

Comportement du chrome dans les minéraux d'altération du gisement de Campo Formoso (Bahia, Brésil)

par GEORGES CALAS*, ALAIN MANCEAU*, ANDRÉ NOVIKOFF**** et HASSAN BOUKILI***

* Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, L.A. C.N.R.S. n° 09, Universités de Paris 6 et 7,
4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)
et Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E.), C.N.R.S., 91405 Orsay (France).

** ORSTOM.

*** Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface, Institut de Géologie, C.N.R.S.,
1, rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex (France).

Résumé. — Les ultrabasites chromifères de Campo Formoso (Etat de Bahia, Brésil) montrent plusieurs stades successifs d'altération hydrothermale puis superficielle qui s'accompagnent de paragenèses chromifères variées. Les minéraux caractéristiques de ces dernières sont essentiellement des phyllosilicates, mais on note aussi d'autres phases comme la stichtite et l'opale chromifère. Les spectres d'absorption X ont permis de caractériser la cristallographie du chrome dans ces minéraux. Les premiers stades d'oxydation des chromites ont été précisés, en particulier l'influence de la structure réelle du spinelle (degré d'inversion) qui contrôle les conditions d'évolution de la chromite. Le degré d'oxydation +3 du chrome est conservé lors des processus d'altération et seule l'énergie de stabilisation liée au champ cristallin montre des changements importants. L'étude des spectres EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) a montré que, les distances Cr-O ne changeant pas entre les minéraux étudiés, seule la nature des ligandes a une influence sur la valeur de l'énergie de champ cristallin. Ceci explique la forte concentration en chrome de ces minéraux d'altération et contribue à la stabilité des phases comme les clinoclors ou les hydroxycarbonates où les ions Cr^{3+} ont la plus forte énergie de stabilisation.

Mots-clés : chrome, cristallographie, phyllosilicates, métallogénie, spectroscopie.

Chromium behaviour in alteration minerals of the Campo Formoso chromite deposit (Bahia State, Brazil).

Abstract. — Chromiferous ultramafic rocks from Campo Formoso (Bahia State, Brazil) exhibit various stages of hydrothermal alteration and weathering, each being characterized by distinct chromiferous parageneses. These Cr-bearing minerals are mainly phyllosilicates, but other phases are also present as chromiferous opal and hydroxycarbonates. Optical absorption spectra and K-edge fine structure allow a better knowledge of chromium crystal chemistry in these minerals. The first stages of chromite oxidation have been precised, and particularly the influence of structural factors was pointed out : the inversion grade of these spinels controls the evolution from a mainly direct chromite to the inverse forms (ferritchromite). Chromium ions inserted in mineral structures do not exhibit any change in the oxidation state during alteration processes. In contrast, crystal field stabilization energy (CFSE) of Cr^{3+} ions exhibits important variations among the studied minerals. Study of EXAFS spectra demonstrated that Cr-O distances do not change significantly among the investigated minerals, the effective oxygen charge playing the main role in the observed CFSE variations. This latter parameter explains the concentration of chromium in these minerals and contributes to the stability of some phases like clinoclors and hydroxycarbonates, where trivalent chromium has the highest CFSE.

Key words : chromium, phyllosilicates, metallogeny, crystal chemistry, spectroscopy.

1. - INTRODUCTION

Le comportement des éléments de transition lors des processus d'altération hydrothermale ou superficielle peut être sélectivement suivi grâce à des techniques spectroscopiques variées. En dehors de l'effet Mössbauer, généralement limité au fer, qui a été très utilisé ces dernières années pour étudier les minéraux de la surface, le développement d'autres méthodes comme les spectrométries d'absorption optique et d'absorp-

tion X permet actuellement de disposer des outils nécessaires à une meilleure compréhension de la cristallographie de ces éléments. Ces progrès ont été rendus possibles principalement par une mesure "in situ" de leur degré d'oxydation et par l'étude détaillée des sites réellement occupés dans les structures des minéraux comme dans leurs milieux de formation (solutions aqueuses, gels, verres). Il est ainsi possible de mieux maîtriser les paramètres physico-chimiques qui contrôlent le comportement de

E 1 AVRIL 1985

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 17.231

Cote : B

ces éléments : dans le cas des gisements de nickel de Nouvelle-Calédonie (Manceau, 1984 ; Manceau et Calas, 1984), la nature des sites occupés par les éléments de transition dans les minéraux d'altération — notamment dans les phyllosilicates — joue un rôle fondamental dans les processus de concentration. Le cas du cycle supergène du chrome est un peu différent, car, dans ce cas, le degré d'oxydation est aussi un paramètre essentiel à prendre en compte afin de savoir si les minéraux gardent une "mémoire" des diverses valences de cet élément qui ont pu coexister pendant leur cristallisation.

