accumulés par exemple par les bryophytes aquatiques (*Fontinalis*, *Cinclidotus* et *Platyhypnidium*, avec un facteur de concentration de 15 000 à 25 000 (exprimé par rapport au poids frais) selon *Beaugelin-Seiller, 1994 cité par IRSN, 2001*) croissant en zone d'influence de rejets liquides radioactifs d'installations nucléaires.

Les plus importants des radio-isotopes (pour les rejets et applications industrielles ou de laboratoire) seraient :

- le ^{54}Mn utilisé comme radio traceur β^+ et gamma utilisé par l'industrie minière et métallurgie. Sa période radioactive est de 312,5 jours, pour une activité massique de $2,87 \times 10^{14} \text{Bq.g}^{-1}$. Il est facilement dosé par spectrométrie gamma (835 keV).
- le ^{56}Mn qui est un émetteur β^- et gamma, avec comme émission(s) principale(s) par désintégration : 2 848 keV (100 % de rendement d'émission) en rayonnement bêta et 847 keV (98,9 %) en rayonnement gamma. C'est un isotope à courte période radioactive (2,5 heures) et utilisé comme radio traceur en biologie (*Kelly et Thorne, 2003 cité par IRSN, 2001*).

Tous deux sont produits par les centrales nucléaires ; C'est un produit d'activation du fer stable des structures des réacteurs nucléaires (réaction n, p sur le ^{54}Fe), entraîné dans l'environnement suite à la corrosion des métaux, et sous forme particulaire dans le flux neutronique du réacteur. Au début des années 2000, on estimait que le radio-manganèse représentait 1 à 2 % de l'activité gamma totale (hors tritium) rejetée sous forme liquide par le parc électronucléaire EdF, soit de l'ordre de 1GBq par an (*Florence et Hartmann, 2002*). En usines de retraitement, il « provient des assemblages combustibles sur lesquels se fixent des produits d'activation, sous forme d'oxydes. Lors de l'opération de dissolution du

combustible, le manganèse est remis en solution. L'activité rejetée en ^{54}Mn se présente essentiellement sous forme liquide, elle s'élevait à 12 GBq en 1999 pour l'usine de La Hague (*Van der Stricht et Janssens, 2001 cités par IRSN, 2001*) et à 20 GBq en 2002 pour l'usine de Sellafield (*BNFL, 2003 cités par IRSN 2001*) ».

Selon l'IRSN, « les paramètres radio écologiques caractérisant son transfert au long de la chaîne sol → plante → aliment sont assez bien connus (par exemple étudiés chez les truites, mais non chez les bivalves filtreurs, pourtant jugés intéressants comme bio révélateur de la contamination d'un milieu), contrairement au transfert foliaire, quasiment non étudié pour cet élément ». Ils semblent très variables selon les espèces et peut-être certains cofacteurs. Les effets radiotoxiques de ses isotopes radioactifs restent mal connus, mais l'IRSN en 2001 a publié une fiche sur le ^{54}Mn (émetteur β^-). Chez l'animal et l'homme, on peut supposer qu'ils interfèrent avec le métabolisme, car le manganèse est un élément essentiel (à faible dose), dont pour « la minéralisation osseuse, le métabolisme énergétique, la synthèse et l'activation d'enzymes, notamment les métallo-enzymes (superoxyde-dismutase mitochondriale, pyruvate carboxylase, arginase du rein...), la protection cellulaire contre les radicaux libres, etc. (*ATSDR, 2000, cité par IRSN 2001*), avec des teneurs plus élevées dans la mélanine et dans le foie, pancréas, reins et autres organes riches en mitochondries. L'incorporation du manganèse semble se faire surtout via l'ingestion puis diffusion via le sang, lié aux protéines plasmatique (albumine, transferrines) ».

III- Le manganèse dans le monde

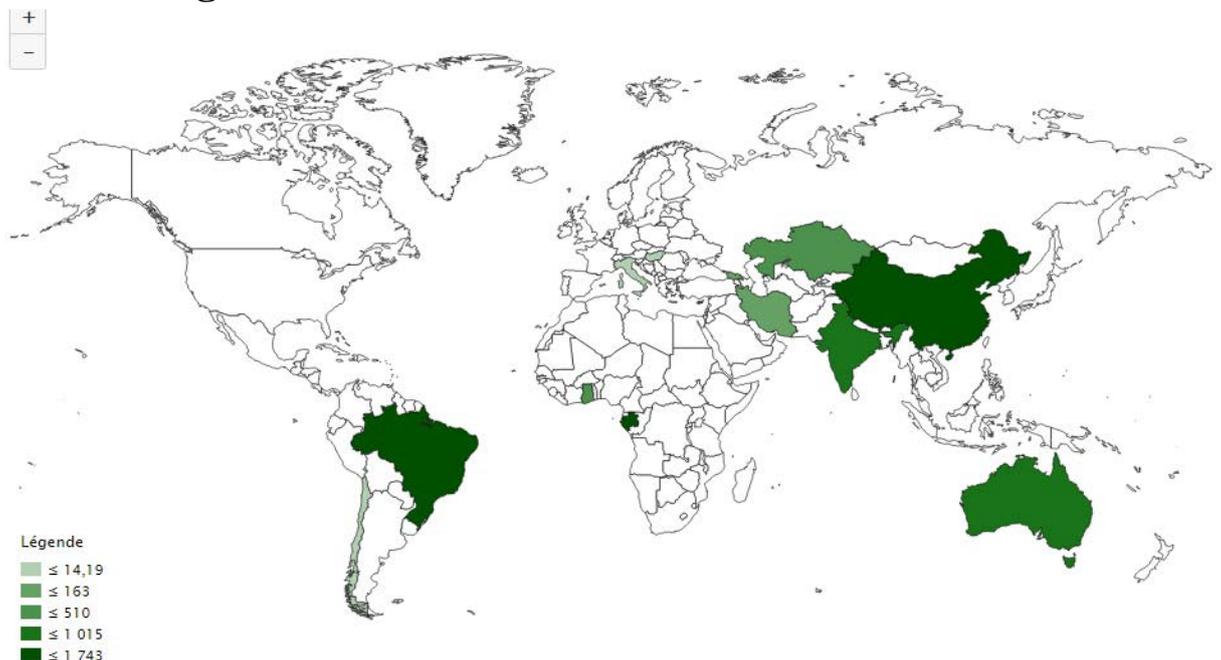


Figure 10: Répartition du Manganèse dans le monde

Au début des années 1990, les principaux pays producteurs étaient, essentiellement pour les minerais à faibles teneurs, la **Russie** et ses anciens voisins de la **CEI**, le **Kazakhstan** et **Ukraine**, la **Chine** et l'**Inde** et surtout, pour les minerais à fortes teneurs, l'**Afrique du Sud**, le **Gabon**, le **Brésil**, et l'**Australie**. La production mondiale annuelle de minerais de manganèse était estimée à 30 millions de tonnes au début de la décennie. Les grands exportateurs étaient alors le **Gabon**, le **Brésil**, l'**Australie** et l'**Ukraine**. En 1990, les plus grands importateurs étaient le **Japon**, la **Chine** et la **France**.

Dès les années 1980, le marché des ferroalliages, matériaux intermédiaires recherchés par les groupes sidérurgiques pour la fabrication de l'acier et ses dérivés techniques, est accaparé par les producteurs de manganèse. Des accords de transferts technologiques s'établissent entre pays industrialisés et pays producteurs de minerais. Ainsi pour assurer à long terme un leadership, le puissant groupe minier d'Afrique du Sud, *Samancor*, s'associe à un consortium de groupes nippons, en particulier les divisions *Ferroalloys de Japan metal & Chemical & Mitsui et de Mizushima & Ferroalloys industries Sumitomo*.

Le ferromanganèse est de plus en plus majoritairement produit en four électrique à arc et de moins en moins selon les procédés le plus souvent anciens en haut-fourneau.

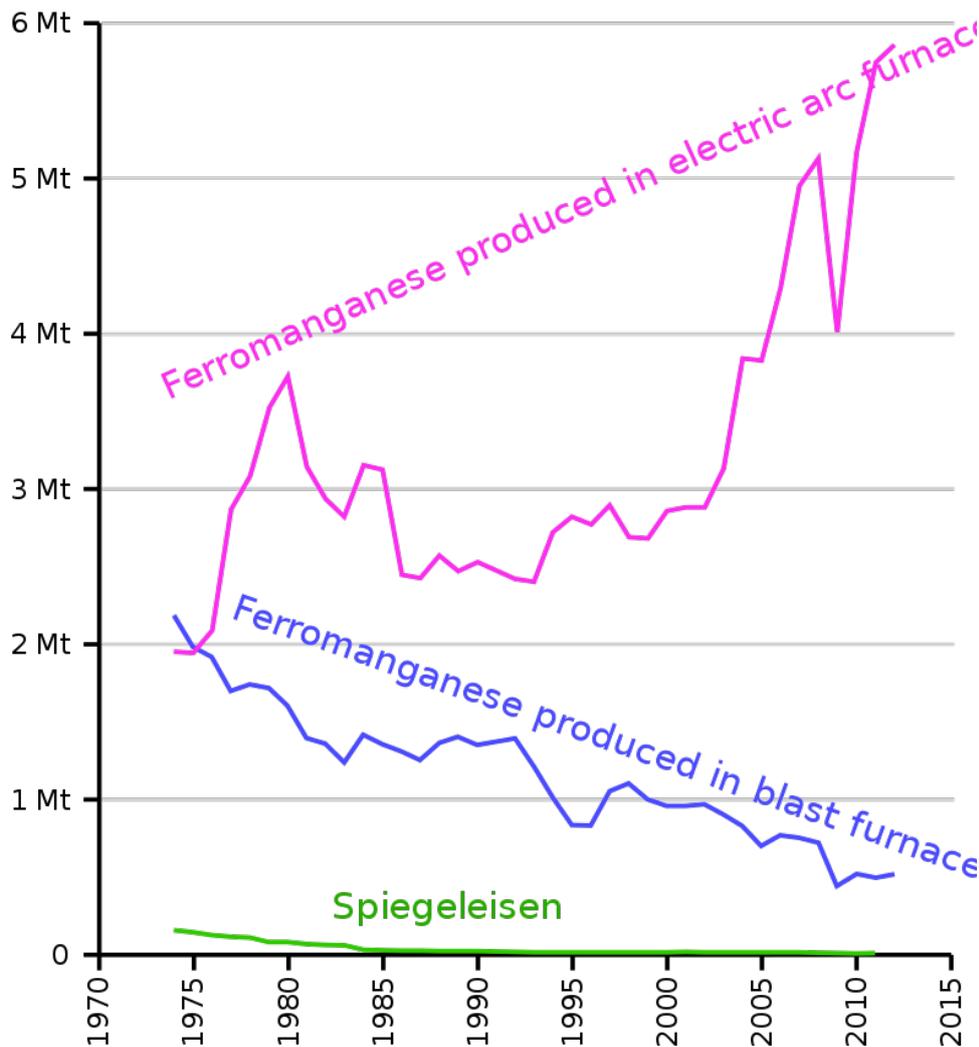


Figure 11: Production de ferromanganèse et de spiegeleisen entre 1970 et 2015

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 0,1 %.

Les types de minerais sont : **pyrolusite** (MnO_2), **psilomélane** (oxyde hydraté), **haussmannite** (Mn_3O_4), **rhodochroite** ($MnCO_3$), **rhodonite** ($MnSiO_3$). Le manganèse est souvent associé à des minerais de fer. Les minerais dits *métallurgiques* qui ont des teneurs qui dépassent 35 % de Mn sont destinés à la fabrication d'alliages. Les minerais *riches* ont des teneurs supérieures à 44 % de Mn et qui peuvent atteindre 57 %. Les minerais *ferrifères* qui ont des teneurs comprises entre 10 et

35 % de Mn et les minerais *manganifères* qui sont des minerais de fer riches en Mn (5 à 10 %), sont employés pour ajuster la teneur en manganèse des fontes produites au haut fourneau.

3.1- Productions minières en milliers de t de Mn contenu dans les minerais (2016)

La production mondiale de manganèse en 2016 est de **15,0 millions de t de Mn** contenues :

Tableau 3: La production mondiale de Manganèse

Afrique du Sud	4 400	Inde	700
Chine	2 700	Ghana	600
Australie	2 200	Kazakhstan	500
Gabon	1 400	Ukraine	500
Brésil	1 000	Malaisie	300

Source : Eramet

Dans l'Union européenne, une seule mine est exploitée, souterrainement, à Tsarkva, en Bulgarie, par Euromangan AD, avec, en 2013, une production de 45 000 t de minerai renfermant 12 600 t de Mn.

Les principales mines(en 2016), en milliers de t de minerai produit :

Tableau 4: Les principales mines

Groote Eylandt (Australie)	5 000	Tshipi Borwa (Afrique du Sud)	2 100
Moanda (Gabon)	3 400	Farm Perth (Afrique du Sud)	2 000
Hotazel (Afrique du Sud)	3 100	Nsuta (Ghana)	2 000
Nchwaning et Gloria (Afrique du Sud)	2 900	Azul (Brésil)	1 700
Thembeke Myedi (Afrique du Sud)	2 500	Farm York (Afrique du Sud)	1 300

Sources : [S&P Global](#) et rapports des sociétés

Groote Eylandt, dans le Territoire du Nord, en Australie, est la mine de manganèse à haute teneur, la plus importante au monde. Elle est exploitée, à ciel ouvert, par GEMCO, joint venture entre South32 (ex BHP Billiton) 60 % et Anglo American 40 %. En 2016, la capacité de production est de 5,3 millions de t/an de minerai pour une production de 5,0 millions de t. Les réserves prouvées et probables sont de 79,4 millions de t renfermant 44,6 % de Mn.

Au Gabon, la mine de manganèse de Moanda, exploitée par Comilog (Compagnie minière de l'Ogooué), filiale à 63,71 % d'Eramet avec une participation de 28,7 % de l'État gabonais, produit un minerai de teneur élevée, comprise entre 45 et 50 % avec une moyenne de 46 %. Le minerai, extrait à ciel ouvert (la couche de stérile ne possède qu'une épaisseur de 4 à 5 m), à l'aide de pelles hydrauliques, est enrichi sur place dans une laverie, acheminé par bande transporteuse jusqu'à la gare de Moanda puis transporté sur 648 km par le Transgabonais (dont Comilog possède la concession pendant 30 ans depuis 2005) jusqu'au port d'Owendo, près de Libreville. La capacité de production est de 4 millions de t/an de minerai et la production, en 2016, de 3,4 millions de t. La France, les Etats-Unis et le Japon sont les principaux importateurs du manganèse gabonais dont la plus grande partie est utilisée sous forme de ferroalliage. Les réserves prouvées et probables sont de 34 millions de t de minerai à 45,2 % de Mn.

En Afrique du Sud les mines sont concentrées dans le bassin du Kalahari avec :

- Les mines de Hotazel Manganese Mines (HMM), à ciel ouvert, de Mamatwan et souterraine de Wessels qui sont exploitées par South32 (ex BHP Billiton), 44,4 % et Anglo American 29,6 % qui ont produit, en 2016, 3,1 millions de t de minerai, avec des réserves prouvées et probables de 62,1 millions de t renfermant 36,7 % de Mn.
- Les mines souterraines de Nchwaning et Gloria exploitées par Assmang.
- La mine de Thembeke Myedi exploitée souterrainement par Kalagadi Manganese détenu à 50 % par ArcelorMittal avec une production prévue de 3 millions de t/an.
- La mine de Tshipi Borwa, à ciel ouvert, exploitée par Tshipi é Ntle Manganese Mining détenu à 50,1 % par Ntsimbintle NewCo et 49,9 % par le groupe australien Jupiter Mines avec une production, en 2016-17, de 2,3 millions de t et une capacité de production de 3,6 millions de t/an.
- La mine de Farm Perth exploitée par United Manganese of Kalahari détenu à 51 % par Majestic Silver Trading et 49 % par le groupe russe Renova.
- La mine de Farm York exploitée par Kudumane Manganese Resources détenu à 49 % par le groupe japonais Asia Minerals avec 1,3 million de t en 2015.

Au Ghana, la mine de Nsuta est exploitée par la société Ghana Manganese Company détenue à 90 % par le groupe australien Consolidated Minerals Ltd (Consmin) avec une production, en 2016, de 1,997 million de t d'un minerai de carbonate de manganèse avec des réserves de 46,9 millions de t de minerai renfermant 27,9 % de Mn.

Au Brésil, à Carajás (état de Pará), en Amazonie, Vale exploite à ciel ouvert la mine Azul avec une production, en 2016, de 1,7 million de t de minerai et des réserves prouvées et probables de 43,6 millions de t de minerai à 29,3 % de Mn.

