

Altération des biotites dans les roches cuprifères de Salobo 3A, Serra dos Carajás (Brésil)

II. Association du cuivre aux phyllosilicates secondaires

Maria Cristina TOLEDO-GROKE⁽¹⁾, Jean-Claude PARISOT⁽²⁾, Adolpho José MELFI⁽³⁾
et Bruno BOULANGÉ⁽⁴⁾.

Résumé : Dans les gisements cuprifères de Salobo 3A (Serra dos Carajás - Brésil) les biotites saines sont totalement dépourvues de cuivre. Il est montré que dans les phyllosilicates secondaires issus de l'altération météorique de ces biotites la phase minéralogique la plus riche en cuivre est représentée par un produit appelé « biotite altérée ». Le cuivre se situe soit en position interfoliaire, formant des couches « hydroxycupriques » analogues aux couches hydroxylumineuses des Al-vermiculites, soit en position octaédrique. Dans le cas où se forme une smectite, celle-ci présente un enrichissement en cuivre moins important, associé sous une forme échangeable. La kaolinite issue de la transformation secondaire de ces produits est complètement dépourvue de cuivre. Il est donc mis en évidence une acquisition puis une perte en cuivre durant la formation et l'évolution des produits secondaires.

Mots-clés : Biotite - Altération - Géochimie - Cuivre - Brésil.

Abstract : Weathering of biotites in cupriferous rocks from Salobo 3A, Serra dos Carajás (Brazil).
II. Copper associated with secondary phyllosilicates. Primary biotites from copper deposits of Salobo 3A (Serra dos Carajás, Brazil) do not contain copper. However it is observed that in secondary phyllosilicates resulting from weathering of such primary biotites the mineralogical phase the most enriched in copper corresponds to a phase which is called « altered biotite ». In the phyllosilicate structures, copper is located in interlayer positions (hydroxycupric layer, similar to the hydroxyluminous layer in Al-vermiculite) or in octahedral positions. In the case of formation of smectites these are less enriched in copper which remains exchangeable. Kaolinite resulting from further weathering of such secondary phyllosilicates is depleted in copper. In conclusion, formation and evolution of secondary products resulting from weathering of biotite proceeds through a first step corresponding to a gain in copper which is followed by a loss of copper in later steps.

Key words : Biotite - Weathering - Geochemistry - Copper - Brazil.

Resumo : O intemperismo das biotitas nas rochas cupríferas do Salobo 3A, Serra dos Carajás (Brasil). II Associação do cobre aos filossilicatos secundários. Na jazida cuprífera do Salobo 3A (Serra dos Carajás, Brasil), as biotitas frescas são totalmente desprovidas de cobre. Dentro dos filossilicatos secundários provenientes da alteração meteórica destas biotitas, foi mostrado que a fase mineralógica mais rica em cobre é aquela formada nos

(1) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, CP 20899, CEP 01498 - São Paulo (Brésil).

(2) ORSTOM, 70-74, route d'Aulnay, 93143 Bondy Cedex (France).

(3) Instituto Astronômico e Geofísica, Universidade de São Paulo, CP 30627, CEP 01051 - São Paulo (Brésil).

(4) ORSTOM, Laboratoire de Géosciences de l'Environnement, Université d'Aix-Marseille III, 13397 Marseille Cedex 13 (France).

primeiros estágios da evolução, denominada de « biotita alterada ». O cobre ocupa tanto posições interfoliares, na forma de camadas « hidroxícúpricas » análogas às camadas hidroxialuminosas das Al-vermiculitas, como posições octaédricas. Quando a alteração da origine a esmectita, esta apresenta-se menos enriquecida em cobre, o qual encontra-se numa forma trocável. A caolinita relativa ao último estágio da evolução intempérica das biotitas, é totalmente desprovida de cobre. Verifica-se, portanto, uma aquisição e uma perda de cobre durante as transformações mineralógicas dos filossilicatos.

Palabras claves : Biotita - Alteração - Geoquímica - Cobre - Brasil.

INTRODUCTION

Dans une première partie (TOLEDO-GROKE *et al.*, 1989) a été étudiée l'évolution minéralogique et géochimique des biotites au cours de l'altération météorique des roches schisteuses cuprifères de Salobo 3A, Serra dos Carajás. Les premiers produits de cette évolution sont les plus enrichis en cuivre et, avec les autres phases secondaires issues de transfert (smectites, oxyhydroxydes de fer, phase manganésifère et malachite), ils confèrent à l'épais manteau d'altération des teneurs moyennes en CuO de l'ordre de 0,96 % (FARIAS et SAUERESSIG, 1982 ; TOLEDO-GROKE, 1986). Un calcul de bilan a permis d'estimer la composition minéralogique de chaque horizon et donc la proportion du cuivre total associé à chaque phase minérale (PARISOT, 1989). Il apparaît que dans les horizons à structures de roche mère conservées, l'essentiel du cuivre est associé aux produits d'altération des biotites.

Les analyses des produits de transformation des biotites de Salobo 3A ont permis de mettre en évidence une altération différentielle au cours du temps (TOLEDO-GROKE *et al.*, 1989). Dans une première étape, les conditions ont été favorables à la formation de smectites, marquées par un enrichissement en silice, en bases alcalino-terreuses et en cuivre, par une perte de potassium, une lixiviation partielle et une oxydation du fer octaédrique. Dans une deuxième étape encore actuelle, la modification des facteurs contrôlant l'altération conduisent à la formation de kaolinite soit à partir des smectites, soit à partir des biotites par l'intermédiaire d'une phase de « biotite altérée » (interstratifiés biotite-vermiculite et minéraux type vermiculite) (fig. 1). Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier, à partir des données obtenues (TOLEDO-GROKE *et al.*, 1989) et de comparaisons avec d'autres travaux, les possibilités de localisation du cuivre dans la structure des phyllosilicates secondaires provenant de l'altération des biotites.