2. - CADRE PÉTROLOGIQUE

La géologie de la région de Campo Formoso montre un socle archéen fortement métamorphisé (Inda et Barbosa, 1978). Dans ce socle, on trouve des corps basiques et ultrabasiques minéralisés en chrome. Ces roches sont recouvertes de matériaux détritiques du Protérozoïque inférieur. De nombreux pointements de granite daté $1\ 900 \pm 13$ Ma existent dans la région. Ils sont postérieurs aux ultrabasites. A Campo Formoso, le corps chromifère, large de quelques centaines de mètres peut être suivi sur une quinzaine de kilomètres. Le gisement est de type stratiforme et il se caractérise par une succession de strates métriques de serpentinites riches en chromite séparés par des bancs de serpentinite stérile. Ces roches ont subi une succession de phases d'altération hydrothermale puis météorique que nous allons décrire dans l'ordre de leur apparition (Boukili, 1984 ; Boukili *et al.*, 1984).

L'altération hydrothermale est caractérisée par :

— *une phase de serpentinitisation* : tous les minéraux ferro-magnésiens sont transformés en lizardite et chrysotile, les chromites sont peu ou pas altérées ;

— *une phase de chloritisation* succède à la précédente. Elle est générale mais incomplète car la chlorite reste essentiellement localisée autour des spinelles. Il se forme un clinocllore chromifère (polytype IIb) contenant jusqu'à 7 % de Cr_2O_3 . Les bords des chromites sont altérés en "ferritchromite" (Beeson et Jackson, 1969), spinelle intermédiaire entre chromite et magnétite, montrant un enrichissement en fer divalent et surtout trivalent qui remplace le magnésium, l'aluminium et parfois le chrome de la chromite.

Dans la frange de ferritchromite, les microcavités sont abondantes et témoignent de la dissolution de la chromite primaire. Certaines chromites ne sont pas affectées par cette altération ;

— *une phase de carbonatation et de stéatitisation* : les minéraux cités plus haut sont transformés plus ou moins complètement en magnésite, hydroxy-carbonates de magnésium et de chrome (stichtite avec barbertonite très minoritaire), talc et plus rarement dolomite, opale C.T. et quartz. La stichtite est assez rare et se forme à partir des éléments de la ferritchromite, de la chlorite et de la serpentine. Les teneurs en Cr_2O_3 sont de l'ordre de 17 %, Fe_2O_3 et Al_2O_3 représentant quelques %. Du clinocllore chromifère ("kammererite") est quelquefois néoformé en même temps que les carbonates. Les chromites voient leur taille diminuer car leurs bordures altérées en ferritchromites sont partiellement dissoutes.

L'altération météorique est marquée par l'apparition d'un épais manteau de smectites (30 m maximum). La stichtite est très vite altérée et pseudomorphosée en volkonskoïte qui peut contenir jusqu'à 24 % de Cr_2O_3 , puis les serpentines et les chlorites sont transformées en nontronite plus ou moins chromifère. Ces smectites gardent la morphologie du minéral qu'elles remplacent tout en s'enrichissant en fer et aluminium provenant des minéraux voisins. Près de la surface du sol, ces smectites disparaissent et sont remplacées par de la kaolinite et de la goethite.

3. - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La purification des phases minérales étudiées a été faite sous la loupe binoculaire, avec séparation magnétique des spinelles, les poudres ainsi préparées étant contrôlées ultérieurement par diffraction de rayons X. L'analyse chimique des échantillons étudiés est reportée sur le tableau I.

Les spectres d'absorption X (structure fine des seuils et EXAFS) ont été obtenus au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay (LURE) en utilisant le rayonnement émis par l'anneau de stockage DCI à 1,56 GeV. Le dispositif expérimental a été décrit précédemment (Raoux *et al.*, 1980). Un bloc monocristallin "channel-cut" utilisant la réflexion 400 du silicium est utilisé pour disper-

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	NiO
chromite							
NMU 17	0,16	14,57	8,58	49,20		25,73	
clinocliores							
NCF 65	33,5	12,38	35,4	5,4	1,1		0,31
NFF 6	32,3	11,4	34,9	3,98	3,2		
NCE 922	33,9	10,9	33,7	4,95	4,1		0,39
smectite							
NCF 56	52,5	3,6	10,8	17,5	5,1		1,2
stichtite(*)							
NCF 54		1,8	40,0	23,48	1,51		0,4

(*)avec 21,7% H₂O, 1,59% H et 9,58% CO₂.