3.2- Les principaux producteurs en milliers de t de minerai (en 2016)

Tableau 5: Les principaux producteurs du minerai

South32	4 782	Vale	2 400
Eramet	3 400	Consolidated Minerals Ltd	2 200
Anglo American	3 133	Compania Minera Autlan	1 630
Assmang Ltd	3 030	ArcelorMittal	1 250

Source : rapports des sociétés

- **South32** (ex BHP Billiton) : **4,782 millions** de t de minerai en 2016 dont 3,071 millions de t en Australie et 1,711 million de t en Afrique du Sud. Possède 60 % de la société Samancor Manganese (avec 40 % pour Anglo American) qui détient, en Afrique du Sud, 74 % de la mine à ciel ouvert de Mamatwan et de la mine souterraine de Wessels dans le bassin du Kalahari. Possède, en Australie, 60 % (avec 40 % pour le groupe Anglo American) de la mine de Groote Eyland.
- **Eramet** (Gabon) : production de **3,4 millions** tonnes de minerai, en 2016, dans la mine de Moanda.
- **Anglo American** : possède 40 % de Samancor Manganese, en Afrique du Sud et 40 % de la production de GEMCO qui exploite la mine de Groote Eyland. La production, en 2016, est de **3,133 millions** de t de minerai.
- **Assmang Ltd** (Afrique du Sud) détenu à 50 % par African Rainbow Minerals (ARM) et 50 % par Assore : **3,03 millions** de t de minerai, en 2016.
- **Vale** (Brésil) : **2,4 millions** de t de minerai en 2016 avec la mine d'Azul, la mine à ciel ouvert de Morro da Mina dans l'état de Minas Gerais mise en sommeil avec des réserves de 8,6 millions de t de minerai renfermant 30,6 % de Mn et la mine souterraine d'Urucum, dans l'état du Mato Grosso do Sul avec une production de 0,7 million de t en 2016 et des réserves prouvées et probables de 10,1 millions de t renfermant 46,3 % de Mn.
- **Consolidated Minerals Ltd** (Consmin) (Australie) : la production, en 2016, est **2,2 millions** de t de minerai dont 1,997 million de t au Ghana avec 90 % de la société Ghana Manganese Company qui exploite un gisement de carbonate de manganèse dans la mine de Nsuta avec des réserves de 46,9 millions de t de minerai renfermant 27,9 % de Mn et 203 000 t dans la mine à ciel ouvert de Woodie Woodie située dans la région de Pilbara, en Australie de l'Ouest avec des réserves de 21,8 millions de t de minerai à 30,2 % de Mn qui a été mise en sommeil en février 2016.
- **Compania Minera Autlan S.A.B of C.V** (Mexique), a produit, en 2016, dans l'état d'Hidalgo, **1,630 million** de t avec les mines de Molango avec, en 2015, 464 000 t et Naopa avec 456 000 t et du dioxyde naturel de manganèse, dans la mine de Nonoalco, avec 17 000 t/an, destiné principalement aux piles.

3.3- Commerce international en milliers de t de minerai (en 2016)

En ce qui concerne les échanges internationaux, les principaux exportateurs, sur un total de **25.453** en 2016 sont :

Tableau 6: Les principaux exportateurs de Manganèse

Afrique du Sud	12 358	Malaisie	999
Australie	4 326	Kazakhstan	217
Gabon	2 907	Maroc	137
Brésil	2 010	France	124
Ghana	1 698	Mexique	122

Source : ITC

Notons que les exportations d'Afrique du Sud sont destinées à 64 % à la Chine, 8 % l'Inde, 5 % le Japon, 4 % la Russie.

Les principaux importateurs sur un total de **26.143** sont :

Tableau 7: Les principaux importateurs de Manganèse

Chine	17 051	Japon	904
Inde	1 771	Ukraine	848
Norvège	1 035	France	550
Russie	989	Espagne	427
Corée du Sud	964	Malaisie	299

Source : ITC

Les importations chinoises proviennent à 42 % d'Afrique du Sud, 24 % d'Australie, 10 % du Ghana, 8 % du Brésil, 7 % du Gabon.

3.4- Réserves de minerais riches

Les réserves de minerais riches (Mn > 44 %) en 2016, en milliers de t de Mn contenu dans le monde s'élèvent à 690 millions de t.

Tableau 8: Reserves de mineraux de manganèse (Mn>44%)

Afrique du Sud	200 000	Chine	43 000
Ukraine	140 000	Gabon	22 000
Brésil	116 000	Ghana	12 000
Australie	91 000	Kazakhstan	5 000
Inde	52 000	Mexique	5 000

Source : USGS

L'Afrique du Sud possède le gisement de manganèse le plus important au monde. Il est situé dans le désert du Kalahari, dans la région d'Hotazel, dans la province du Cap du Nord. Il couvre une superficie de plus de 1100 km². C'est un dépôt sédimentaire, formé entre 2,2 et 2,6 milliards d'années, constitué de 3 couches riches en manganèse, les teneurs sont comprises entre 20 et 48 % de Mn, situé entre 30 et 110 m de profondeur. La première couche a 10 m d'épaisseur en moyenne, la seconde 0,5 à 3 m et la troisième, de 6 à 45 m, cette dernière étant la plus exploitée. Ces couches sont séparées par des couches de mineraux de fer dénommées BIF (Banded Iron formation). Ce gisement a été découvert en 1906 et commencé à être exploité à compter de 1942. Il a été exceptionnellement préservé de l'érosion.

3.5- MÉTALLURGIE

Des mineraux de manganèse sont directement utilisés en sidérurgie ou dans le cas de la pyrolusite dans les piles sèches (voir plus loin) mais, le plus souvent, les mineraux sont réduits pour donner des alliages de manganèse. Le manganèse métallique n'a pas d'utilisation finale hors comme élément d'alliages.

Il existe deux méthodes pour obtenir des alliages de manganèse, avec une part de plus en plus importante de la production à l'aide de fours électriques :

- **Dans un haut fourneau** (7 % de la production), principalement en Chine.

La métallurgie du manganèse s'apparente à celle de la fonte, sauf que la réduction de MnO (oxyde stable au-dessus de 1200°C) par CO est plus difficile que celle de FeO. Contrairement à FeO, MnO est réduit par le carbone. On considère que la réduction ne peut se produire qu'au-dessus de 1310°C et peut être représentée par une réaction voisine de :



En présence du fer présent dans le minerai, il se forme un carbure mixte fer - manganèse. Une partie du manganèse, sous forme de MnO, reste dans le laitier. Cette filière permet l'obtention :

- du **ferromanganèse carburé** : composition : Mn : 76-80 %, Fe : 12-15 %, C < 7,5 %, Si < 1,2 %. Il est au manganèse ce que la fonte est au fer ;

- du **ferromanganèse affiné** (à moyen carbone) : Mn 80 %, et contient de 1 à 1,5 % de C. Il est produit le plus souvent par affinage à l'oxygène du ferromanganèse carburé.
- **Dans un four électrique** (93 % de la production).

Le ferromanganèse est obtenu en chauffant un mélange de minerai de manganèse renfermant de l'oxyde de manganèse MnO_2 avec de l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 et du carbone. Cette filière permet également, avec l'ajout de silice, l'obtention :

- du **silicomanganèse** : composition moyenne : Mn : 65-68 %, Si : 16-21 %, Fe : 10 %, C : 1,5-2 %.
- du **ferromanganèse surraffiné (à bas carbone)** : Mn de 80 % à 90 %, C : ~ 0,1%. Il est produit à partir de silicomanganèse.

3.6- Métal

Le métal est obtenu par électrolyse de solutions aqueuses de sulfate manganéux et sulfate d'ammonium qui donne du manganèse (dénommé EMM) à 99,98 % de teneur en manganèse, sous forme de fragments de cathodes appelés "flakes" ou électrothermiquement, à la limite d'affinage du ferromanganèse qui donne du manganèse à 99 % de teneur avec une teneur en carbone inférieure à 0,02 %. L'utilisation de l'aluminothermie pour l'obtention du métal est réalisée en Ukraine. Procédé hydrométallurgique employé par Comilog à Moanda, au Gabon : le minerai étant constitué principalement de dioxyde de manganèse, MnO_2 , qui n'est pas soluble dans l'acide sulfurique employé, en général, dans les procédés hydrométallurgiques, il est nécessaire de le réduire pour former MnO qui est soluble. Cette réduction est réalisée après ajout de coke, dans un four électrique tournant à 950 °C. La dissolution du minerai réduit est effectuée par lixiviation dans l'acide sulfurique. Une première purification par neutralisation et passage en milieu basique permet d'éliminer, au travers d'un filtre-pressé, sous forme d'hydroxydes, le fer et l'aluminium présents en solution. Une deuxième purification, des autres ions métalliques, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , présents en plus faible quantité, est réalisée par sulfuration, précipitation des sulfures correspondants et nouvelle filtration dans un filtre-pressé. La solution de sulfate de manganèse purifiée est électrolysée sous un courant de 30 000 A à l'aide de 140 cuves d'électrolyse, comportant chacune 40 cathodes en acier inoxydable et 41 anodes. Toutes les 32 heures, les cathodes sont déchargées et le métal déposé récupéré sous forme de "flakes" de 2 à 3 mm d'épaisseur avec une pureté de 99,7 % de Mn. Schéma de la production (document du Complexe Métallurgique de Moanda)

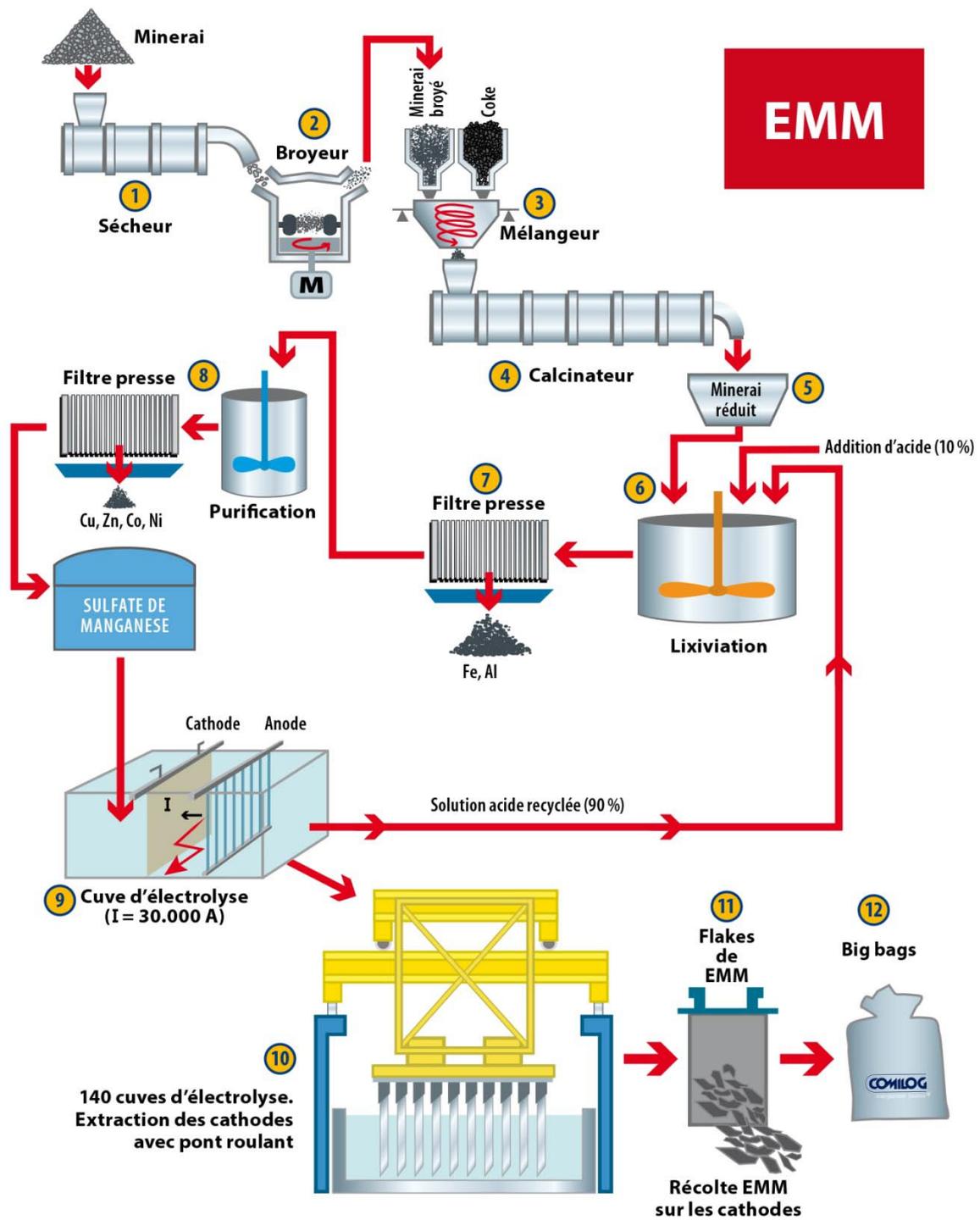


Figure 12: Schémas de production

IV- Exemple de minéralisations du manganèse au Maroc

4.1-Gisement de manganèse d’Imini

Exploité depuis 1928, les gisements du district d’Imini au sud du Haut-Atlas marocain (Figure 11A-B), produisent du manganèse de haute qualité avec des teneurs brutes dépassant 72- 88% pds MnO_2 (Gutzmer *et al.*, 2006). La qualité de ces gisements est principalement due à la concentration de pyrolusite (MnO_2) dans deux niveaux stratabound à la base de la séquence dolomitique du Cénomanién-Turonien (Figure 11C). La troisième bande supérieure contient, quant à elle, davantage de cryptomélane (KMn_8O_{16}), de hollandite s.s. ($BaMn_8O_{16}$) et de coronadite ($PbMn_8O_{16}$). La présence de romanéchite et de lithiophorite est notoire dans les trois niveaux. La séquence dolomitique, atteignant 15 mètres dans la région, s’intercale entre les formations rougeâtres et sableuses de l’infra-Cénomanién sous-jacent et celles argileuses, évaporitiques et carbonatées du Sénonién sus-jacent. Ces ensembles géologiques reposent en discordance sur le Trias (Basaltes, sables et argiles rouges) ainsi que sur le socle Paléozoïque (schistes) et Néoprotérozoïque (rhyolites, granites et diorites ; Figure 11B-C). Les minéralisations sont relativement continues à l’échelle du gisement formant une bande minéralisée d’environ 20-30km de long et 400-1000m de large.

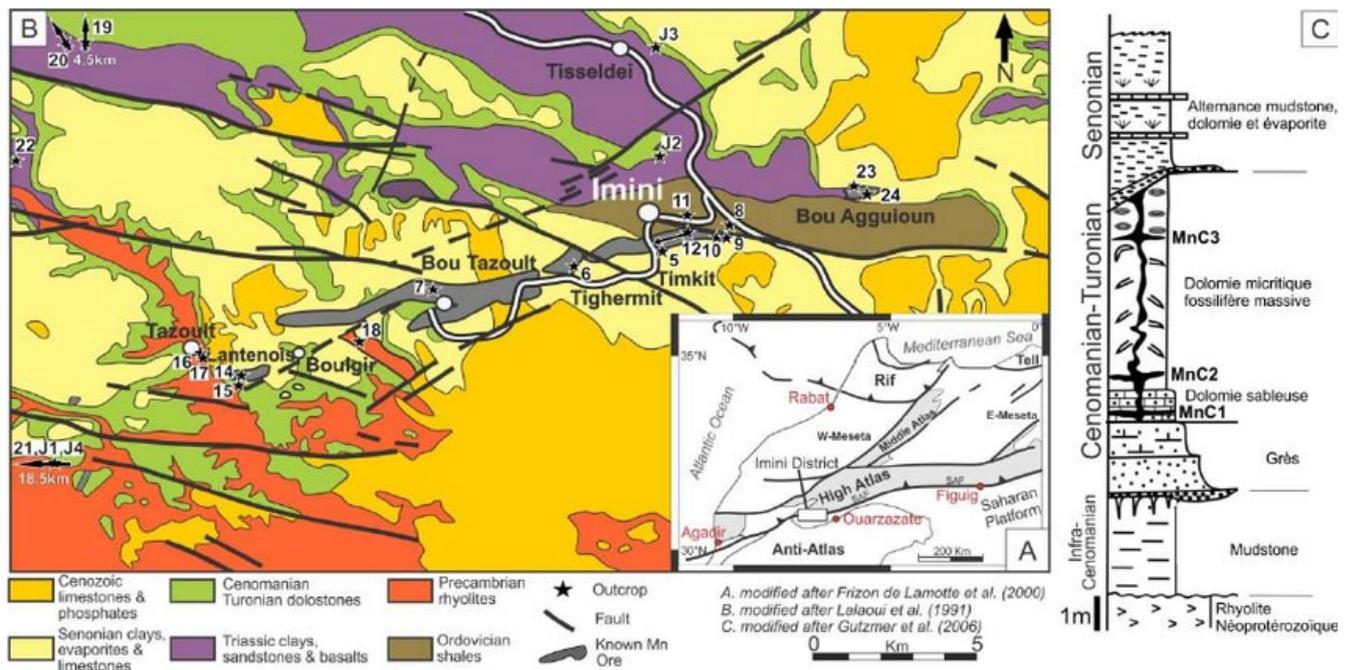


Figure 13:A) Localisation du district d’Imini sur la carte des grands ensembles structuraux du Maghreb. B) Bande minéralisée d’environ 20-30 km d’orientation N70°E sur la carte géologique locale. C) Log stratigraphique détaillé au gisement de Lantenois.