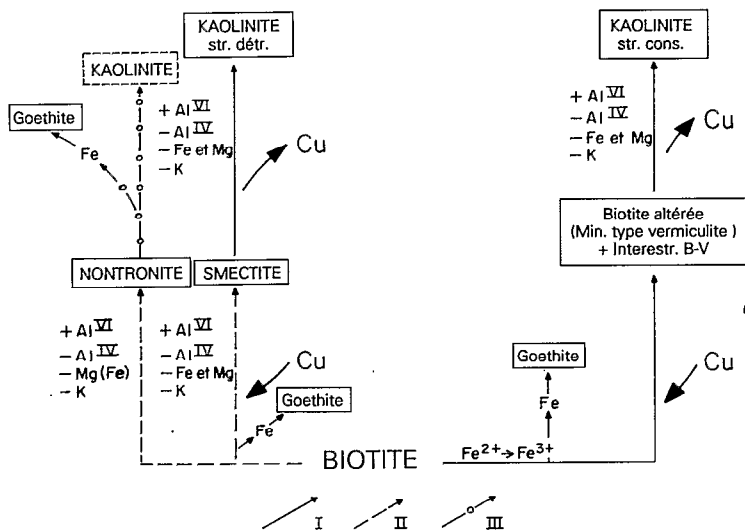


Fig. 1. — Schéma synthétique de l'évolution minéralogique et géochimique des biotites durant l'altération des roches cuprifères de Salobo 3A. Signification des flèches : I = évolution observée, actuelle ; II = évolution observée, ancienne ; III = évolution probable, non observée.

Schematic representation of the mineralogical and geochemical evolution of biotites during weathering of cupriferous rocks from Salobo 3A. Arrows indicate evolution as follows : I = observed evolution, present ; II = observed evolution, past ; III = probable evolution, not observed.

MÉTHODES

Différentes techniques analytiques sont utilisées pour permettre une approche de la localisation du cuivre dans les produits d'altération des biotites.

Les échantillons, dont les structures sont préservées, sont d'abord étudiés selon les méthodes classiques de l'analyse pétrologique : étude au microscope optique, microanalyses ponctuelles à la microsonde électronique, observation et analyses qualitatives sur agrégats au microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre EDS.

Pour les « biotites altérées » présentant des concen-

trations en cuivre, deux formules structurales sont calculées à partir des microanalyses sur la base de 22 oxygènes ; dans le premier calcul, le cuivre n'est pas pris en compte, alors que dans le second on considère que le cuivre peut se placer soit en position octaédrique, soit en position interfoliaire. Dans tous les cas le fer est considéré sous sa forme trivalente qui domine dans les minéraux de type vermiculite.

La caractérisation chimique est effectuée par spectrométrie d'absorption atomique sur poudre de l'échantillon global et sur des fractions « micacées » obtenues par séparations granulométriques, densimétriques, magnétiques et manuelles.

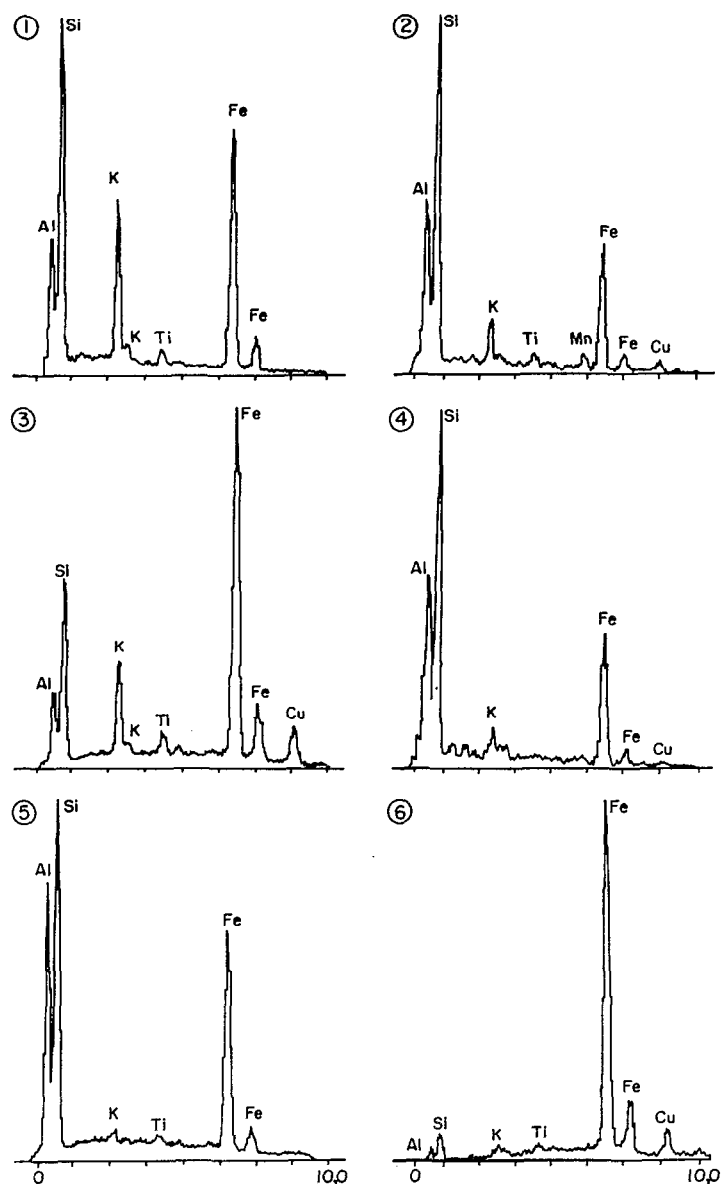


Fig. 2. — Analyses chimiques qualitatives (MEB et EDS) sur des produits d'altération des biotites : (1) biotite saine, (2) et (3) biotite altérée, (4) smectite, (5) kaolinite, (6) produits ferrugineux.

Qualitative chemical analyses (SEM and EDS) on alteration products of biotites : (1) fresh biotite, (2) and (3) altered biotite, (4) smectite, (5) kaolinite, (6) ferruginous products.