TABLEAU. I. — Analyses chimiques des minéraux étudiés (% pondéraux).

Chemical analyses of the studied minerals (wt %).

ser la lumière, donnant une résolution expérimentale inférieure à 1 eV au seuil du chrome. La stabilité du faisceau permet d'apprécier des déplacements de seuils avec une précision relative de 0,1 eV. Les échantillons sont étudiés sous forme de poudres, soit déposées sur des rubans adhésifs, soit dispersées dans un milieu faiblement absorbant, en évitant les hétérogénéités d'épaisseur qui sont responsables de distorsions importantes des spectres.

Les spectres d'absorption optique ont été enregistrés avec un spectrophotomètre CARY 17D connecté avec un ordinateur PDP 11/04, en utilisant un dispositif de réflectance diffuse. Une moyenne de 10 mesures d'absorbance est effectuée tous les 1,5 nm et les spectres sont stockés en fonction de la longueur d'onde. Les spectres d'absorbance équivalents sont déduits par le formalisme de Kubelka-Munk (Kortum, 1969) puis retracés en fonction des nombres d'onde afin de suivre l'évolution des deux paramètres cristallochimiques principaux, énergie de site et covalence des liaisons chrome-oxygène.

4. - LA STRUCTURE FINE DES SEUILS D'ABSORPTION X

L'utilisation du rayonnement synchrotron, caractérisé par son caractère de lumière blanche de forte intensité, permet d'obtenir des spectres d'excellente qualité (Calas *et al.*, 1984) par rapport à ceux obtenus sur des sources classiques. La structure fine des seuils d'absorption X donne des informations sur le degré d'oxydation

d'un élément, sa coordinance, la distorsion du site et la covalence métal-ligande. Comme les aspects théoriques ne sont pas encore maîtrisés, il est nécessaire de travailler par comparaison avec des composés de référence ce qui permet de mieux séparer les différents facteurs qui ont un effet sur la position et la structure du seuil. Une étude systématique des seuils d'absorption X a été effectuée sur les principaux minéraux contenant des éléments de transition et a permis de montrer les possibilités de cette technique (Calas et Petiau, 1984).

4.1. - Seuils K du chrome

La figure 1 montre les seuils K d'absorption du chrome dans des composés de référence correspondant aux degrés d'oxydation +3 et +6 — l'eskolaïte (Cr₂O₃) et une chromite de Campo-Formoso d'une part et le chromate de sodium d'autre part — et leur comparaison avec quel-

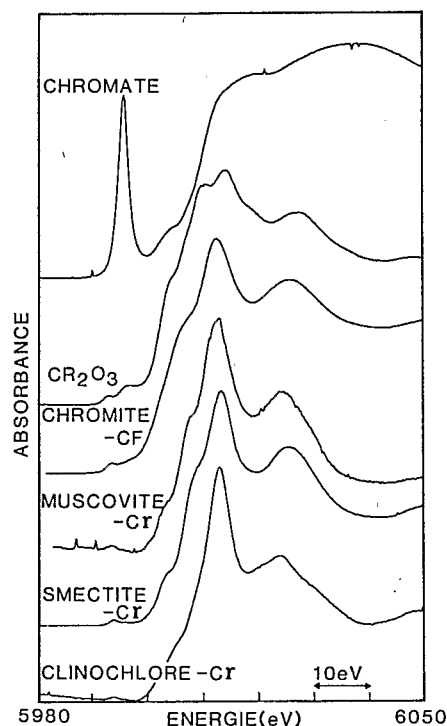


FIG. 1. — Structure fine du seuil K du chrome dans quelques minéraux et composés de référence.