4.1.1- Minéralogie et géochimie

La roche hôte dolomitique contient deux générations de dolomite : une dolomicrite de remplacement, issue de la diagenèse précoce, et une **dolosparite de remplissage** provenant d'une diagenèse météorique plus tardive (*Force et al., 1986*). L'analyse microscopique des oxydes de manganèse, pyrolusite, lithiophorite, romanéchite et principalement des minéraux du groupe de la hollandite (cryptomélane, hollandite s.s. et coronadite), montrent une conservation texturale des rhomboèdres de dolomite qui s'accorde avec un remplacement progressif de la dolomicrite puis de la dolosparite (Figure 14). L'intense bréchification qui s'opère dans les gisements d'Imini permettrait une nouvelle phase de cristallisation dans un environnement dynamique marqué par les concrétions zonées principalement dominées par le cryptomélane. Les variations de composition traduisent l'évolution des fluides percolant à travers la roche (Figure 14). Cette seconde étape de cristallisation, s'opérant sur la roche hôte déjà minéralisée, témoigne de son caractère postérieur ou lié à la fin de l'épigénie. La présence ou non, selon les échantillons, d'anomalies négatives en Eu soulève le caractère polyphasé des minéralisations et spécialement de la pyrolusite qui montre deux profils en Terres Rares bien distincts. D'autre part, la classification des gisements d'Imini dans un diagramme de Nicholson (1992) par *Gutzmer et al* (2006) et la présence exclusive d'oxydes et hydroxydes de Mn traduisent le caractère supergène de la minéralisation qui permet de classer les gisements d'Imini dans un type karstique.

4.1.2- Chronologie

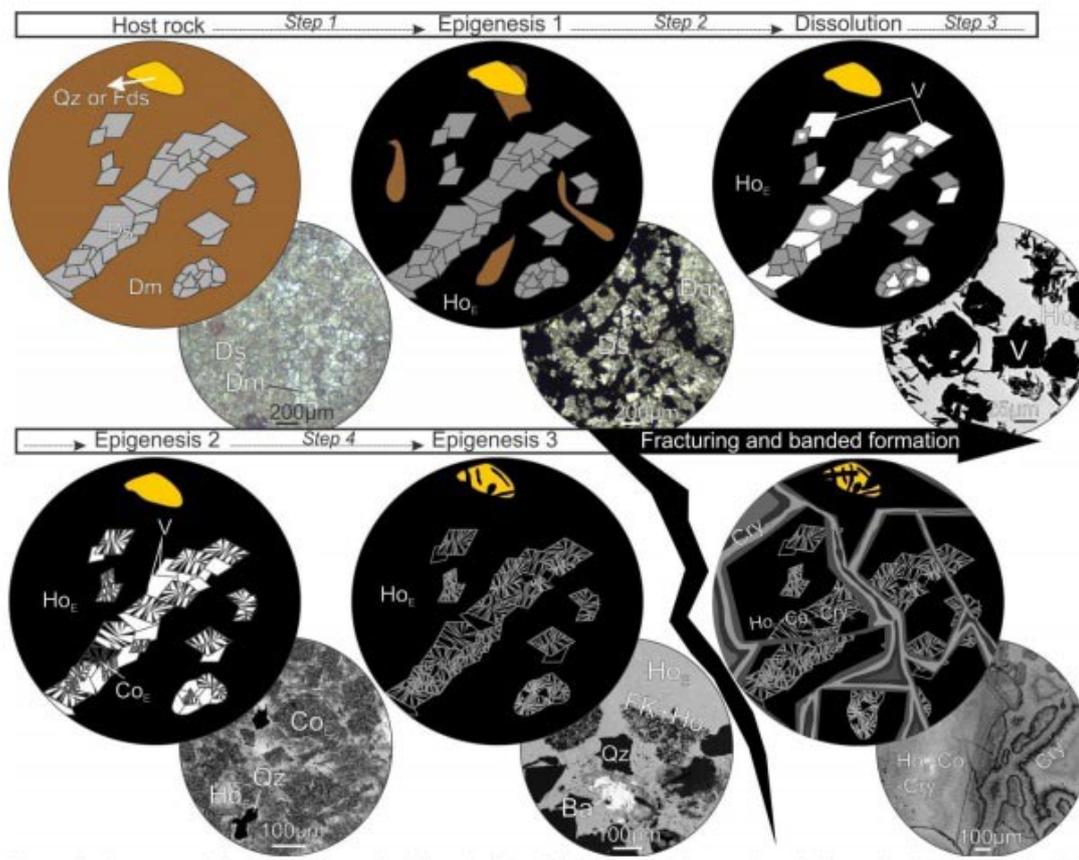


Figure 14: Séquence minéralogique proposée de la roche hôte dolomitique par des oxydes et hydroxydes de Mn.

La roche hôte est progressivement remplacée par épigénie de la dolomicrite puis de la dolosparite. Cette phase est suivie par une intense fracturation qui permet la formation de concrétions zonées dans les espaces ouverts. La composition des fluides minéralisateurs permet de cristalliser des minéraux dont la composition varie légèrement mais se restreint principalement à celle du cryptomélane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) avec des proportions variables en Ba et Pb. Dm = dolomicrite, Ds = dolosparite, V = vide, Ho_E = hollandite s.s. épigénétique, Cry_E = cryptomélane épigénétique; Co_E = coronadite épigénétique, Cry_B = cryptomélane zoné, Q = quartz, V = vide.

Les datations K/Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sur cryptomélane montrent une dispersion des âges selon trois grandes périodes géologiques (Tableau 1) : Crétacé Supérieur (+70Ma), Éocène inférieur (+45-50Ma) et Miocène inférieur (+14-20Ma). Bien que certaines zones minéralisées soient probablement des remobilisations plus récentes, il est évident que plusieurs contrôles ultérieurs affectent ces minéralisations. Des liens avec la paléocôte céno-mano-turonienne, la sédimentation et/ou la diagenèse ont déjà été proposés par divers auteurs concernant la genèse des gisements (*Force et al., 1986; Thein, 1990*) mais, en l'état, aucun élément ne peut davantage appuyer ces modèles : les minéralisations demeurent stratabound (*Gutzmer et al., 2006*), possèdent des concentrations élevées en Ba et Pb, ne

contiennent pas ou peu de carbonates de Mn mais surtout les âges sont postérieures à la sédimentation. Les trois groupes d'âges obtenus sur cryptomélanes peuvent être interprétés à la lumière de différents événements géologiques. Les âges récents, à savoir Éocène inférieur et Miocène, semblent se corréliser à des épisodes d'exhumation du domaine atlasique. Le caractère primitif des minéralisations dans le cadre des deux événements atlasiques, l'un Éocène et l'autre Miocène, peut s'expliquer par la réaction précoce des fluides météoriques au soulèvement. L'accumulation de manganèse dans les dolomies du Cénomanién -Turonien s'exprimerait par son caractère davantage perméable en comparaison avec les roches adjacentes. Par ailleurs, la localisation géographique autour de la boutonnière d'Imini semble correspondre à la présence de structures tectoniques discrètes d'orientation atlasique N70°E, parallèles à la minéralisation. Les âges du Crétacé Supérieur sont plus difficiles à interpréter mais probablement en lien avec la karstification anté -Sénonienne (*Gutzmer et al., 2006*). Il est donc indéniable qu'il existe un polyphasage des minéralisations tant dans les analyses minéralogiques, géochimique que chronologiques.

Tableau 9: Ages obtenus par datation sur cryptomélané à différents gisements du district d'Imini par les méthodes K/Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Site	Méthode	Stratigraphie	Age (Ma)
Far West	K/Ar	MnC ₃	73±2
Lantenois (14)	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	-	~70
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	Stockwerk	~70
Timkit (5,9,10,12)	K/Ar	-	51±5
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	MnC ₁ - C ₂	47±0,2
Ancienne mine (23,24)	K/Ar	MnC ₁	48±1
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	Stockwerk	20,1±0,1
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	Stockwerk	19,7±0,1
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	MnC ₁	19,9±0,2
	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	MnC ₁	14,7±0,1

Le Professeur **Mohamed RHALMI**, spécialiste éminent de l'origine du Manganèse à Imini et dans la région, a élaboré un nouveau concept du gisement d'Imini et son utilité pour l'exploration régionale du manganèse.

A Imini, la minéralisation manganésifère se présente sous forme de trois bandes minéralisées au sein de la barre dolomitique céno-mano-turonienne.

La majorité des auteurs ayant travaillé sur Imini ont qualifié l'origine du manganèse de synsédimentaire liée à une mer peu profonde. Cette hypothèse a été basée sur l'impression générale que les couches minéralisées sont stratiformes et latéralement continues (*Rhalmi, 1989, 1992, 2000 et Rhalmi et al. 1997*). Ces auteurs ont aussi considéré que les oxydes / hydroxydes de manganèse, constituant le minerai d'Imini, étaient d'origine primaire. De rares auteurs ont suggéré une origine diagénétique ou épigénétique pour le gisement d'Imini. *Force et al.* (1986) a proposé un modèle où le minerai de manganèse est lié à une diagenèse tardive le long d'une zone de mélange d'eau douce et d'eau marine anoxique. *Pouit* (1964 et

1976) était le seul auteur qui a parlé d'une origine épigénétique et d'une source hydrothermale.

Le travail du Professeur **Mohamed RHALMI** propose un concept de formation du gisement de manganèse d'Imini lié à une karstification intense et des dépôts, localement, de sédiments internes au sein d'un système de grottes étendu latéralement. Les données géochimiques ont montré que le gisement d'Imini est différent de tous les gisements sédimentaires connus de part le monde (*Gutzmer et al. 2006*). Le Professeur **Mohamed RHALMI** propose un modèle épigénétique pour la minéralisation lié à un transport du manganèse par des fluides météoriques (et non pas par les eaux marines comme l'hypothèse de *Force et al. 1986*).

Le dépôt de la succession carbonatée évoque une incursion marine vers le golfe atlasique qui s'étendait de l'océan atlantique à l'Ouest vers la mer téthysienne à l'Est pendant le Cénomaniens supérieur – Turonien inférieur. Les dolomies céno-mano-turoniennes sont limitées, au sommet, par une surface karstifiée en contact érosionnel avec les grès et argiles des couches rouges sénoniennes. Les trois couches de manganèse sont qualifiées de "bandes-strates" (et ne sont pas stratiformes) encaissées par des sédiments internes silicoclastiques dans un ancien système karstique.

La minéralisation de manganèse est composée d'agrégats poreux et mal consolidés de manganomélane riche en Ba, Pb et K (mélange de coronadite, romanéchite et cryptomélane) et de pyrolusite grossièrement cristallisée. Les teneurs élevées en Pb et Ba dans le minerai et les sédiments internes silicoclastiques sont liées à une altération dans un système karstique par les eaux de surface et à un transport puis une redistribution par les eaux météoriques. Ces teneurs élevées en Pb et Ba sont très différentes aux teneurs géochimiques connues dans tous les gisements synsédimentaires de manganèse.

L'âge absolu du début de la karstification et de la minéralisation en manganèse n'est pas connu, mais la période probable serait pendant les 5 MA de la régression marine post-turonienne qui a occasionnée l'installation des couches rouges sénoniennes. La source du manganèse est liée aux formations du socle rhyolitique et granitique (riches en Mn, Pb et Ba) de l'Anti-Atlas au Sud d'Imini.

4.1.3- Succession des remplissages du Karst (Minéralisation et sédiment interne)

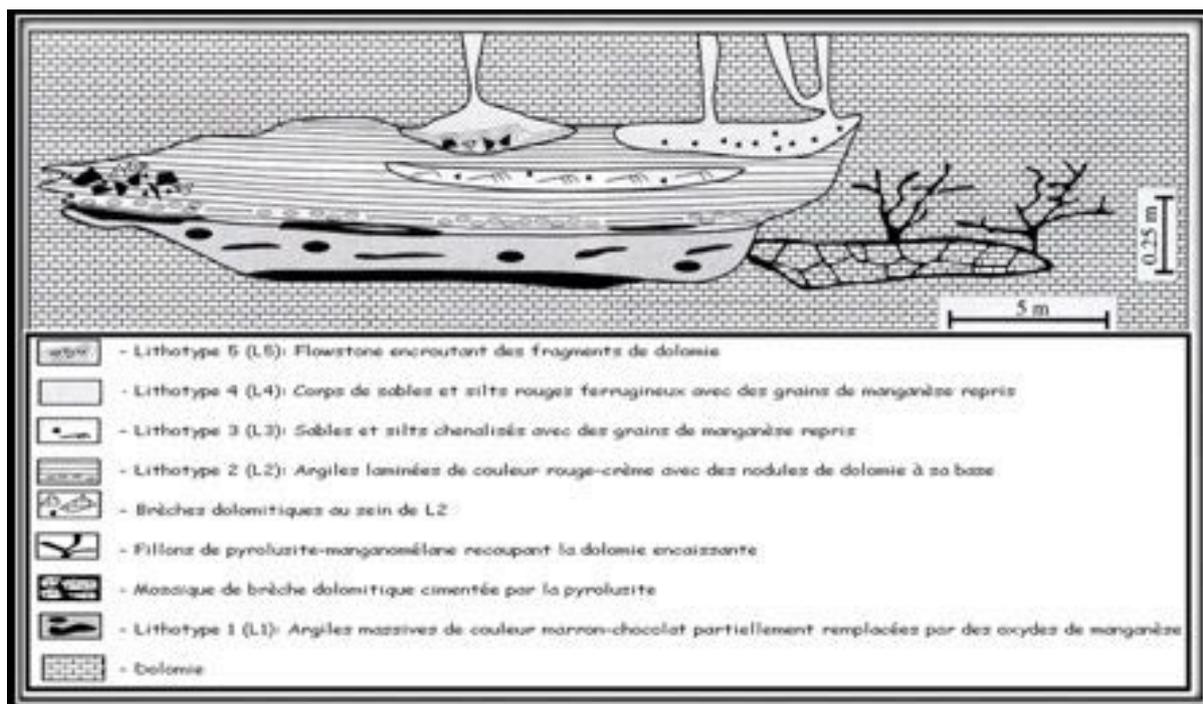


Figure 15: Schémas synthétique illustrant la relation entre la minéralisation manganésifère et les différents types de sédiments interne (L1, L2, L3, L4, L5).

Il y a **trois types** de minéralisation manganésifère liés au karst et au sédiment interne :

- Couches de **Mn** dans les argiles de la base du karst (liées à L1)
- Grains de **Mn** repris (remaniés) dans les brèches et dans les sables et silts au sommet du karst (liés à L3 et L4)
- Filons remplis de **Mn** recoupant la dolomie encaissante et plages de Mn cimentant les brèches dolomitiques au niveau de la dolomie encaissante.

4.1.4- Age relatif des différents évènements géologiques (Karstification- sédiment interne ou Karst- minéralisation manganèse)

La succession des sédiments internes est complexe et variable, mais en général : une stratigraphie constante (L1, L2, L3, L4 puis L5).

Le lien entre les types de sédiments internes et la minéralisation Mn montre que la karstification a commencée avant et pendant le dépôt des oxydes de Mn.

L'horizon des nodules de dolomie blanche (Lithotype L2b) marque la limite de la minéralisation Mn. Il représente le changement climatique au sein du système karstique (du climat chaud-humide turonien supérieur au climat chaud-aride sénonien).