La fraction « minacée » [1] est soumise à 2 types d'extractions sélectives. Elle est d'abord mise en contact pendant 7 heures avec une solution de BaCl_2 (1 M) (la solution est renouvelée après 2 et 5 heures) ; les cations échangeables, dont le cuivre, sont dosés dans le soluté [II]. Après des tests avec différents cations, le BaCl_2 s'est montré le plus efficace pour extraire le cuivre, il a donc été retenu. Le résidu est successivement lavé, mis en contact 3 heures avec une solution de CuSO_4 (0,25 M), lavé et mis en contact pendant 7 heures avec du BaCl_2 (1 M). Le dosage du soluté [III] donne la mesure de la capacité d'échange vis-à-vis du barium. Le résidu de [III] ainsi que la fraction « micacée » [I] sont, ensuite, soumis à une attaque sélective par le réactif de Tamm sous UV (8 extractions successives d'une demi-heure de durée chacune). [IV] et [V] correspondent aux concentrations totales de chaque élément ainsi extrait, respectivement, à partir du résidu [III] et de la fraction [I]. Enfin le résidu de l'attaque de la fraction « micacée » par le réactif oxalique est successivement saturé au CuSO_4 et au BaCl_2 dans les mêmes conditions que précédemment. Le soluté [VI] est dosé. Les teneurs dans les différentes solutions d'extraction sont calculées en grammes pour 100 g d'échantillon initial.

L'analyse minéralogique des échantillons naturels et des résidus des différentes extractions est effectuée par diffraction de rayons X.

ASSOCIATION DU CUIVRE AUX PRODUITS D'ALTÉRATION DES BIOTITES

Les biotites saines sont dépourvues de cuivre. Parmi les premiers produits d'altération formés, les « biotites altérées » sont les plus riches en cuivre (TOLEDO-GROKE *et al.*, 1989 : tabl. I, groupe 1) ; elles peuvent contenir jusqu'à 18% de CuO . Les smectites, considérées comme provenant d'une première étape d'altération dans des conditions différentes, sont en moindre proportion enrichies en cuivre (jusqu'à 6% de CuO). Tous les types de kaolinite rencontrés dans ce manteau d'altération sont totalement dépourvus de cuivre (fig. 2).

La « biotite altérée »

Les « biotites altérées » sont constituées dans des proportions variables d'interstratifiés biotite-vermiculite et de vermiculites. Une partie du fer des biotites migre dans les fissures et espaces interlamellaires pour former de la goéthite (TOLEDO-GROKE *et al.*, 1989). Les alternatives de localisation du cuivre dans ces produits sont les suivantes :

- en positions interfoliaires, où il se substitue au potassium ;
- en positions octaédriques, où il se substitue au fer ;

— dans les produits ferrugineux, essentiellement de la goéthite, accumulés dans les fissures et donc en dehors des structures phyllosilicatées.

Les diagrammes Al octaédrique et Si tétraédrique en fonction du pourcentage de CuO (fig. 3) montrent une évolution similaire pour la « biotite altérée », avec une teneur en cuivre diminuant à mesure qu'augmente l'aluminium octaédrique et le silicium tétraédrique. Ainsi il apparaît que les fortes teneurs en cuivre des premiers stades de l'altération, représentés par la « biotite altérée », diminuent avec la progression de l'altération.

Le diagramme K interfoliaire en fonction de % de CuO (fig. 3) montre que pour des teneurs moyennes en potassium ($\approx 0,6$ à 1,0 atomes sur la base de 22 oxygènes), la « biotite altérée » est d'autant plus riche en cuivre que la teneur en potassium est moindre.

Bien qu'il existe une relation inverse entre le potassium et le cuivre, perte en potassium et gain en cuivre ne sont pas nécessairement toujours liés entre eux. Ces deux processus dépendent essentiellement de l'intensité de la lixiviation durant l'altération des biotites. En effet, le tableau I montre quelques exemples

Tableau I

Microanalyses chimiques de quelques biotites en voie d'altération, montrant la coexistence aux mêmes points, de teneurs en potassium presque normales pour des biotites inaltérées avec de fortes teneurs en cuivre
Chemical microanalyses of some biotites undergoing weathering, showing in the same measuring point contents of potassium nearly normal for fresh biotites coexisting with high contents of copper

Analyses	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	34,30	33,69	34,17	32,75	33,40	33,40	35,10
Al_2O_3	11,68	11,58	11,47	11,51	10,91	11,49	12,31
Fe_2O_3	29,12	27,60	26,82	25,09	29,41	29,54	29,94
CaO	0,12	0,14	0,10	0,11	0,09	0,11	0,11
Na_2O	0,02	0,08	0,06	0,08	0,07	0,05	0,00
K_2O	4,73	6,45	7,23	7,17	6,72	7,21	5,86
MgO	2,61	2,77	2,51	2,65	2,28	2,57	2,63
MnO	0,09	0,07	0,05	0,19	0,10	0,00	0,06
TiO_2	0,38	0,57	0,57	0,66	0,68	0,67	0,54
CuO	1,35	2,12	1,31	1,29	1,80	1,24	2,06

de microanalyses, présentant à la fois de fortes teneurs en cuivre et des teneurs en potassium peu différentes de celles déterminées dans les biotites saines, ce qui indique une certaine indépendance de ces deux éléments.

Des tests de chauffage avant diffraction des rayons X et des essais d'échanges cationiques ont été effectués sur les fractions « micacées » riches en cuivre pour préciser la possible localisation de cet élément en position interfoliaire.

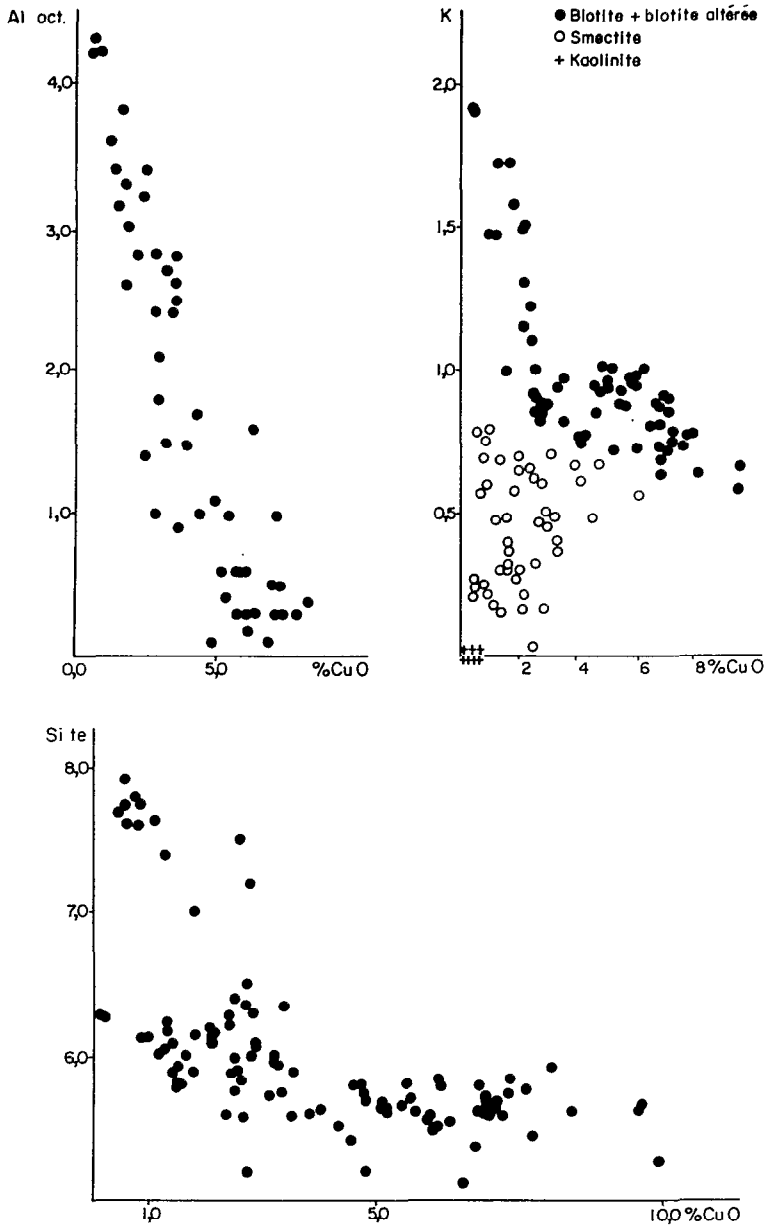


Fig. 3. — Diagrammes Al octaédrique, Si tétraédrique et K interfoliaire en fonction de la teneur en cuivre (%) pour des produits phyllosilicatés d'altération des biotites.

Diagrams showing octahedral Al, tetrahedral Si and interlayering K in relation to Cu content (%) for phyllosilicate products resulting from biotite weathering.

Nous avons pu vérifier sur les diagrammes de diffraction des rayons X (fig. 4) qu'il existe au chauffage un comportement variable des « biotites altérées » qui peut être comparé à celui des vermiculites hydroxy-alumineuses. Ainsi, on peut envisager la formation d'une « couche hydroxy-cuprique » jouant le même rôle que la couche hydroxy-alumineuse des vermiculites intergrades (TOLEDO-GROKE, 1986 ; ILDEFONSE *et al.*, 1986). Cette hypothèse fut déjà discutée (RICH, 1968) à propos des vermiculites cuprifères de Rhodésie (BASSETT, 1958), et aussi des minéraux type vermiculite de Salobo (ILDEFONSE *et al.*, 1986).

Dans une étude sur les hydrobiotites de Ukapinga (Australie), HENLEY et BROWN (1974) conclurent qu'en raison de la haute température de déshydratation de ces hydrobiotites et de l'absence de possibilités d'échanges cationiques, la composition des vermiculites diffère de la normale, le cuivre étant fermement positionné dans les espaces interfoliaires de « vermiculites inhibées », semblables aux vermiculites alumineuses (intergrades).

Tableau II

Essais d'échanges de cations et d'extractions sur des biotites en voie d'altération (CAC 3 et 3A, CS 24) et de smectites (CS 24V).
Tests of cations exchanges and extractions on weathered biotites (CAC 3 and 3A, CS 24) and smectites (CS 24V)

en %	1			2			3			4			5			6		
	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO
CAC - 3	1,840	26,420	8,300	0,032	0,001	0,005	0,021	0,005	0,022	1,000	17,180	1,790	2,550	17,590	1,950	0,011	0,001	0,214
CAC - 3A	1,220	23,580	8,200	0,024	0,001	0,003	0,008	0,003	0,017	0,610	13,090	1,760	1,720	14,200	1,650	0,015	0,001	0,164
CS - 24	4,080	28,200	9,700	0,049	0,000	0,044	0,022	0,007	0,241	1,270	20,800	1,910	3,470	19,900	1,460	0,012	0,001	0,233
CS - 24V	0,030	24,250	1,980	0,054	0,002	0,162	0,295	0,006	0,928	0,000	15,960	0,320	0,000	16,100	0,690	0,369	0,002	0,601

1 — échantillon naturel ; 2 — échange avec le barium (représente le cuivre réellement interchangeable dans ces conditions) ; 3 — 2^e échange avec le barium, après un 1^{er} échange suivi d'une saturation avec cuivre (représente une capacité d'échange du cuivre théorique) ; 4 — extraction avec solution TAMM sous lumière UV, avec échantillon traité en I et II (8 étapes d'une demi-heure chacune) ; 5 — extraction avec solution TAMM sous lumière UV, sur échantillon naturel (8 étapes d'une demi-heure chacune) ; 6 — échange avec le barium après (IV) suivi d'une saturation avec du cuivre.

1 — natural sample ; exchange with barium (representing copper really exchangeable under present conditions) ; 3 — second exchange with barium, after a first exchange and saturation with copper (represents an exchange capacity of the theoretical copper) ; 4 — extraction with TAMM solution under UV light of a sample processed through steps I and II (8 stages of half an hour) ; 5 — extraction with TAMM solution under UV light of a natural sample (8 stages of half an hour) ; 6 — exchange with barium after step (IV) and saturation with copper.