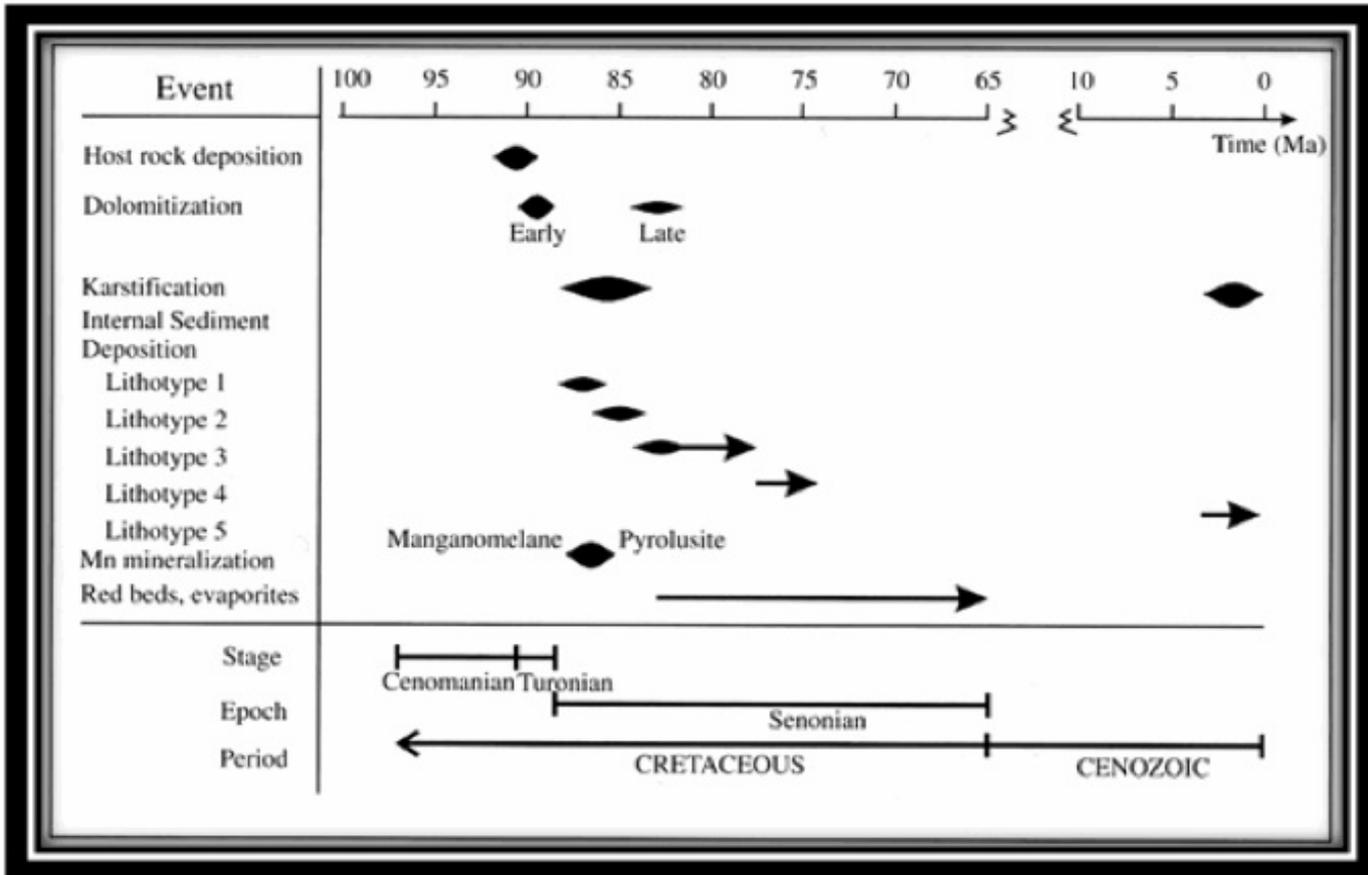


Figure 16: Succession des évènements géologiques

La karstification a eu lieu probablement pendant les 5MA de la régression marine (émersion et érosion) entre les dolomies du Cénomano-turonien et les couches rouges du Sénonien.

4.1.5- Composition des fluides porteurs de minéralisation

A Imini, le système karstique a du se former dans la zone de balancement du niveau de la nappe entre la zone phréatique et la zone vadose

Pendant la minéralisation épigénétique en Mn, il y'a eu des hydro-fracturations et de l'altération chimique : Brèches minéralisées, stockworks, filons de Mn.

Seuls des fluides météoriques particuliers: acides (pH faible), réducteurs (Eh faible à moyen) et pauvres en sulfures pouvaient lessiver le socle et transporter des grandes quantités de Mn, Ba et Pb, sous un climat chaud et humide.

4.1.6- Source du manganèse et dépôt

La dissolution toute seule des dolomies pouvait donner l'accumulation seulement de petites quantités de Mn et de débris centimétriques de résidu silicoclastique insoluble. Donc, pour former un système karstique d'une hauteur de 1 à 2m, les sédiments silicoclastiques et les oxy-hydroxydes de Mn devaient provenir d'une source externe.

L'Anti-Atlas, au sud d'Imini, avec rhyolites, andésites et tufs a joué le rôle de source et d'un seuil élevé permettant le drainage du système karstique d'Imini par des fluides porteurs de Mn, Ba, Pb.

La source principale du Mn est l'altération des Fd-K (pour Ba,Pb et K) et des minéraux mafiques (pour Mn). La contribution d'anciens gisements de Mn de l'Anti-Atlas existait aussi mais peu ou pas importante.

4.1.7- Processus ayant favorisé la précipitation des oxyhydroxydes de manganèse

Augmentation rapide du pH des fluides (porteurs de minéralisation) due à la dissolution des carbonates et au mélange de ces fluides avec les eaux météoriques oxygénées dans le karst.

Ces conditions oxygénées existaient dans le karst avant, pendant et après la minéralisation comme le prouve la nature des sédiments internes (L1, L2, L3): coloration rouge indiquant la présence de goethite et hematite.

La pyrolusite macrocristalline remplit les stockwork subhorizontaux en recoupant les manganomélanes antérieures.

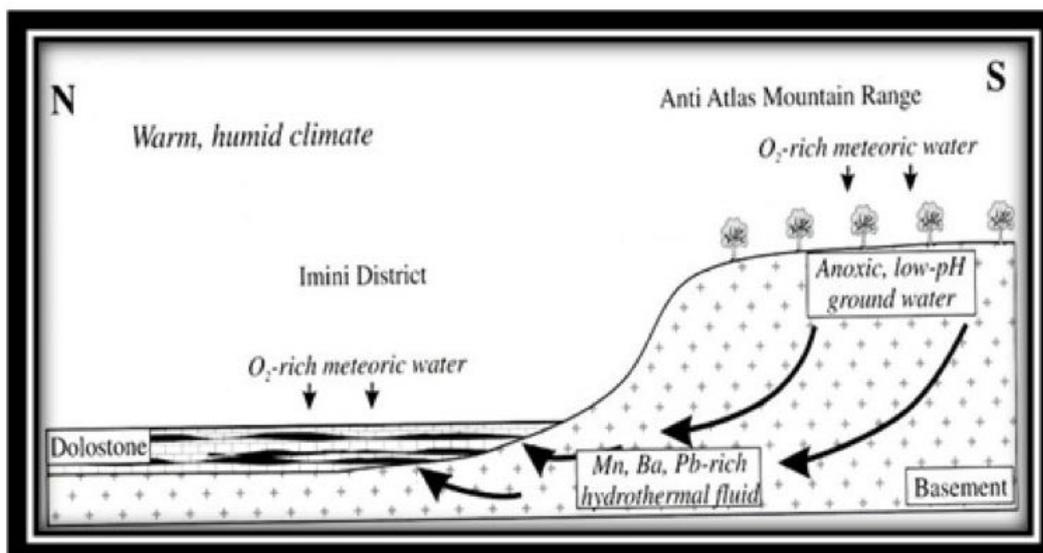


Figure 17: Processus de précipitation des oxyhydroxydes de Mn

Au moment de la karstification, le climat était chaud et humide avec un couvert végétal développé;

Le niveau piézométrique des eaux météoriques devait être élevé au niveau du seuil anti-atlasique au sud d'Imini.

4.2- Gisement de manganèse de Bouarfa

4.2.1-Le Haut Atlas de Bouarfa

Le Haut Atlas de Bouarfa se distingue du Haut Atlas Oriental par l'évolution des reliefs et géométries de la déformation dans la chaîne. Le cœur du Haut Atlas de Bouarfa est caractérisé par la présence d'une vaste plaine, la plaine du Tamlelt, qui constitue un affleurement ($\approx 2000 \text{ km}^2$) de socle du Paléozoïque inférieur (figure 18). Orienté E-W comme le Haut Atlas Oriental, le Haut Atlas de Bouarfa est le domaine où s'initie, au niveau du NAF, près de Bouarfa, le changement d'orientation de la chaîne atlasique pour suivre la direction NE-SW de l'Atlas Saharien. Mais ce qui distingue le plus le Haut Atlas de Bouarfa du reste de la chaîne est sa topographie (figure 19). En suivant la topographie du EHA, la diminution des reliefs en direction de Bouarfa est frappante. Ainsi, bien que ce domaine soit bordé par les accidents majeurs, le NAF et le SAF, qui délimitent la chaîne atlasique, le Haut Atlas de Bouarfa présente la plus faible topographie du système du Haut Atlas (altitude moyenne approximative à 1450 m). Le point culminant du Haut Atlas de Bouarfa est le Jbel Bouarfa (1830 m) situé sur le front nord au-dessus de la ville de Bouarfa. La plaine du Tamlelt est le domaine le plus bas à une altitude moyenne de 1050 m. Aucun relief majeur, en dehors de ceux qui se concentrent sur les fronts ne vient perturber cette pénélaine. Seuls quelques plateaux liasiques localisés dominent la plaine du cœur de la chaîne (Figure 18 et 19). Ces plateaux peuvent atteindre 1600 m d'altitude. L'altitude moyenne de la plaine du Tamlelt est inférieure à celle des Hauts Plateaux (1250 m). La couverture mésozoïque est très peu développée dans le Haut Atlas de Bouarfa et n'est déformée que sur les fronts et principalement sur le front Nord (Figure 18 et 19). Sur ce point, le Haut Atlas de Bouarfa se rapproche du Haut Atlas Oriental où les hauts reliefs sont également localisés sur le front Nord (Figure 19). L'épaisseur des dépôts enregistrée à l'actuel, en particulier celle du Trias, est particulièrement faible comparée au reste de l'Atlas. Ce domaine de l'Atlas a été peu étudié. Le socle paléozoïque a néanmoins été décrit par Houari et Hoepffner (2003) qui mettent en évidence une dichotomie majeure à l'hercynien entre le Nord du Haut Atlas de Bouarfa qui comprend aujourd'hui le front Nord, le cœur du Tamlelt et le Tamlelt au Sud de Mengoub (figure 18 et 20). Le cœur du Tamlelt était une zone de décrochement dextre comprise dans la zone atlasique de cisaillement paléozoïque (figure 21 ; APTZ ; Piqué et Michard, 1989 ; Michard et al., 2008). Cette zone marque la séparation entre le domaine de la Méséta varisque au Nord (comprenant le Nord du Haut Atlas de Bouarfa, Fig. 20 et 21) et le craton saharien au Sud (comprenant le Sud du Haut Atlas de Bouarfa).

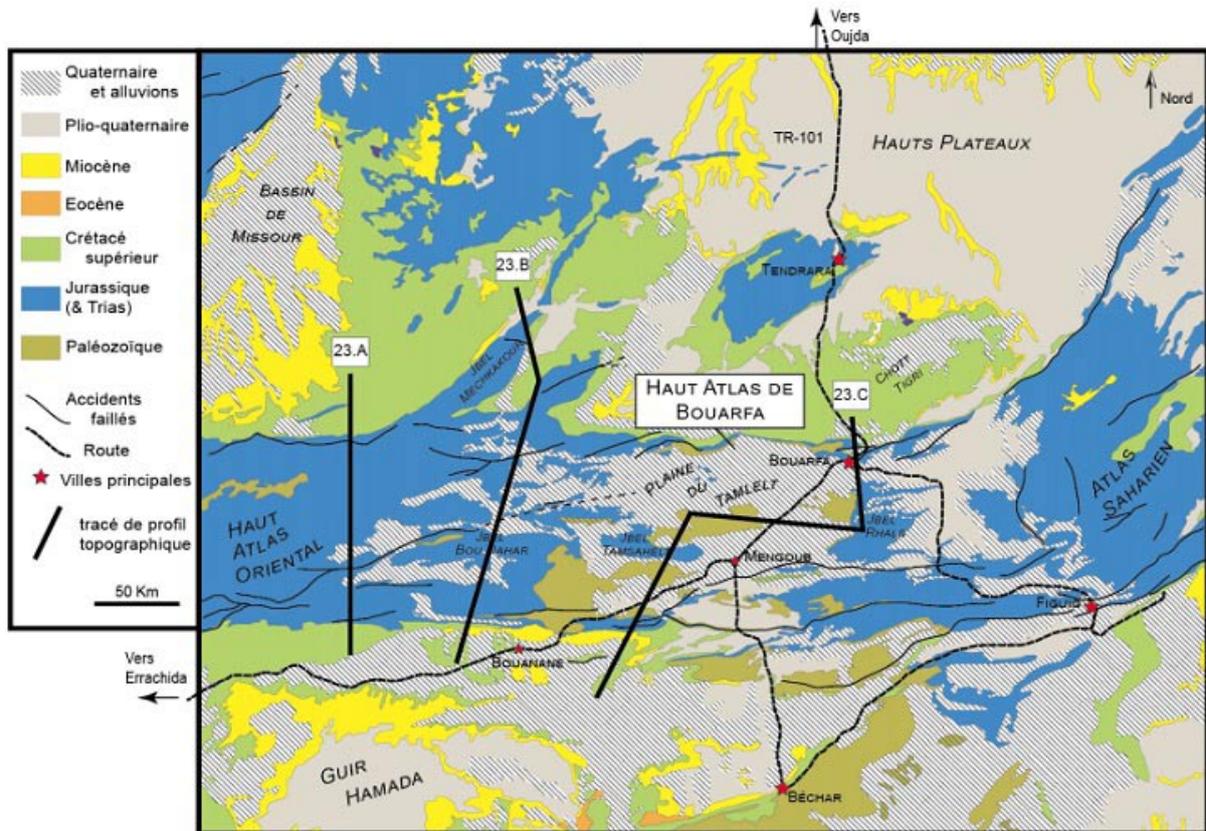


Figure 18: Carte géologique simplifiée présentant le Haut Atlas de Bouarfa compris entre le Haut Atlas oriental à l'Ouest et l'Atlas Saharien à l'est (d'après la carte au 1/1000000)

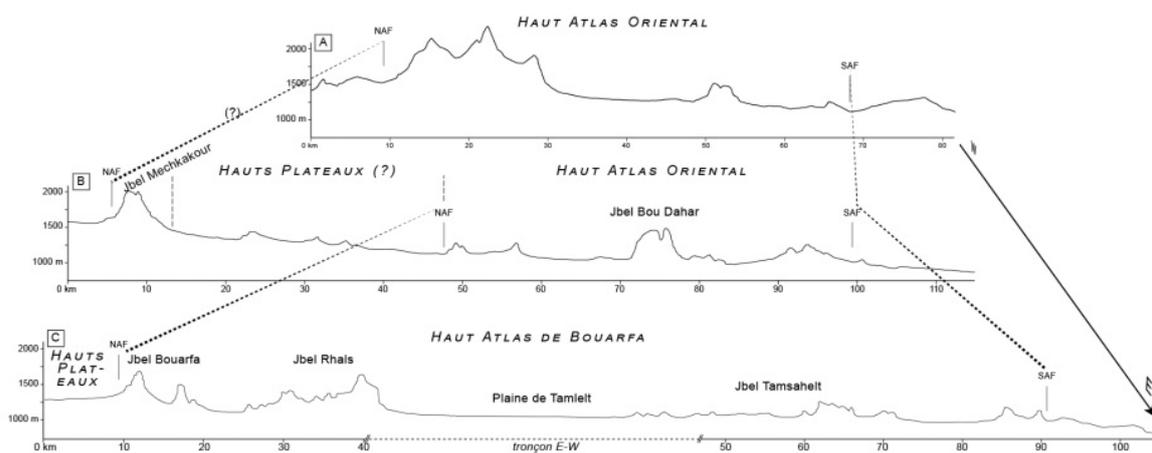


Figure 19: Evolution W-E des profils topographiques N-S du Haut Atlas Oriental et de Bouarfa. Les principales évolutions s'observent au niveau des reliefs septentrionaux et du cœur de la chaîne.

Au cours du mésozoïque cette distinction aboutit à la mise en place d'un remplissage très contrasté sur le domaine (figure 22 ; Du Dresnay, 1971 ; Salahane, 1978). L'histoire du remplissage sédimentaire dans le domaine de la plaine du Tamlelt se distingue du domaine atlasique du Haut Atlas et Saharien (Choubert et Faure-Muret, 1962 ; Du Dresnay, 1971). Elle

début au Permo-Trias avec la mise en place de dépôts détritiques arkosiques qui recouvrent une grande partie du Maroc oriental, de la plaine du Tamlelt au pays des horsts d'Oujda et qui sont liés à la pénéplaination du massif hercynien. Au Lias (Pliensbachien), l'architecture du domaine commence à se différencier suite à l'importante transgression du Lias moyen à supérieur. Celle-ci est contrôlée par les arrivés marines depuis les fosses rifaines au Nord et se caractérise par la mise en place de niveaux dolomitiques (Choubet et Faure-Muret, 1962). La zone de cisaillement interne sépare deux domaines fortement subsidents au Lias dont l'un, très étroit au Nord, suit la zone de jonction entre l'APTZ et la Meseta (Figure 22). Du Dresnay (1971) décrit dans ces fosses, principalement à l'Est de Bouarfa et du Jbel Rhals, près de 1000 m de dépôts liasiques. Au Nord se met alors en place une plateforme épicontinentale où se trouve l'île de Bouarfa et dont l'arrêt de la sédimentation s'observe au tout début du Toarcien. Au Jurassique moyen la sédimentation reprend et se dépose dans les domaines peu subsidents la « dalle calcaro-dolomitique des Hauts Plateaux » d'une épaisseur moyenne de 250 m (Du Dresnay, 1971) tandis que dans les sillons subsidents se déposent près de 1450 à 1900 m de séries marines aaléno-bathonniennes. Le Haut Atlas de Bouarfa est donc considéré comme un domaine de haut fond entre les sillons atlasiques plus subsidents. La période cénozoïque associée à la phase atlasique est très peu étudiée à Bouarfa. Une phase de soulèvement au Quaternaire est reconnue et associée à la formation de nombreux effondrements (Du Dresnay, 1965). Les quelques observations de la région ont proposé que le domaine de Bouarfa était affecté par un décrochement dextre et chevauchant à vergence Nord lors de la phase compressive atlasique (Michard et Raddi, 2011).