Les essais d'échanges cationiques et les attaques sélectives par le réactif de Tamm sous UV ont été effectués sur les fractions « micacées » enrichies en « biotites altérées » (tabl. I). Les tests n'ayant pas pu être effectués sur un nombre important d'échantillons, les résultats doivent être considérés avec les réserves nécessaires liées aux problèmes méthodologiques. Quelques indications peuvent être dégagées quant aux diverses positions occupées par le cuivre :

- le teneur en cuivre totale des « biotites altérées » est beaucoup plus élevée que la teneur en cuivre échangeable avec Ba²⁺ (tabl. II, colonnes 1 et 2), ce qui suggère que cet élément peut occuper d'autres positions, qui sont dans ce cas la position octaédrique ou l'association aux oxyhydroxydes de fer des espaces interlamellaires ;
- la quantité de cuivre échangeable est plus faible que la capacité d'échange possible comme cela est indiqué par les teneurs en cuivre extraites par échange avec le barium après saturation avec le cuivre (tabl. II, colonnes 2 et 3) ;
- les échantillons déferrifiés et saturés par le cuivre présentent pour cet élément une capacité d'échange supérieure à celle des échantillons non déferrifiés ; la déferrification libère donc des positions d'échange qui peuvent n'être que des sites simplement obstrués par les oxyhydroxydes de fer provenant de migrations (tabl. II, colonnes 3 et 6) ;
- le réactif de Tamm sous UV extrait de manière progressive 40 à 60 % de l'Al₂O₃, 50 à 60 % du Fe₂O₃, 55 à 80 % du K₂O et seulement 20 à 55 % du CuO des « biotites altérées » (tabl. II, colonnes 1 et 5). La forme linéaire des courbes d'extraction, la forte proportion d'aluminium, de fer et de potassium extraits, indi-

quent qu'une des phases « micacées » est attaquée. La diffraction de rayons X avant et après extraction montre que, outre la goéthite, la phase vermiculite a disparu (fig. 5). Les teneurs en CuO de l'échantillon original étant relativement élevées, une partie du cuivre extrait reprécipite sous forme d'oxalate de cuivre, ce qui explique la faible proportion de cuivre extrait.

L'association du cuivre ainsi extrait avec la goéthite des espaces interlamellaires et des fissures peut être envisagée. Cependant, la proportion de goéthite dans les fractions « micacées » étudiées ne dépasse pas 20 % (échantillon E19). Il est montré par ailleurs que la teneur maximale en CuO des goéthites de Salobo 3A associées aux « biotites altérées » est toujours inférieure à 5 % (TOLEDO-GROKE, 1986). Donc, dans l'échantillon E19, au maximum 20 % du cuivre de la fraction « micacée » peuvent être attribués à la goéthite ; cette proportion est évidemment beaucoup plus faible dans les autres échantillons.

Ces différents tests montrent que les « biotites altérées » fixent efficacement le cuivre et seule la destruction de la phase « biotite altérée » permet la libération de cet élément. Le cuivre est donc essentiellement associé à une phase de type vermiculite, soit en position octaédrique, soit sous forme d'une couche « hydroxy-cuprique » interfoliaire.

La smectite

Les valeurs de cuivre échangeable avec Ba²⁺ sont significatives uniquement dans les échantillons contenant de la smectite. Les horizons les plus riches en smectites renferment en moyenne 9,2 % de ce minéral (PARISOT, 1989). Dans ces horizons, la

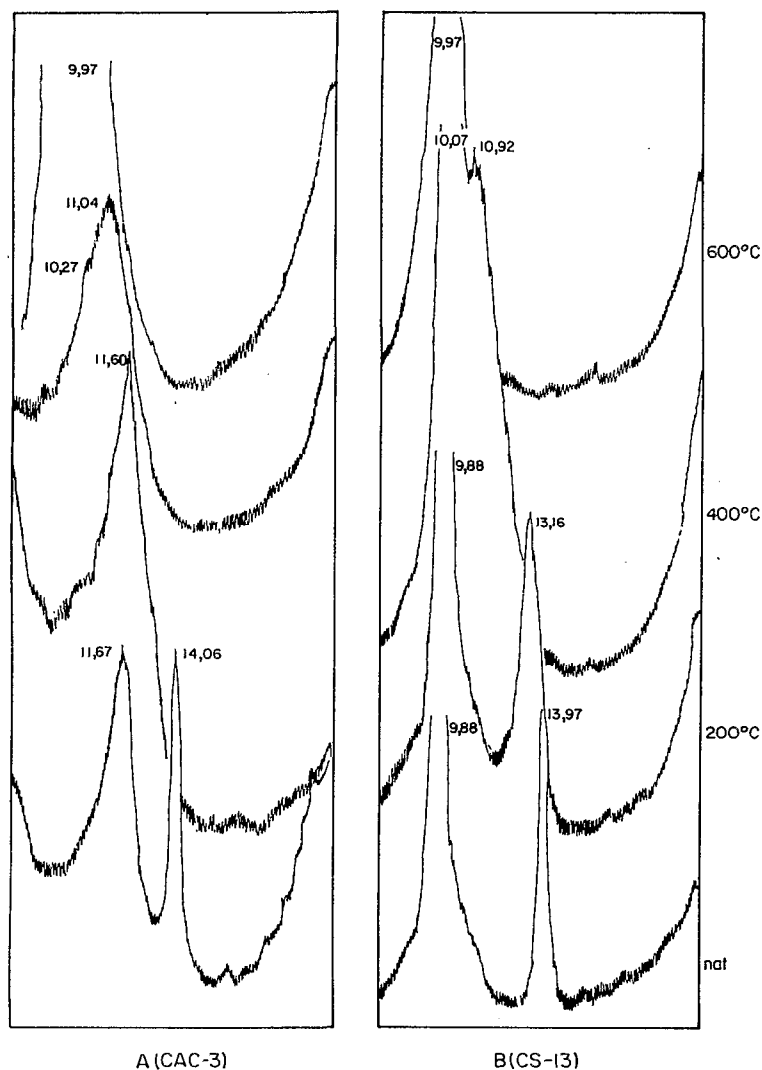


Fig. 4. — Diffractogrammes de rayons X montrant le comportement de minéraux type vermiculite (« biotite altérée ») après chauffage à 200°, 400° et 600 °C.
X-ray diffractograms showing the behaviour of minerals type vermiculite (« altered biotite ») after heating at 200, 400 and 600 °C.

moyenne des valeurs en CuO échangeable est de 1 500 ppm, soit 1,6 % de CuO pour 100 g de smectite. Cette valeur est très proche de la teneur moyenne en CuO dosée dans ces minéraux (1,52 %). A Salobo 3A, la smectite fixe donc essentiellement le cuivre sous une forme échangeable.

DISCUSSION

Dans plusieurs travaux sur les phyllosilicates porteurs de cuivre, certaines roches originelles présentent des biotites saines cuprifères, ce qui n'est pas le cas des roches de Salobo A. Souvent ces biotites paraissent contenir de minuscules inclusions de sulfure de

cuivre et sont généralement associées à des minéralisations sulfurées (PARRY et NAKOWSKI, 1963 ; LOVERING *et al.*, 1970 ; AL HASHIMI et BROWLON, 1970).

La similitude des rayons ioniques de l'ion Cu^{2+} (0,73 Å) et des ions Fe^{2+} (0,78 Å) et Mg^{2+} (0,72 Å) (HENLEY et BROWN, 1974) suggère la possibilité de présence de cuivre dans la structure des biotites saines. HAZEN et WONES (1972) étudièrent expérimentalement les effets de substitutions cationiques sur les propriétés physiques de micas trioctaédriques, concluant que des cations de diamètre supérieur à 0,78 Å en position octaédrique ne forment pas de micas trioctaédriques stables de la forme $\text{KR}_3^{2+}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, mais permettent la synthèse de biotites cuprifères stables avec le cuivre aussi bien en position octaédrique qu'en position interfoliaire.

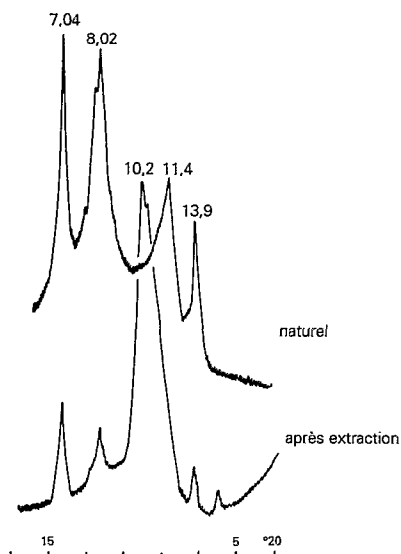


Fig. 5. — Diffractogrammes de rayons X d'une fraction « micacée » (CAC 3) avant et après extraction par le réactif de Tamm sous U.V.

X-ray diffractograms of a « micaceous » fraction (CAC 3) before and after extraction with TAMM solution under UV light.

DECARREAU (1983) synthétise des smectites Cu-Mg, stables à température ambiante, où le cuivre est en position octaédrique. Cependant pour une fraction molaire $\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Mg}) > 0,5$ dans la solution de départ, le cuivre n'entre plus dans la structure de la smectite et réagit avec la silice pour former du chrysocolle.

Expérimentalement le cuivre peut donc entrer dans le réseau des phyllosilicates. Cependant les propriétés électroniques du cuivre (effet Jahn-Teller : BURNS, 1970) provoquent une importante déformation des octaèdres difficilement compatible avec la structure régulière d'un phyllosilicate.

La plus grande partie des phyllosilicates cuprifères cités dans la littérature se trouvent dans les milieux supergènes, et furent probablement formés par la réaction de phyllosilicates avec des ions cuivre libérés par oxydation des sulfures.

BASSETT (1958) étudia des vermiculites cuprifères (2 à 7 % de CuO) de Rhodésie du Nord dans lesquelles le cuivre paraît fermement fixé dans la structure de la vermiculite. Mais des recherches ultérieures (NOTEBAART et VINK, 1972) ont montré que ces micas forment un groupe minéralogiquement hétérogène incluant vermiculite, hydrobiotite et chlorite cuprifère qui peuvent former des « silicates à lits mixtes ».

Un minéral contenant 18 à 32 % de CuO fut décrit comme medmonite (CHUKROV *et al.*, 1969), mais fut postérieurement reconnu comme un mélange de

séricite et chrysocolle, ce qui est probablement le cas pour les séricites cuprifères d'Iran (HENLEY, 1971).

Les hydrobiotites de Ukaparinga (Australie) ont une moyenne de 1,4 % de CuO (HENLEY et BROWN, 1974), mais la localisation précise du cuivre dans ces phyllosilicates ne fut pas déterminée, bien que la possibilité d'une position interfoliaire soit considérée comme étant la plus probable. Dans ce cas, comme à Salobo 3A, puisque les biotites saines sont dépourvues de cuivre, celui-ci est acquis au cours de l'altération.

En Zambie, sont décrits des phyllosilicates de transformation (FISHER et NOTEBAART, 1976 ; NOTEBAART, 1978), dans lesquels une phase à 10 Å (phlogopite) ne contient aucune trace de cuivre, alors qu'une phase à 14 Å (chlorite) et une phase interstratifiée avec vermiculite contiennent jusqu'à 8 % de CuO. Selon ces auteurs, le cuivre devrait se situer en position octaédrique, étant donné les difficultés d'extraction par lixiviation acide.

En accord avec SAYIN (1982), le cuivre exerce une action catalytique dans l'oxydation de Fe^{2+} octaédrique en Fe^{3+} ce qui peut expliquer l'enrichissement en cuivre de ces micas oxydés. La polymérisation du cuivre dans les espaces interfoliaires crée une attraction électrostatique entre les complexes de ces espaces et les couches tétraédriques.