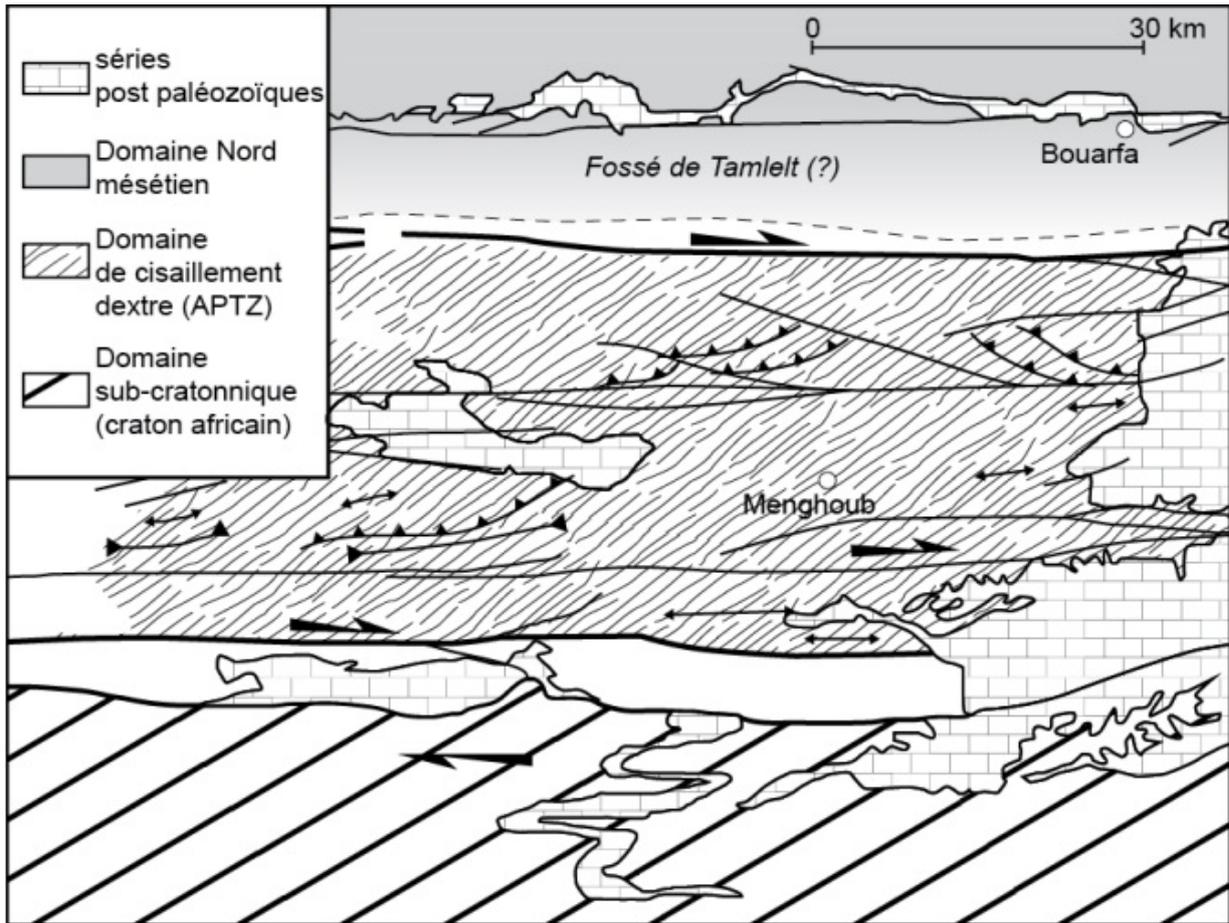


Figure 20: Principales unités structurales et accidents actifs à l'hercynien (d'après Houari et Hoepffner,2003)

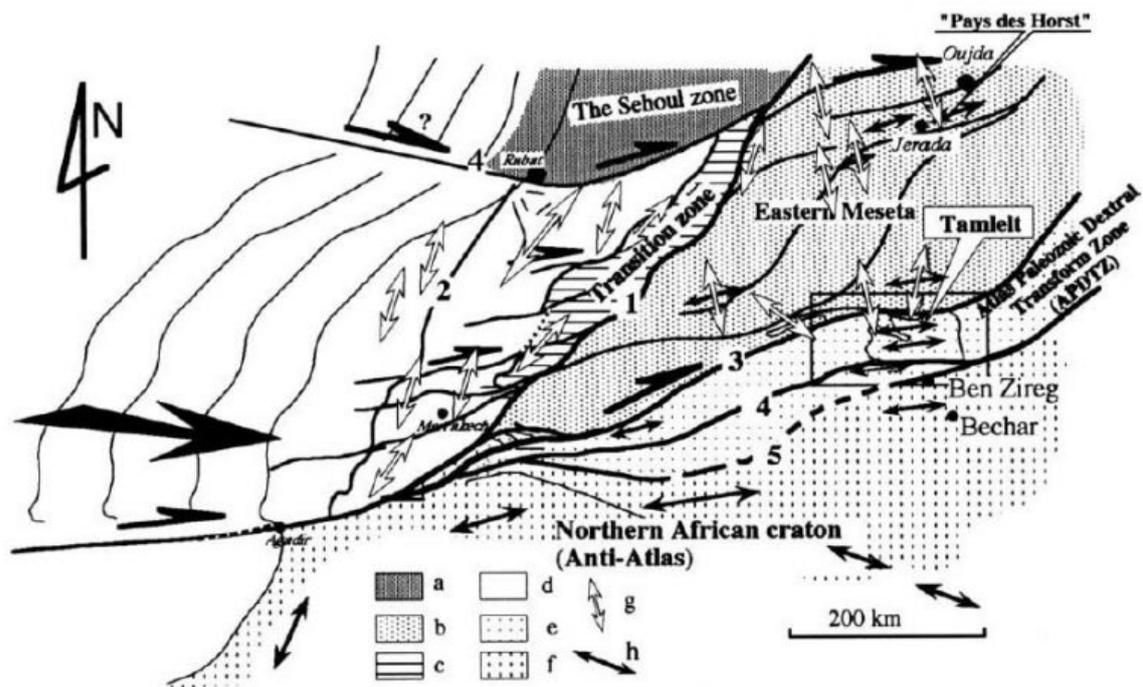


Figure 21: Modèle structural de l'évolution de la chaîne hercynienne durant le carbonifère supérieur au Maroc d'après Houari et Hoepffner,2003

1 = ceinture orogénique Est-Marocaine (d'après Laville et Piqué, 1991); 2 = Zone cisailée dextre ouest-mésétienne (d'après Laville et Piqué, 1991); 3, 4 et 5 = Zone transformante paléozoïque de l'Atlas (d'après Piqué et Michard, 1989) ; (a) = le domaine de Sehoul composé des roches paléozoïques déplacées le long de (2) au cours du Paléozoïque ; (b) = Méséta Orientale, paléo Hauts Plateaux, où les séquences turbiditiques du Paléozoïque moyen ont été déformées au Dévonien terminal ; (c) = domaine de transition où le métamorphisme a été daté à Azrou à 320 Ma ; (d) = Nord du Maroc central déformé au Carbonifère moyen ; (e) = zone de décrochement dextre paléozoïque de l'Atlas (APTDZ) modérément déformée au Carbonifère supérieur – Permien Inférieur; (f) = L'Anti Atlas forme la zone périphérique du craton nord africain, déformée à l'orogénèse panafricaine, moyennement plissée lors de l'orogénèse varisque ; (g) = domaine plissé du Dévonien supérieur westphalien ; (h) = chaîne plissée du Carbonifère supérieur – Permien inférieur.

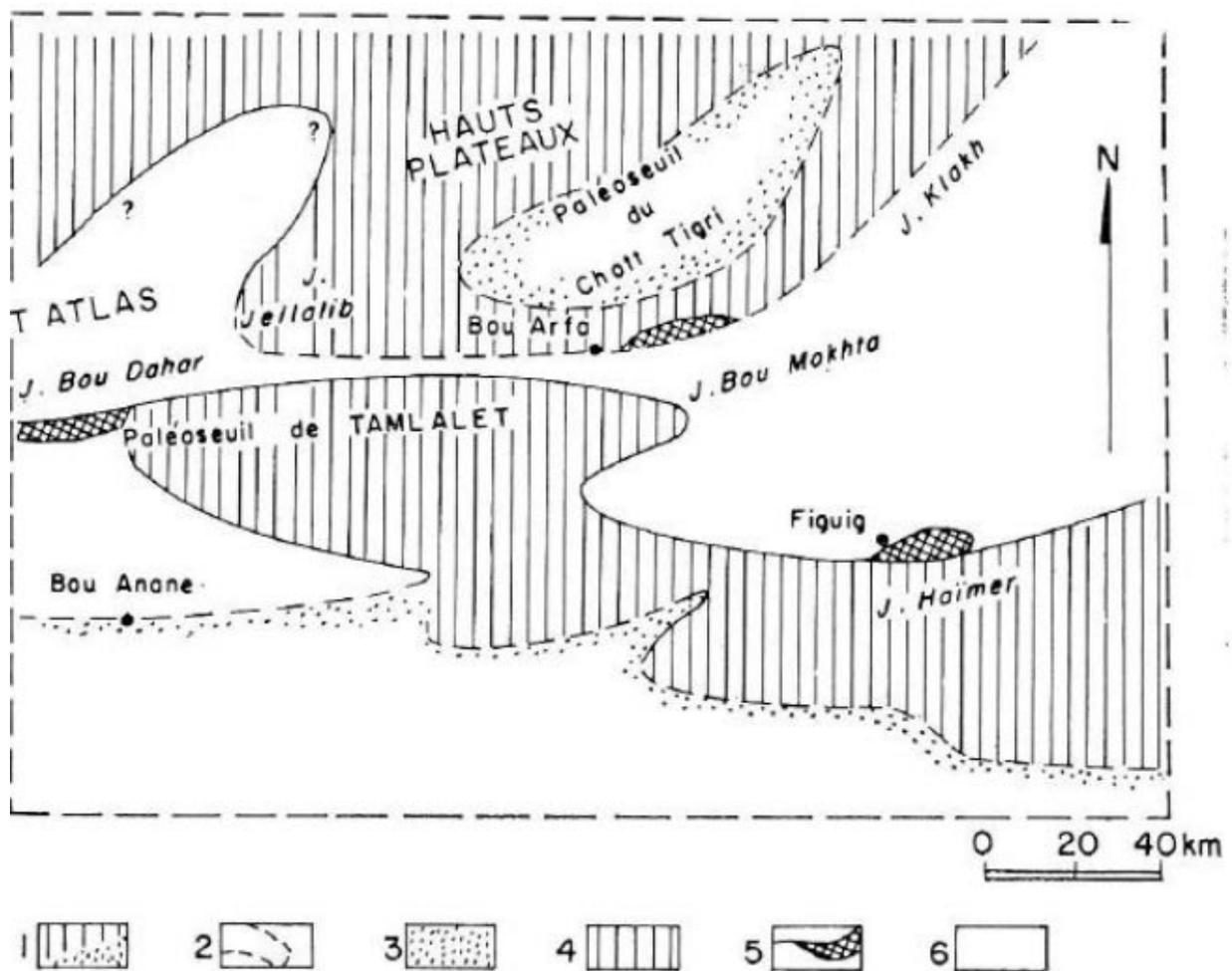


Figure 22: Schémas paléogéographique du Lias moyen dans le Haut Atlas de Bouarfa et les Hauts plateaux

1,2 = terres émergées ou hauts fonds ; 3 = faciès de bordure des sillons atlasiques ; 4 = faciès de plateforme épicontinentale ; 5 = récifs ; 6 = faciès plus profonds (Du Dresnay, 1971 ; Salahane, 1978)

4.2.2-Gitologie du manganèse

Sur Terre, il y a presque autant de gisements de manganèse et de contextes géologiques que de modèles différents. Les processus responsables de leur mise en place sont variés tout comme le type d'environnement où le manganèse précipite. La souplesse et la sensibilité de la chimie du Mn aux conditions d'Eh-pH et aux ligands en solution permet la mise en place de minéralisation de Mn aussi bien dans des conditions oxydantes que réductrices, en contexte magmatique ou en milieu sédimentaire de surface et diagénétique, sur les fonds marins ou sur les plateformes peu profondes (figure 23). Ainsi, au large panel minéralogique fait écho des associations minéralogiques diverses qui ne permettent pas toujours de caractériser un modèle de minéralisation. De nombreux auteurs traitent de la classification des gisements de manganèse (Roy, 1988, 1997, 2006 ; Hewett, 1972 ; Nicholson, 1992; Dill, 2013). Certains mettent l'accent sur l'environnement de dépôt et les associations minéralogiques (Hewett, 1972) ; sur les processus et fluides à l'origine des dépôts en établissant des caractéristiques géochimiques discriminantes (Nicholson, 1992) ; sur la période géologique de mise en place en prenant en compte l'évolution des conditions environnementales de surface et géodynamiques globales de la Terre comme causes de premier ordre pour expliquer la multiplicité des gisements de Mn (Roy, 1997, 2006).

Nous présenterons ici les principaux critères de distinction des gisements.

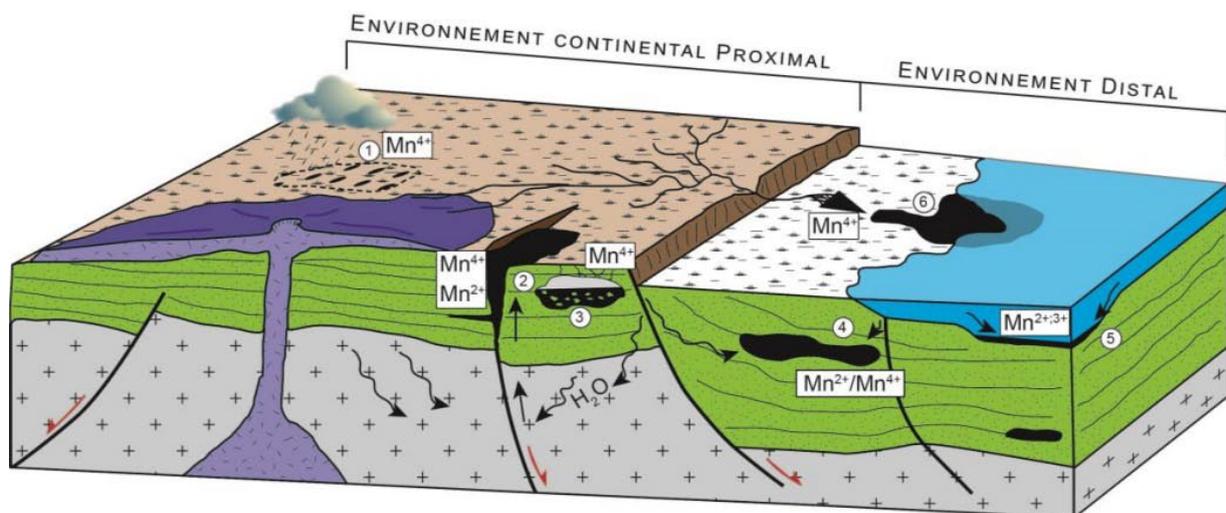


Figure 23: Schémas illustrant différents environnements métallogéniques de manganèse et différents types de source du Mn inspiré de Crespo et Lunar 1997

Mn⁴⁺ = minéralisation d'oxy-hydroxydes de manganèse ; Mn²⁺ = Minéralisation de manganèse
1 = minéralisation supergène issue de l'altération météorique de roches ferromagnésiennes ; 2 = Minéralisation stratabound associée à des failles qui permettent la remontée de fluides hydrothermaux volcanogéniques et/ou d'origine marine. Notons l'évolution verticale de la valence des phases manganésifères ; 3 = minéralisation de manganèse en système karstique ; 4 = Minéralisation stratabound de Mn issue de la circulation diagénétique de fluides marins et/ou de fluides hydrothermaux ; 5 = minéralisation en domaine marin associée à la stratification des eaux et/ou dégradation de la matière organique ; 6 = minéralisation en domaine de plateforme peu profonde