La fixation du cuivre par des minéraux argileux provenant de l'altération de schistes et de roches granitiques minéralisées a été vérifiée en Inde (MOOKHERJEE et TENGKAI, 1985). La lixiviation expérimentale du cuivre n'a pu être menée à bien qu'en milieu acide, les quantités de cuivre libérées ne dépendant que des proportions relatives des divers minéraux argileux, chacun fixant le cuivre de manière différente.

Ces exemples montrent qu'il existe un ou plusieurs mécanismes d'acquisition et de fixation du cuivre par les phyllosilicates résultant de l'altération météorique des biotites, mécanismes indépendants des teneurs en cuivre de la biotite saine. Il est cependant nécessaire que du cuivre soit disponible dans les profils d'altération.

Dans le cas de Salobo 3A, les résultats obtenus donnent quelques indications quant à la localisation des ions cuivre dans les structures des produits d'altération. Dans les smectites le cuivre est en position échangeable. Dans les « biotites altérées », il peut être en position interfoliaire, sous forme d'une « couche hydroxy-cuprique » analogue à la couche hydroxy-alumineuse des Al-vermiculites, et en position octaédrique.

Cependant, des calculs de formule structurale (tabl. III) incluant le cuivre occasionnent fréquemment un déficit en aluminium dans la composition tétraédrique, qu'il faut combler avec du fer ferrique, ce qui ne paraît pas tout à fait exact dans le milieu naturel. De plus l'hypothèse de Cu^{2+} en position interfoliaire entraîne une charge interfoliaire élevée peu compatible avec des minéraux du type vermiculite.

Tableau III

Microanalyses chimiques et formules structurales respectives, sur la base de 22 oxygènes, pour des biotites en voie d'altération
Chemical microanalyses and structural formula on the basis of 22 oxygens, for biotites undergoing weathering

SiO ₂	34,91	33,59	34,00	33,14	32,38	40,69	33,40								
Al ₂ O ₃	12,40	11,50	11,89	11,68	16,30	30,33	16,31								
Fe ₂ O ₃	29,94	32,15	29,55	28,56	23,17	11,28	21,37								
CaO	0,18	0,09	0,24	0,26	0,12	0,02	0,21								
Na ₂ O	0,03	0,08	0,06	0,00	0,10	0,01	0,16								
K ₂ O	4,14	4,36	4,21	3,29	4,44	1,74	2,89								
MgO	2,30	2,16	2,03	2,10	2,50	1,27	3,19								
MnO	0,06	0,11	0,12	0,07	0,10	0,00	0,04								
TiO ₂	0,61	0,54	0,53	0,38	0,82	0,31	1,19								
CuO	5,51	5,05	2,47	7,32	3,52	1,51	6,89								
Formule structurale calculée sans considérer le cuivre															
Si	5,78	5,65	5,78	5,76	5,57	5,92	5,69								
Al	2,22	2,28	2,22	2,24	2,43	2,08	2,31								
Oc. te.	8	8(0,07Fe ³⁺)	8	8	8	8	8								
Def. te.	-2,22	-2,35	-2,22	-2,24	-2,43	-2,08	-2,31								
Al	0,20	0,00	0,16	0,40	0,88	3,12	1,03								
Mg	0,57	0,54	0,51	0,48	0,64	0,28	0,81								
Fe ³⁺	3,73	4,00	3,78	3,65	3,00	1,23	2,74								
Ti	0,08	0,07	0,07	0,04	0,11	0,03	0,15								
Mn	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00								
Oc. oct.	4,59	4,63	4,54	4,58	4,64	4,66	4,73								
Def. oct.	1,27	1,40	1,16	1,29	1,38	1,73	1,53								
Ca	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02	0,00	0,04								
Na	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,00	0,05								
K	0,87	0,93	0,91	0,88	0,97	0,32	0,63								
Cat. int.	0,91	0,98	0,97	0,93	1,02	0,32	0,72								
Ch. int.	0,94	1,00	1,01	0,96	1,04	0,32	0,76								
Ch. tot.	-0,01	0,05	-0,05	0,01	-0,01	-0,03	-0,02								
Formule structurale calculée en considérant le cuivre (b) en position octaédrique (c) en position interfoliaire															
	(b)	(c)	(b)	(c)	(b)	(c)	(b)	(c)	(b)	(c)	(b)	(c)			
Si		5,60		5,49		5,70		5,54		5,46		5,87		5,47	
Al		2,34(0,06Fe ³⁺)		2,21(0,3Fe ³⁺)		2,30		2,46		2,54		2,13		2,53	
Oc. te.		8		8		8		8		8		8		8	
Def. te.		-2,40		-2,51		-2,30		-2,46		-2,54		-2,13		-2,53	
Al		0,00		0,00		0,05		0,08		0,70		3,03		0,68	
Mg		0,55		0,52		0,51		0,47		0,63		0,27		0,78	
Fe ³⁺		3,55		3,65		3,73		3,51		2,94		1,23		2,63	
Ti		0,07		0,07		0,07		0,04		0,10		0,03		0,15	
Mn		0,01		0,01		0,02		0,01		0,01		0,00		0,01	
Cu		0,67		0,62		0,31		0,83		0,45		0,17		0,85	
Oc. oct.	4,85	4,18	4,87	4,25	4,69	4,38	4,94	4,11	4,83	4,38	4,73	4,56	5,10	4,25	
Def. oct.	1,39	0,05	1,53	0,29	1,30	0,68	1,55	-0,11	1,50	0,60	1,78	1,44	1,81	0,11	
Ca		0,03		0,02		0,02		0,02		0,02		0,00	0,00	0,04	0,04
Na		0,01		0,02		0,04		0,02		0,03		0,00	0,00	0,05	0,05
K		0,85		0,91		0,90		0,84		0,96		0,32	0,32	0,61	0,61
Cu		-	0,67	-	0,62	-	0,31	-	-0,83	-	0,45	-	0,17	-	0,85
Cat. int.	0,89	1,56	0,95	1,57	0,96	1,27	0,88	-1,67	1,01	1,46	0,32	0,49	0,70	1,55	
Ch. int.	0,92	2,26	0,97	2,21	0,98	1,60	0,90	2,56	1,03	1,93	0,32	0,66	0,74	2,44	
Ch. tot.		-0,09		-0,01		-0,02		-0,01		-0,01		-0,03		-0,02	