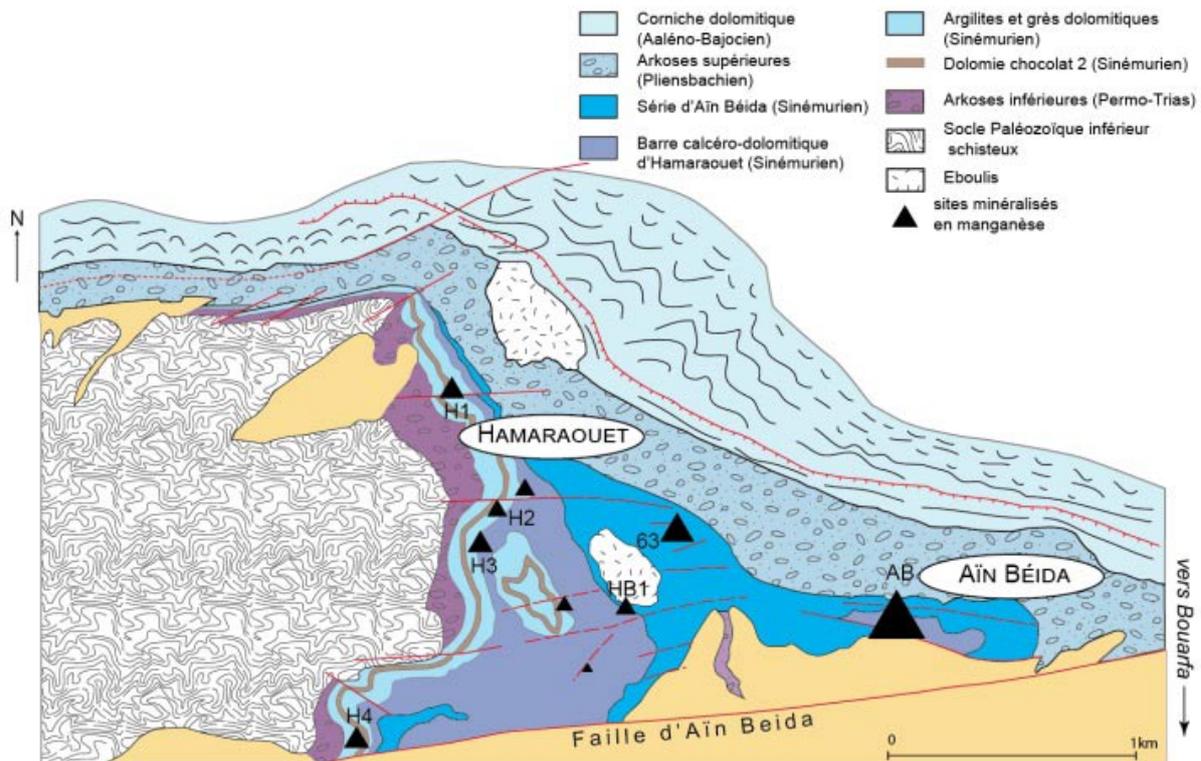
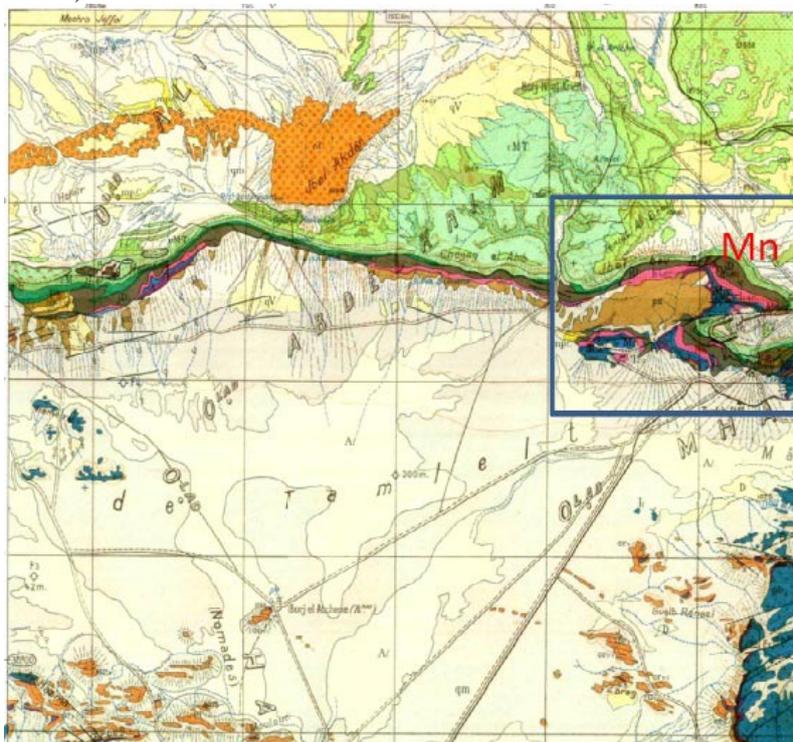


Figure 24: Schémas structural du domaine de Bouarfa et localisation des minéralisations de Mn (Pouit et Jouravsky, 1965)

La vieille mine de Mn est situé dans la partie nord de la faille haut atlasique. Toutes les minéralisations ont été trouvées dans le grès triasique et les calcaires liasiques (épaisseur 100m).



Secteur de Bouarfa
Mine de Manganèse

Figure 25: Extrait de la carte géologique du secteur de Bouarfa d'après la carte géologique d'Anoual Bouanane (1/20000 è)

Seulement 15% de minéralisations de Mn-Fe sont extraites.



Figure 26: Galeries de la mine de Mn dans les calcaires Liasique

La surface globale du Mn-Fe du district de Bouarfa est 7.130 Km² (figure 27)
Ces karsts contiennent plus de 40% des formations triasiques-jurassiques. Les minéralisations sont de type karstique et contiennent plus de 30% de fer.



Figure 27: Minéralisations de Mn et de Fer dans la zone

Le volume de minéralisation restant dans le district a été calculé :

Tableau 10: Volume de minéralisations de Mn et Fe de Bouarfa

Global surface	Thickness	40% of Mn and Fe	
7.130km ²	100m	Volume of Mn –Fe: 285200000 m ³	
Total volume: 713000000m ³		70% Mn	30% Fe
		199640000m ³	85560000m ³
		15% extracted	15% extracted
		Total exsiting (85%)	Total exsiting (85%)
		169694000 m ³ Mn	72726000 m ³ Fe

V- Exemple de minéralisations du manganèse au Gabon

L'exploitation du manganèse au Gabon est assurée par la COMILOG (filiale gabonaise du groupe métallurgique français Eramet).

Passée de 3 à 4 millions de tonnes de minerai ces dernières années, le Groupe COMILOG (Compagnie Minière de l'Ogooué) donne là, s'il en était encore besoin, la preuve de son extraordinaire développement et la place de choix qu'il tient dans cette activité minière. Le deuxième producteur mondial de manganèse réalise un chiffre d'affaire croissant au fil du temps :

Tableau 11: Chiffre d'affaire de la COMILOG

Année	Chiffre d'affaire de COMILOG en Milliards (FCFA)
2011	379,6 soit (6,075 Milliards de DH)
2012	314 (5,026 Milliards de DH)
2013	407,5 (6,52 Milliards de DH)
2014	360,6 (5,77 Milliards de DH)
2015	308 (4,93 Milliards de DH)
2016	360 (5,76 Milliards de DH)
2017	635 (10,16 Milliards de DH)

La Compagnie Minière de l'Ogooué (COMILOG) a pour activité principale l'exploitation du gisement de manganèse à ciel ouvert à Moanda qui s'étend sur quatre plateaux.

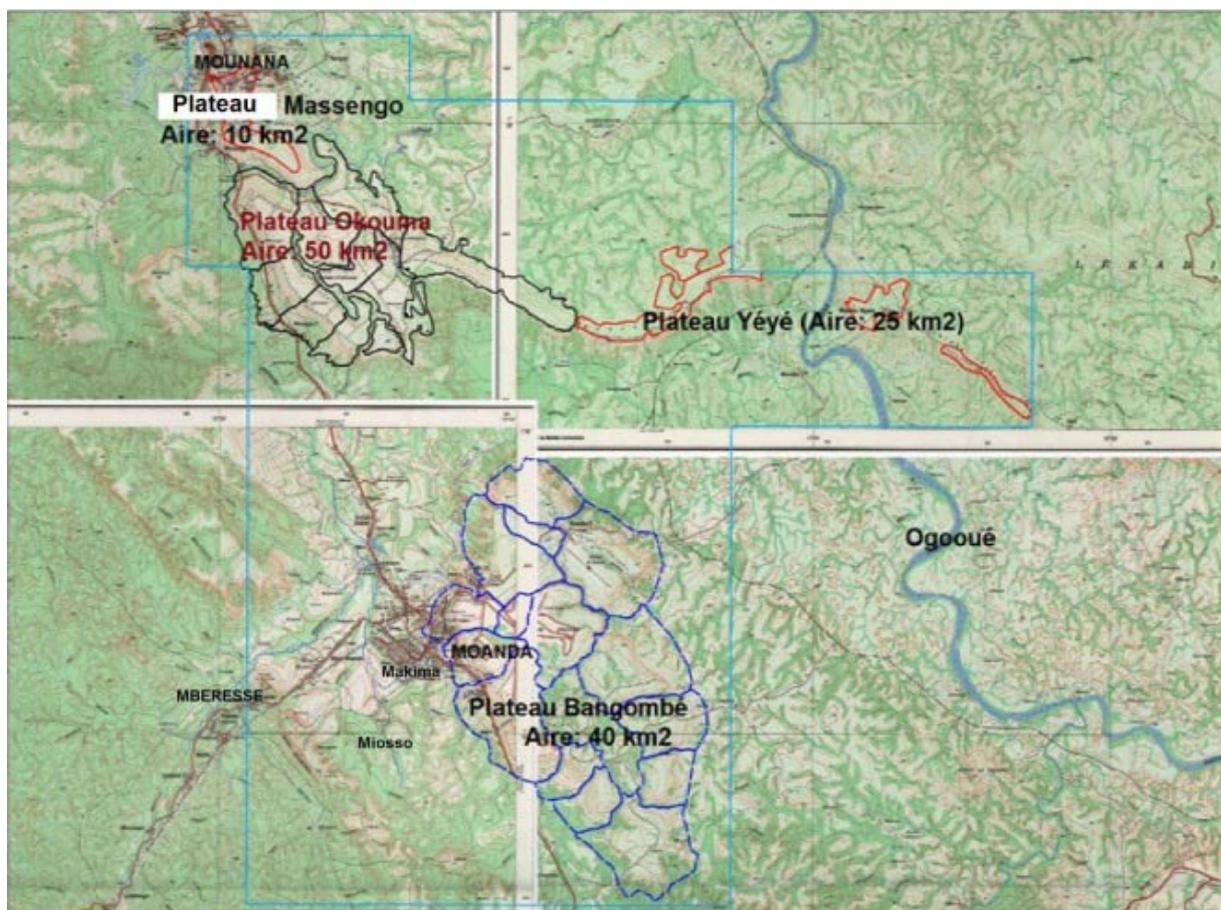


Figure 28: Carte des quatre plateaux du gisement de manganèse de Moanda

COMILOG exploite à Moanda un gisement de minerai de manganèse de classe mondiale, avec une teneur moyenne du minerai de l'ordre de 46%.

Le minerai de manganèse produit par COMILOG est transformé majoritairement en ferromanganèse et silico-manganèse vendus aux clients. La COMILOG intervient également sur le marché des bioxydes naturels, chimiques et électrolytiques ainsi que dans les applications du manganèse destinées à l'électronique et à l'agriculture.

5.1- Situation géographique générale

A cheval sur l'équateur, entre les latitudes 2°30'N et 3°55'S, le Gabon couvre une superficie de 267 667 km. Il est limité au Nord-Ouest par la Guinée Equatoriale, au Nord par le Cameroun, au Sud et à l'Est par le Congo, et à l'Ouest par le littoral atlantique de 800 km (figure 16). Ce pays est régi sous un climat équatorial chaud et humide. Le système hydrographique du Gabon est caractérisé par un réseau très dense qui alimente principalement l'Ogooué et ses affluents.



Figure 29: Carte hydrographique du Gabon

5.2- Situation géographique du site

Le gisement de manganèse de Moanda se situe au sud-est du Gabon dans une région de hauts plateaux à une altitude moyenne de 600 m (figure 16). Il s'étend au niveau du plateau Bangombé sur 40 km² entre les parallèles 0° et 2°S, et les méridiens 12 et 14°E. La pluviométrie et la température annuelle sont respectivement d'environ 665 mm et 25°C en moyenne.



Figure 30: Localisation de la zone d'étude

5.3- Contexte géologique

Le gisement de manganèse de Moanda appartient à la série du Francevillien daté d'environ 2 Ga (Bonhomme et al, 1982 ; Bonhomme et weber, 1975). Le Francevillien est bordé au Nord et au Sud par les massifs granito-gneissiques du Nord du Gabon et du Chaillu, à l'Est par les séries de les séries de plateau Batéké. Vers l'Ouest, il est en continuité avec les formations du bassin de Booué (Figure 21).

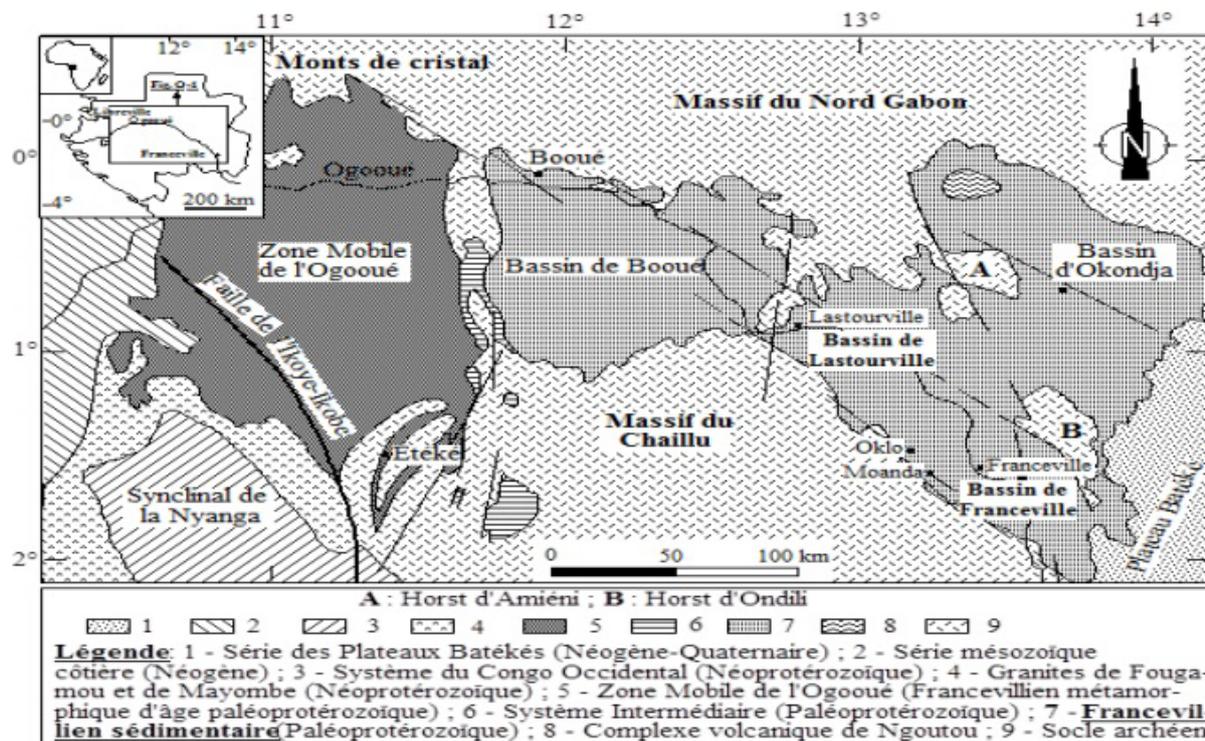


Figure 31: Carte géologique de la région de Moanda

Le Francevillien sédimentaire repose en discordance sur le socle archéen granitogneissique datés entre 3186 et 2500 Ma (Caen-Vachette & al, 1988 ; Kessi, 1992). La colonne stratigraphique de référence du Francevillien (figure 22) a été décrite par Weber (1968).