CONCLUSION

Dans une première partie, concernant la formation et l'évolution des phyllosilicates résultant de l'altération des biotites de Salobo 3A (TOLEDO-GROKE *et al.*, 1989), nous avons montré la mobilité des éléments entre les diverses positions tétraédriques, octaédriques et interfoliaires. Le cuivre s'insère dans ce contexte, passant du milieu extérieur vers les positions interfoliaires et/ou octaédriques durant les transformations de la biotite en « biotite altérée » et de la biotite en smectite, et parcourant le chemin inverse au cours de la transformation de ces produits en kaolinite. Seule une faible partie du cuivre, associée aux produits

d'altération des biotites, serait liée aux composés ferrugineux déposés dans les fissures et espaces interlamellaires. Des études cristallographiques plus précises permettraient de mettre en évidence une distribution plus précise du cuivre dans les diverses positions de la structure de ces phyllosilicates cuprifères.

Remerciements

Nous remercions le Professeur D. NAHON (laboratoire de Géodynamique, université d'Aix-Marseille III) pour l'appui apporté à la réalisation de ce travail, la FAPESP, le CNPq, le CNRS et l'université de Poitiers pour leur soutien financier, la DOCEGEO pour son appui dans les réalisations de terrain. Les analyses à la microsonde ont été réalisées au BRGM (Orléans).

Manuscrit accepté par le Comité de rédaction le 20 octobre 1989

BIBLIOGRAPHIE

- AL HASHIMI (A.K.R.) et BROWLON (A.H.), 1970 — Copper content of biotites from the Boulder Batholith, Montana. *Econ. Geol.* 65 : 985-992.
- BASSETT (W.A.), 1958 — Copper vermiculites from Northern Rhodesia. *Am. Miner.* 43 : 1112-1133.
- BURNS (R.G.), 1970 — Mineralogical application of crystal field theory. Cambridge University Press, 224 p.
- CHUKHROV (F.V.), ZVYAGIN (B.B.), GORSHIKOV (A.I.), YERMOLOVA (L.P.) et RUDNITSKAYA (Y.S.), 1969 — The nature of medmonite. *Intern. Geol. Rev.*, 11 : 1355-1359.
- DECARREAU (A.), 1983 — Étude expérimentale de la cristallogenèse des smectites. Mesure des coefficients de partage smectite trioctaédrique-solution aqueuse pour les métaux M₂₊ de la première série de transition. *Sci. Géol. Mém.*, 74, 185 p.
- FARIAS (N.F.) et SAUERESSIG (R.), 1982 — Jazida de cobre Salobo 3A. *In* : Anais I Simp. Geol. Amaz. Belém : 39-45.
- FISHER (J.F.C.) et NOTEBAART (C.W.), 1976 — Metallurgical treatment of Chingola cupriferous mica ores. *Trans. Inst. Min. Metall., sect. C. Miner. Process. Extr. Metall.* 85 : 15-22.
- HAZEN (M.) et WONES (D.R.), 1972 — The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. *Am. Miner.*, 57 : 103-129.
- HENLEY (K.J.), 1971 — Cupriferous sericite from the Sar Cheshmeh porphyry copper ore, Kerman Province. *Iran Miner. Mag.*, 38 : 945-947.
- HENLEY (K.J.) et BROWN (R.N.), 1974 — Cupriferous hydrobiotite from Ukapinga, South Australia. *Econ. Geol.*, 69 : 688-692.
- ILDEFONSE (Ph.), MANCEAU (A.), PROST (D.) et TOLEDO-GROKE (M.C.), 1986 — Hydroxy-Cu vermiculite formed by the weathering of Fe-biotites at Salobo, Carajas, Brazil. *Clays Clay Min.* 34 : 338-345.
- LOVERING (T.G.), COOPER (J.R.), DREWES (H.) et CONE (G.C.), 1970 — Copper in biotite from igneous rocks in southern Arizona as an ore indicator. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper 700-B* : 81-88.
- MOOKHERJEE (A.) et TENGKAI (S.G.), 1985 — Some unusual geochemical features of the oxidized zone at the central sector of the Singhbhum Copper-belt, India. *In* : Proc. Intern. Sem. on Later. : 25-41.
- NOTEBAART (C.W.), 1978 — Cupriferous micas from the Chingola area, Zambian copperbelt. *Trans. Min. Metal. sect. B*, 87 : 74-78.
- NOTEBAART (C.W.) et VINK (B.W.), 1972 — Ore minerals of the Zambian copperbelt. *Geol. Mijnbouw*, 51 : 337-345.
- PARISOT (J.C.), 1989 — L'altération latéritique de protores cuprifères au Brésil. Thèse de Doct., Université de Poitiers, 183 p.
- PARRY (W.T.) et NACKOWSKY (M.P.), 1983 — Copper, lead and zinc in biotites from basin and range quartz monzonites. *Econ. Geol.*, 58 : 1126-1144.
- RICH (C.I.), 1968 — Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays Clay Miner.* 16 : 15-30.
- SAYIN (M.), 1982 — Catalytic action of copper on the oxydation of structural iron in vermiculitized biotite. *Clays Clay Miner.* 30 : 287-290.
- TOLEDO-GROKE (M.C.), 1986 — Intemperismo das rochas mineralizadas em cobre do Salobo 3A, Serra dos Carajás. Mecanismos de alteração dos minerais primários e localização do cobre nos produtos secundários. Thèse de doct., inédite, USP, São Paulo, 172 p.
- TOLEDO-GROKE (M.C.), BOULANGE (B.), PARISOT (J.C.) et MELFI (A.J.), 1989 — Altération des biotites dans les roches cuprifères de Salobo 3A, Serra dos Carajás (Brésil). I. Formations des phyllosilicates secondaires. *Geodyn.* 4 (2) 1989 : 135-150.