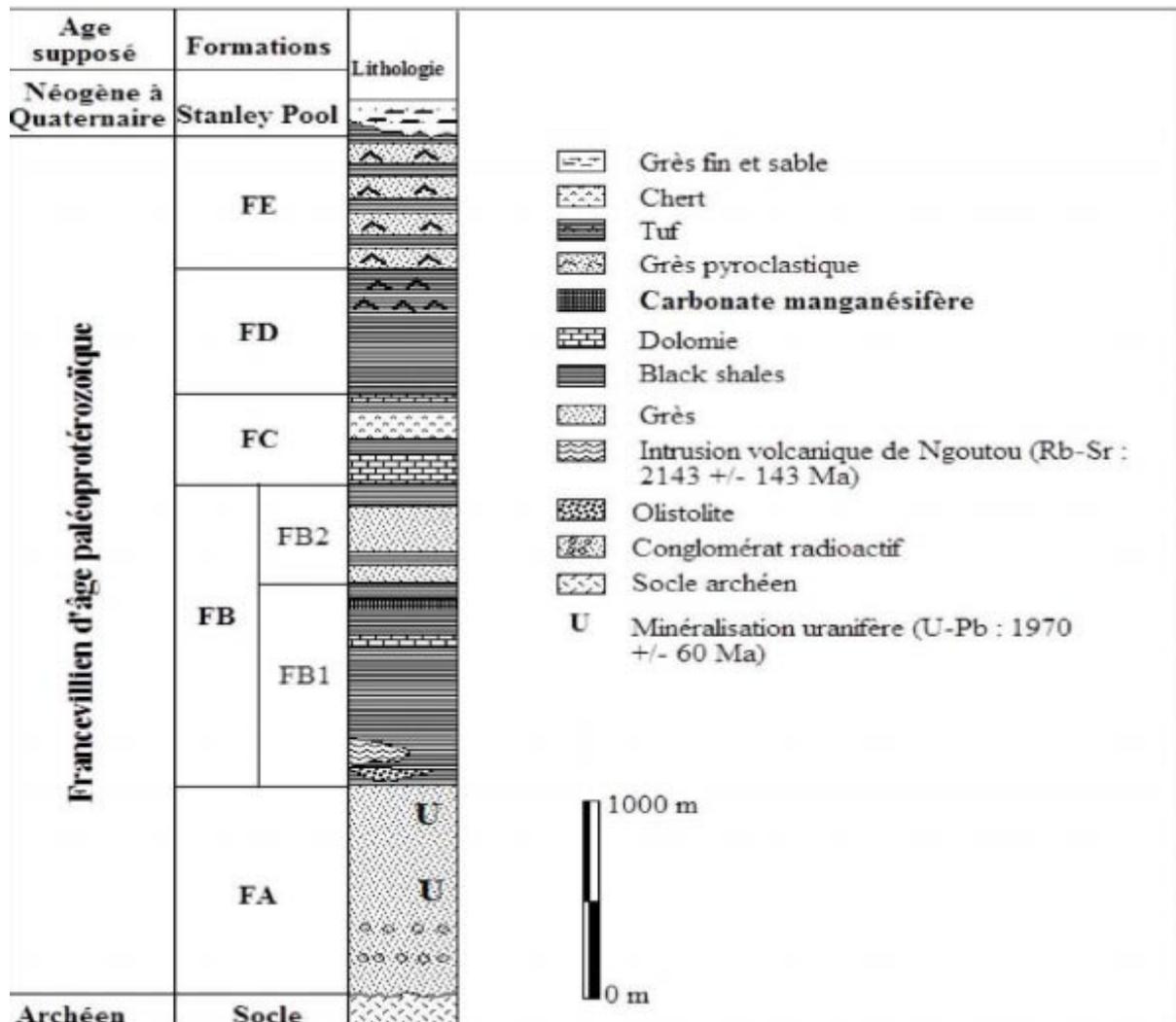


Figure 32: Colonne stratigraphique du Francevillien sédimentaire

Cette colonne est subdivisée en cinq formations indexées de la base vers le sommet:

- Francevillien A (**FA**) composé de grès et conglomérats fluviaux et littoraux ;
- Francevillien B (**FB**) constitué de dépôts marins (black shales, argilites, siltites, dolomies) particulièrement riche en carbonates manganésifères qui, par l'altération supergène (altération de la nappe) donne naissance au gisement d'oxydes de manganèse de Moanda (Azzibrouck, 1968) situé dans le FB1 (figure 23).;

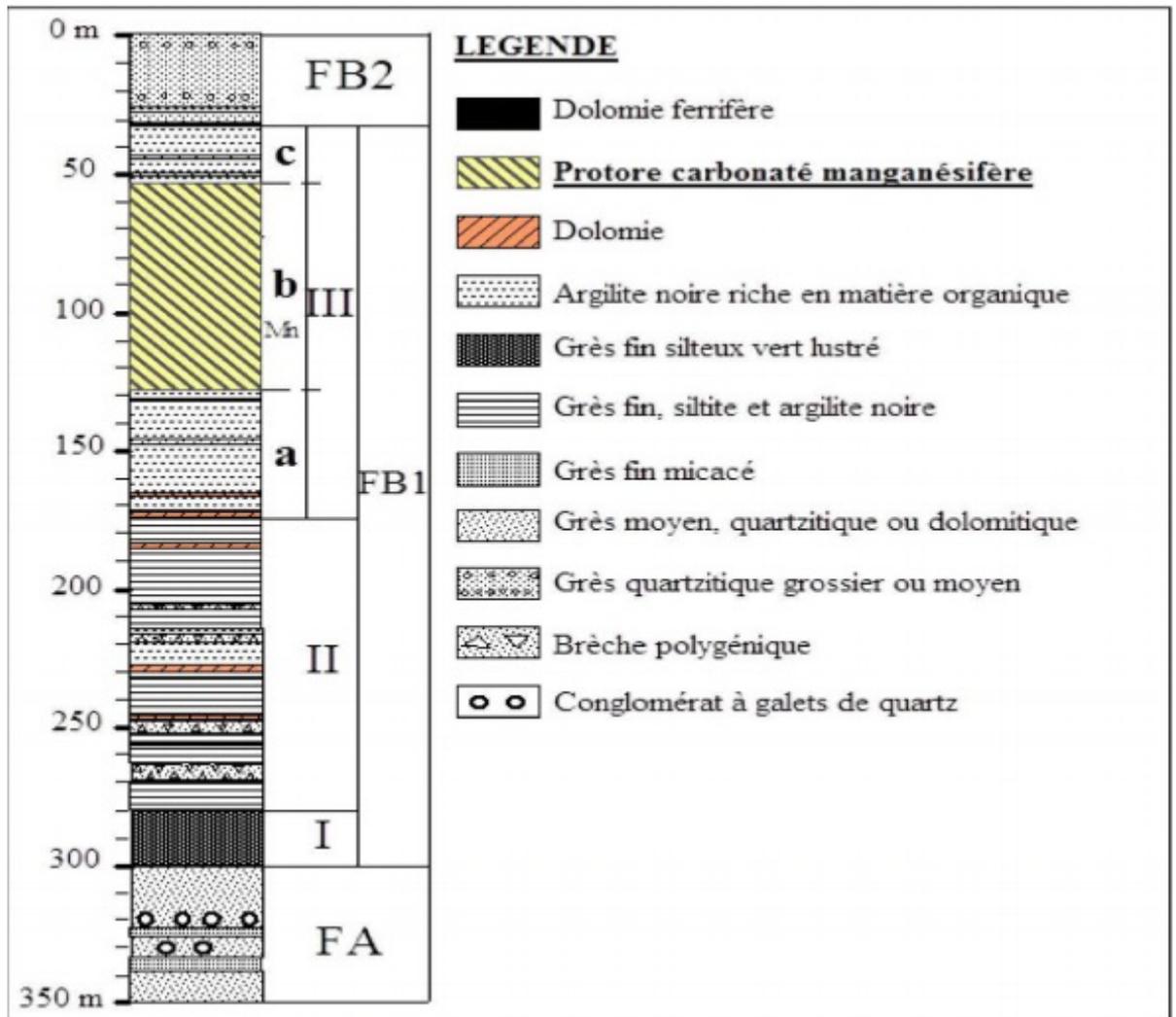


Figure 33: Position du minerais de manganèse dans la colonne stratigraphique du Francevillien

- Francevillien C (FC) composé de cherts (jaspes) et de dolomies ; Francevillien D (FD) composé de tufs et cinérites, black shales et argilites à éléments pyroclastiques ;
- Francevillien E (FE) composé d'argilites, grès épicastiques et de siltites. D'après les travaux de Weber, la coupe synthétique du gisement de Moanda est subdivisée en cinq niveaux.

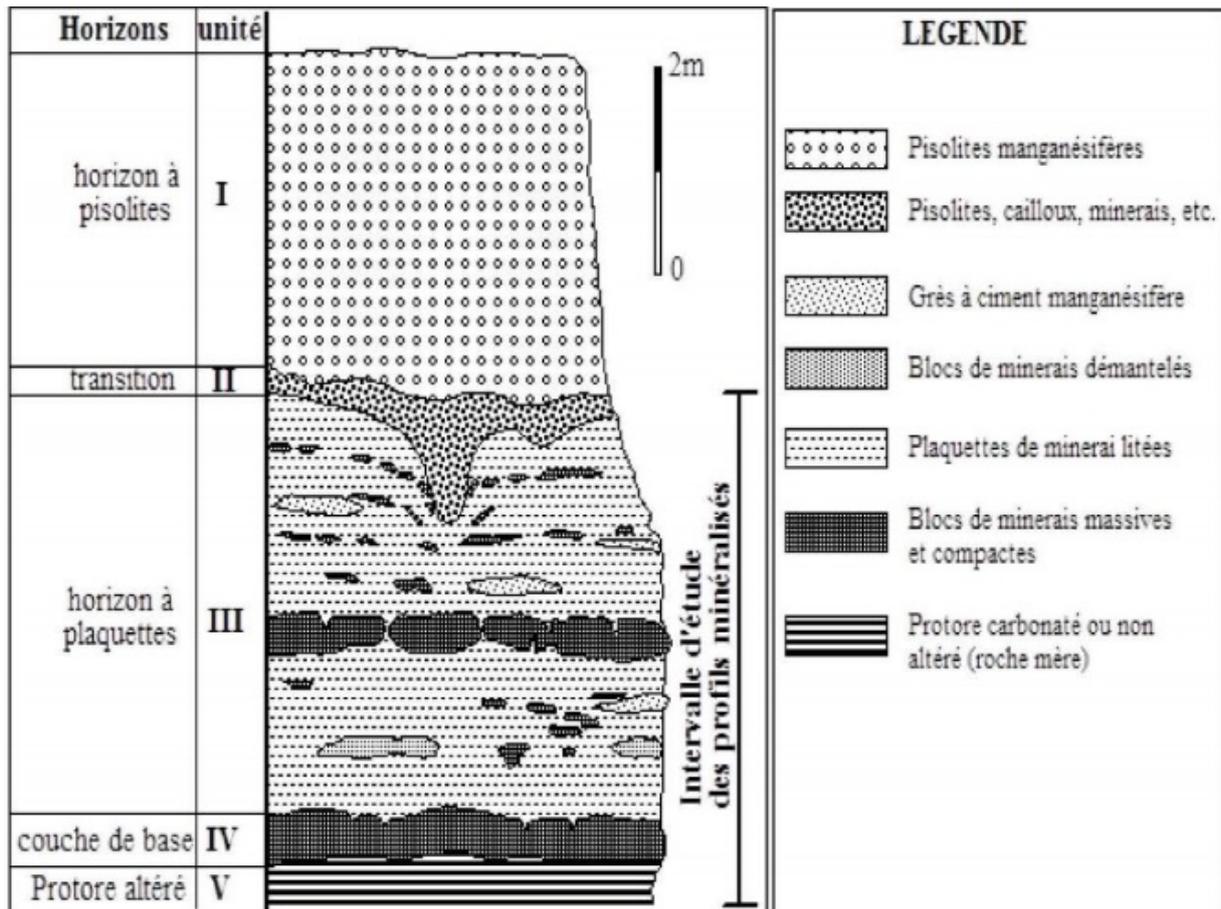


Figure 34: Les différents niveaux du gisement de manganèse de Moanda

5.4- Contexte hydrologique et hydrogéologique

5.4.1- Contexte hydrologique

Le plateau Bangombé est constitué d'un réseau hydrographique dense (figure 25). La plupart des cours d'eau de Moanda prennent leur source sur le plateau Bangombé. Ces cours d'eaux ont un exutoire principal, la rivière Miosso dont le sens d'écoulement est du Sud-Est vers le Nord-Ouest. Cette rivière est un affluent de la rivière Mbéressé située en contrebas du plateau s'écoulant du Sud-Ouest vers le Nord-Est. La Mbéressé sert à la production d'eau potable distribuée dans la ville d'une part et d'autre part aux besoins de la COMILOG. Elle rejoint l'Ogooué via ses affluents. Cependant, ces cours d'eaux sont influencés par les eaux météorites et de ruissellement pendant la saison pluvieuse. Pour ses activités, COMILOG a fait de la rétention d'eau sur la rivière Makima ayant un sens de l'écoulement de l'Est vers l'Ouest.

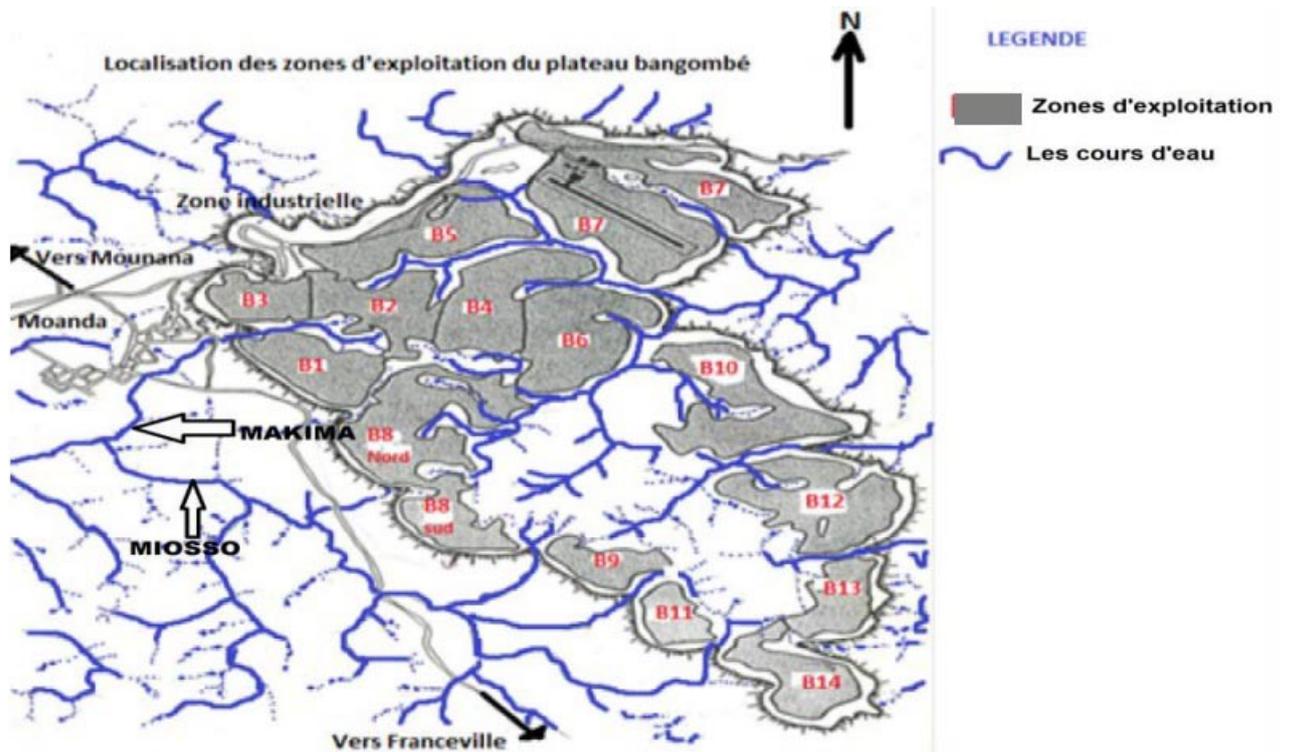


Figure 35: Carte hydrographique du plateau de Bangombé

5.4.2- Contexte hydrogéologique

Le plateau Bangombé renferme de nombreuses nappes dont le toit est d'environ 12 m de profondeur. Ces nappes sont : soit dans la zone de transition (pisolite-minerai), soit dans la couche minéralisée ou dans la couche minerai-ampélite ou dans les ampélites. Certaines de ces nappes sont drainées afin de contrôler le flux d'eau dans la mine.

5.5- Cadre réglementaire

La COMILOG fonctionne selon la réglementation européenne, gabonaise et internationales. La réglementation associée aux activités minières dépend principalement des codes de l'environnement et minier.

5.6- Le code de l'environnement

Selon le titre II du code de l'environnement du Gabon intitulé « les ressources naturelles », le chapitre deuxième sur les eaux continentales stipule en son article 10 que les eaux telles qu'elles sont définies à l'article 9 doivent être gérées de façon rationnelle et équilibrée en vue de permettre et de concilier notamment : la préservation de leur qualité et le maintien de la vie biologique du milieu aquatique. L'article 11 stipule que pour prévenir et lutter contre la pollution des eaux, certaines mesures sont immédiatement prises en vue

d'établir leurs degré de pollution, alors que l'article 12 interdit d'évacuer ou injecter dans les eaux de surface, eaux de mer ou cours d'eau, les eaux dégradées ou résidus susceptibles de porter atteinte aux eaux naturelles.

5.7- Le code minier

La réglementation européenne dans le domaine des activités minières, transcrit les intérêts à protéger dans les installations minières notamment la préservation des eaux. L'article 84 du code minier mentionne ces intérêts: la conservation des eaux minérales, l'usage des sources, des nappes d'eau qui alimentent les villes, les villages et établissements publics du décret du 16 Août 1956. Par la suite, la loi n°70-1 du 2 Janvier 1970 a modifié l'article 84, ainsi les intérêts à protéger en matière d'eau devenant ceux concernant l'usage, le débit ou la qualité des eaux de toute nature. Le code minier du Gabon, demande à tout titulaire d'un titre minier de prendre en compte l'aspect environnemental pendant et après l'exploitation. Pour répondre aux exigences de la réglementation, COMILOG fait de la protection de l'environnement son pôle clé.

5.8- Activités de COMILOG

Les activités de la COMILOG au Gabon sont réparties selon l'organisation suivante :

- L'extraction du minerai de manganèse sur le plateau BANGOMBE à Moanda
- Le traitement du minerai à la laverie de la Zone Industrielle de Moanda
- L'enrichissement et l'agglomération de fines de manganèse au Complexe Industriel de Moanda (CIM)
- La transformation du minerai en Silico-manganèse et en Manganèse Métal Electrolytique (de haute pureté) au sein de Complexe Métallurgique de Moanda (CMM)
- Le stockage et le chargement des minerais dans les trains minéraliers en Gare Minéralière de Moanda
- Le transport ferroviaire, le stockage et le chargement maritime au Port Minéralier d'Owendo par la Direction Ferroviaire et des installations Portuaires (DFIP)
- L'entretien du chemin de fer Transgabonais via sa direction d'entretien de la voie (DEV)

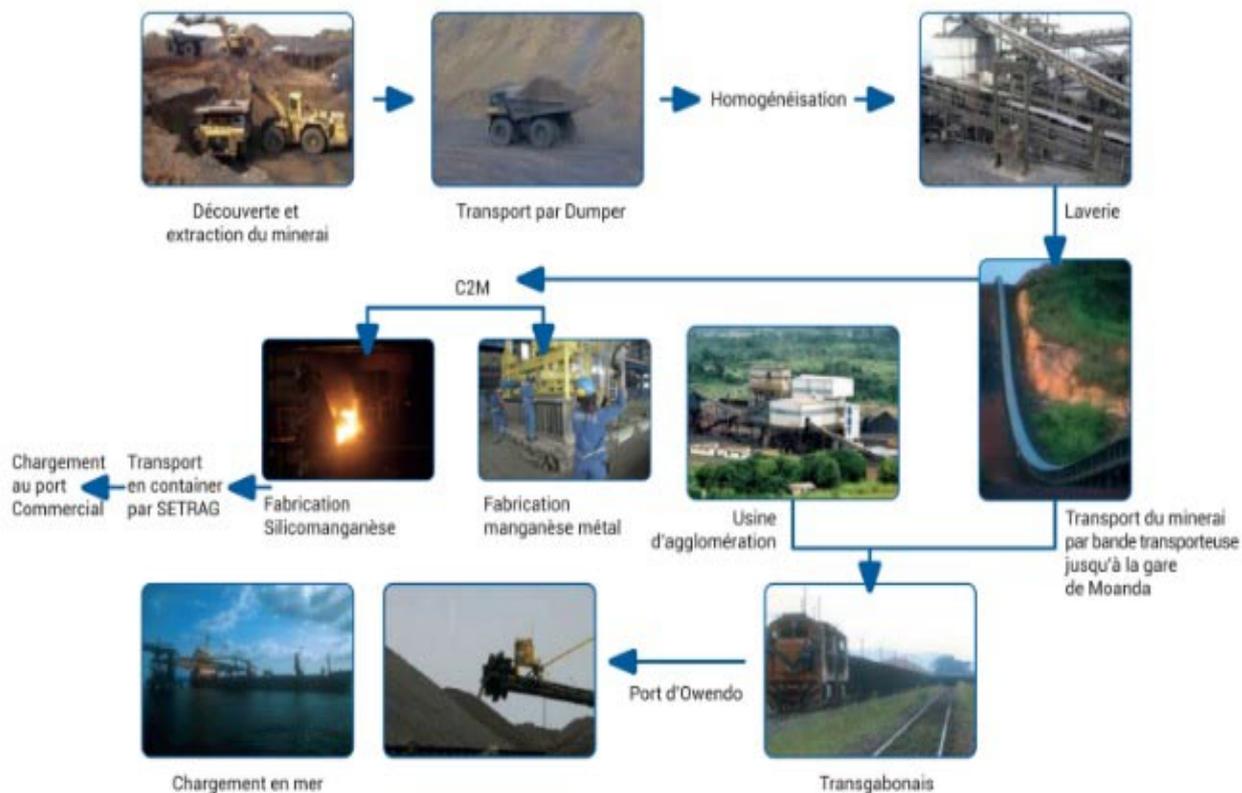


Figure 36: Processus de production du Mn à COMILOG

5.9- Méthode d'exploitation et procédé de production du minerai

5.9.1- Méthode d'exploitation du minerai

Le plateau Bangombé est délimité en plusieurs zones (B) dont les frontières sont les différents cours d'eau (figure 18). Avec l'avancé de la mécanisation, COMILOG utilise une diversité d'engins (bulldozers, pelles hydrauliques, dragline et camions) pour l'exploitation de son minerai. Aujourd'hui, elle a décidé d'exploiter les bordures du plateau d'où la mise en place d'une carrière pilote au niveau de la zone B8 sud.



Figure 37: Technique d'exploitation en gradients

5.9.2- Procédé de production du minerai

La production du minerai se fait en plusieurs étapes: l'extraction, le traitement et le transport.

- ❖ **Extraction du manganèse** : Cette extraction passe par plusieurs étapes :
 - Décapage de mort terrain (terre végétale et couche de stériles pisolitique).
 - Extraction proprement dit du minerai par blocs via une pelleteuse;
 - Acheminement du minerai vers l'unité de pré-homogénéisation par les camions;
 - Déversement du minerai dans une trémie et séparation grossière des blocs du minerai.
 - Seconde séparation sur une table vibrante.
 - Concassage et acheminement du minerai vers la zone de stockage pour homogénéisation donnant lieu à deux qualités de minerai (grossier et fins) en fonction de la teneur et la granulométrie.
 - Acheminement du minerai via le convoyeur vers la laverie pour le traitement.
- ❖ **Traitement du minerai** Le traitement du minerai se fait au niveau de la laverie. Le minerai est envoyé via le convoyeur vers les débourbeurs qui consiste à séparer les blocs de minerai de leur gangue argileuse en injectant de l'eau. Les résidus de la séparation appelés « boues » sont envoyés dans des bassins industriels via les décanteurs qui séparent l'eau des boues après injection de flocculant. Le minerai à

sortie des débourbeurs subit plusieurs opérations de criblage avec rinçage pour la séparation du minerai en différentes granulométries.

- ❖ **Transport du minerai** Le transport du minerai se fait par un convoyeur vers la gare ferroviaire, puis son expédition vers le port est assurée par le train minéralier.

5.10- Le minerai de Mn

Les principales caractéristiques du minerai de Mn de COMILOG sont :

- une teneur très élevée en manganèse : de 45 à 50 % selon les qualités ;
- un fort degré d'oxydation du minerai permettant de réduire les consommations d'énergie et d'améliorer les rendements lors de son utilisation ;
- une répartition granulométrique large, favorisant ainsi la réactivité tout en conservant la perméabilité de la charge.

5.10.1- Agglomérés et fine de minerai

L'exploitation de la mine de Moanda intègre la nécessité de valoriser au mieux les ressources naturelles, notamment en récupérant les minerais de bordure de gisement et en valorisant les sédiments issus du procédé. Les fractions granulométriques moyennes ont alimenté le Complexe Industriel de Moanda (CIM) depuis l'an 2000 afin de produire un aggloméré de manganèse. L'aggloméré produit présente une teneur de **58%** de manganèse, la plus haute du marché. Cette capacité d'agglomération est de 600 KT/an.

5.10.2- Silicomanganèse (SiMn)

Le SiMn est produit à partir d'un mélange de minerais et d'aggloméré de manganèse, de coke (le carbone sert d'agent réducteur), de quartz (source de silice) et de dolomie, qui subit une réduction carbo-thermique dans un four électrique à arc submergé (Procédé Pyrométallurgie).

Le procédé de production utilisé par la COMILOG peut être décomposé en quatre étapes, comme indiqué ci-dessous :

- préparation des matières premières ;
- séchage, criblage et alimentation en coke ;
- préparation du mélange de matières premières et alimentation des fours électriques à arc submergé, puis élaboration du SiMn dans le four électrique ;
- mise en forme finale du produit.

L'unité SiMn est complétée par les systèmes auxiliaires correspondants aux eaux industrielles de refroidissement et à la fabrication d'électrodes.

5.10.3- Manganèse métal électrolytique (EMM)

Le procédé mis en œuvre est un procédé hydro-métallurgique par voie humide, permettant la production de manganèse métallique (Mn) de pureté élevée, par électrolyse d'une solution purifiée de sulfate de manganèse (MnSO₄). Les principales étapes du procédé EMM sont la réduction de MnO₂ en MnO, la digestion du manganèse par de l'H₂SO₄ et le dépôt du manganèse métallique par électrolyse. L'unité EMM est segmentée en trois ateliers procédés :

Atelier 1 : Etapes de séchage, broyage et réduction du minerai (Unité 511).
Atelier 2 : Attaque acide du minerai réduit et purification de la solution (Unité 512)
Atelier 3 : Electrolyse du sulfate de manganèse et récolte du manganèse sous forme d'écaillés de manganèse métallique (Unité 513).

VI- Synthèse

Imini: Les trois couches de manganèse sont qualifiées de “bandes-strates” (et ne sont pas stratiformes) encaissées par des sédiments internes silicoclastiques dans un ancien système karstique. La minéralisation de manganèse est composée d’agrégats poreux et mal consolidés de manganomélane riche en Ba, Pb et K (mélange de coronadite, romanéchte et cryptomélane) et de pyrolusite grossièrement cristallisée. Les teneurs élevées en Pb et Ba dans le minerai et les sédiments internes silicoclastiques sont liées à une altération dans un système karstique par les eaux de surface et à un transport puis une redistribution par les eaux météoriques. Ces teneurs élevées en Pb et Ba sont très différentes aux teneurs géochimiques connues dans tous les gisements synsédimentaires de manganèse.

Bouarfa: appartient au type de gisement sédimentaire en milieu essentiellement carbonaté. Les minéralisations de Mn sont localisées dans des karsts contenant plus de 40% des formations triasiques-jurassiques. Les minéralisations sont de type karstique et contiennent plus de 30% de fer.

Au Gabon: le gisement de Moanda appartient au type de gisements sédimentaires en milieu essentiellement détritiques. Les dépôts marins du Francevillien B (black shales, argilites, siltites, dolomies) particulièrement riche en carbonates manganésifères, on donne, par l’altération supergène (altération de la nappe) naissance au gisement d’oxydes de manganèse de Moanda.

Localisation	Types	Mécanisme de formation
Gisement d’Imini (Sud du Haut Atlas marocain)	MVT	Karstification intense et des dépôts, localement, de sédiments internes au sein d’un système de grottes étendu latéralement
Gisement de Bouarfa (Nord de la faille Haut Atlasique)	gisement sédimentaire en milieu essentiellement carbonaté	les minéralisations sont contenues dans des karsts, formations du Trias et du jurassique. Les minéralisations sont de type karstique et contiennent plus de 30% de fer. La majeure partie de ces minéralisations n’a pas encore été extraite.
Gisement de Moanda (Sud-Est du Gabon)	gisements sédimentaires en milieu essentiellement détritiques	concentration du manganèse dans le protore carbonaté lors de la diagenèse précoce. développement des organismes photosynthétiques, une source volcanique et/ou hydrothermale de manganèse aux environs d’Okondja, et la paléogéographie favorable du bassin Francevillien.

Conclusion

En définitif, le manganèse représente une richesse immense tant sur le plan environnemental, de la santé que sur le plan financier. Néanmoins, dans certaines proportions, cela participe fortement à la pollution et peut représenter un danger. Il serait donc important de trouver un équilibre entre exploitation du manganèse et préservation de l'environnement et de la santé de l'Homme.

Dans le district d'Imini, la formation du manganèse est liée à une Karstification intense et de dépôt. Au moment de la karstification, le climat était chaud et humide avec un couvert végétal développé. Le niveau piézométrique des eaux météoriques devait être élevé au niveau du seuil anti-atlasique au sud d'Imini ; au niveau de la mine de Bouarfa, les minéralisations sont contenues dans des karsts, formations du Trias et du jurassique. Les minéralisations sont de type karstique et contiennent plus de 30% de fer. La majeure partie de ces minéralisations n'a pas encore été extraite.

Quant au gisement de manganèse de Moanda (exploité par COMILOG), il se trouve dans le bassin intracratonique de Franceville et il provient de l'altération de carbonates de manganèse constituant le protore du minerai dans la partie supérieure de la séquence en-dessous de laquelle des formations de fer rubanées à sidérite et greenalite apparaissent. Le gisement principal se présente sous forme d'une cuirasse stratiforme de 3 à 7,6 m d'épaisseur. Cependant, l'abondance de matière organique en décomposition dans les sédiments de la série Francevillienne est soupçonnée d'avoir joué un rôle-clé dans la concentration du manganèse dans le protore carbonaté lors de la diagenèse précoce. La connaissance des conditions de formation des dépôts du minerai de manganèse met en lumière l'évolution rapide de l'atmosphère entre -2150Ma et -1950Ma. Le développement des organismes photosynthétiques, une source volcanique et/ou hydrothermale de manganèse aux environs d'Okondja, et la paléogéographie favorable du bassin Francevillien sont tous les paramètres importants pour la formation des dépôts de manganèse constitué d'oxydes de manganèse, principalement pyrolusite, cryptomélane avec manganite mineur au fond, ramsdellite et lithiophorite au sommet.

Références bibliographiques

- **ATSDR**, 2000, cité par IRSN 2001
- **Aude Laurencia MASSOLO** : rapport de stage de licence sur l'évolution du métamorphisme en identifiant les faciès, la minéralogie et les structures de la LOPE (Gabon)
- **Beaugelin-Seiller (1994) cité par IRSN (2001)** croissant en zone d'influence de rejets liquides radioactifs d'installations nucléaires ;
- **Ben Selinger** : *Chemistry in the Marketplace : 5e éd.*, Sydney, Harcourt Brace, 1998, 588 p. (ISBN 0 7295 3300 X), en particulier note sur le manganèse et le sol ;
- **BNFL**, 2003 cités par IRSN 2001
- **CHARROUD Med et Jaouad Choukrad** : rapport technique sur la mine de Mn de Bouarfa
- **D. Mergler & M. Baldwin (1997)** ;
- **Émilie Chalmin** : Thèse de géologie appliquée
- **Florence et Hartmann (2002)**
- **Force, E., Back, W., Spiker, E., Knauth, L.(1986)**: A ground -water mixing model for the origin of the Imini manganese deposit (Cretaceous) of Morocco. *Econ. Geol.*, 81, 65 –79;
- **Francis WEBER, (1968)** : Une série précambrienne du Gabon : Le Francevillien, sédimentologie, Géochimie, relations avec les gites minéraux associés. Mémoire docteur ès-sciences, Strasbourg, 328 pages
- **Georges AZZILEY AZZIBROUCK, (1986)** : Sédimentologie et géochimie du Francevillien B (protérozoïque inférieur). Métallogénie des sédiments de manganèse de Moanda (Gabon), thèse du 3ème cycle, Strasbourg, 188 pages
- **Gutzmer, J., Beukes, N., Rhalmi, M., Mukhopadhyay, J., (2006)**: Cretaceous karstic cave -fill manganese -lead -barium deposits of Imini, Morocco. *Econ. Geol.* 101, 385 -405.
- **J. S. Mac Hargue**: The role of manganese in plants, *Journal of American Chemical Society*, 44, 1922, p. 1592-1598
- **Jacques Faucherre et coll.**, « Manganèse », *Encyclopædia Universalis*, chapitre 2, propriétés ;
- **Kelly et Thorne, (2003) cité par IRSN,(2001)**
- **Maryse KANGA MOUYENDI (2012)** : rapport de stage sur la caractérisation physico-chimique des eaux industrielles de l'usine de la laverie : Relation exploitation minière et sources naturelles ;
- **M. Géloso, J. Faucherre ,(1960)** : *Nouv. traité de chim. minérale*, Paris, Masson, t. 16, p. 693
- **N. Trifonov et V. D. Trifonov (1982)** "Chemical Elements: How They Were Discovered", édition Mir traduite du russe par O.A. Glebov and I.V. Poluyan, 1984. En particulier chapitre IV

- **Nicolas Desmarest** : Encyclopédie méthodique. Géographie Physique, éditeur H. Agasse, Paris, 1811, en particulier Tome IV, 780 pages, en particulier page 231 de l'article France. Les anciennes mines vosgiennes de Gemaingoutte, de Ban-de-Laveline, du Tholy sont déjà abandonnées vers 1800
- **Nicholson, K., (1992)**: Contrasting mineralogical - geochemical signatures of manganese oxides; guides to metallogenesis. Econ. Geol. 65, 1253 – 1264.
- **P. Rousseau**, Hist. techn. et invent.,(1967), p. 303 ;
- **Piper DZ (1974)**: Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38(7), 1007-1022
- **Rhalmi, (1989, 1992, 2000) et Rhalmi et al. (1997)**
- **Thein, J., (1990)**: Paleogeography and geochemistry of the “Cenomanian -Turonian” formations in the manganese district of Imini (Morocco) and their relation to ore deposition. Ore Geol. Rev. 5, 257 –291.
- **Van der Stricht et Janssens, 2001** cités par IRSN, 2001

Sites internet

<http://perspective.usherbrooke.ca/bilan/stats/0/2000/fr/5/carte/RS.MAN.PROD.PP.MT/x.html>

https://fr.wikipedia.org/wiki/Mangan%C3%A8se#cite_ref-6

<http://www.cnrtl.fr/definition/manganese>

<http://infoterre.brgm.fr/rapports/RR-41430-FR-10.pdf>