Fine structure of chromium K-edge in various minerals and reference compounds.

ques phyllosilicates chromifères de ce gisement. Les seuils d'absorption des éléments de transition sont caractérisés par un prépic situé à plus faible énergie que le seuil d'absorption principal, correspondant à des transitions vers les niveaux 3d, qui sont les premiers états vides. La probabilité de ces transitions, théoriquement très faible car dipolairement interdites, est due à une hybridation partielle avec des niveaux de caractère p, le mélange d-p étant facilité par l'absence de centre de symétrie. Alors que les composés de chrome trivalent montrent un prépic de faible intensité situé à plus basse énergie que le seuil d'absorption, le degré d'oxydation extrême se marque par l'apparition d'un pic étroit et aussi intense que le maximum d'absorption principal. Correspondant à l'apparition des complexes tétraédriques chromates, il traduit l'existence de niveaux d'énergie discrets qui possèdent un fort caractère p lié à un mélange des orbitales 3d du chrome avec les orbitales 2p de l'oxygène qui peut être interprété selon un modèle d'orbitales moléculaires (Kutzler *et al.*, 1980). Le spectre est identique dans les cristaux, les solutions aqueuses et les verres, ce qui traduit l'indépendance de ces complexes par rapport au milieu environnant (Calas et Petiau, 1983).

On peut remarquer l'absence totale de ce pic sur le spectre des phyllosilicates étudiés, notamment la volkonskoïte et le clinochlore Cr. Le cas de ce dernier est intéressant car la présence d'ions chromates y a été signalée par Besnus *et al.* (1975) sur la base de la spectrométrie ESCA ainsi que de tests colorimétriques. L'ESCA est une technique d'étude de la surface des minéraux alors que la spectrométrie d'absorption X donne des informations relatives au volume et on peut donc penser à une perturbation de l'information au voisinage de la surface du minéral. L'absence des groupements chromates est également montrée par les spectres d'absorption optique présentés plus loin. Ceci confirme que les degrés d'oxydation élevés — généralement présents dans les milieux d'altération — ne sont pas intégrés, même en faible proportion, dans le réseau de ces silicates.

La partie principale du seuil K du chrome permet d'étudier les effets de la coordinance, alors que la distorsion du site peut être suivie par le dédoublement du maximum d'absorption (Calas et Petiau, 1984). Le seuil K du chrome de l'eskolaïte est semblable au seuil K du fer de

l'hématite, car les deux composés ont la même structure. Le dédoublement du maximum d'absorption est lié à la forte distorsion trigonale du site. Cette distorsion est moins forte dans les spinelles où le seuil d'absorption K du chrome ne montre pas de dédoublement. Les principaux phyllosilicates chromifères — clinochlore-Cr, volkonskoïte et muscovite-Cr — présentent des structures de seuil différentes. Le seuil du premier possède des structures peu visibles, par opposition aux épaulements observés sur les seuils des phyllites 2/1. Ceci peut être interprétés par le degré de distorsion du site qui est très différent dans les deux familles, en relation avec la nature du feuillet occupé par le chrome. La localisation du chrome dans le feuillet brucitique du clinochlore et la régularité du site occupé ont été montrées par Phillips *et al.* (1980) et sont bien confirmées par l'absence de dédoublement du maximum d'absorption. Au contraire les sites du chrome à l'intérieur du feuillet micacé présentent un degré de distorsion plus important, bien mis en évidence par un seuil dont la structure est mieux marquée. Enfin, le degré d'oxydation +3 du chrome dans les minéraux étudiés est confirmé par la position de la partie principale du seuil par rapport aux autres composés de chrome trivalent, alors qu'il est déplacé vers les hautes énergies dans les chromates.

4.2. - Seuils K du fer

Les seuils K du fer ont été étudiés dans les chromites pour lesquelles les spectres optiques sont difficilement utilisables à cause de leur forte absorption, ce qui ne permet pas de tirer d'indication sur les degrés d'oxydation et les sites occupés par le fer. Le seuil du fer d'une chromite de Campo Formoso (NMU 17) a été reporté sur la figure 2 par rapport à celui d'une autre chromite naturelle et d'une chromite de synthèse. Le changement de degré d'oxydation du fer entre les échantillons est bien suivi par l'évolution du seuil et notamment l'inversion de l'intensité des deux composantes du prépic. Le prépic du seuil du fer(III) se situe en effet à une énergie supérieure de 1,5 eV à celui du seuil du fer(II). Les échantillons de Campo Formoso étudiés présentent de ce point de vue un caractère oxydé bien marqué, faisant transition à des magnétites. Les structures visibles sur la partie principale du seuil, ainsi que l'étalement de ce

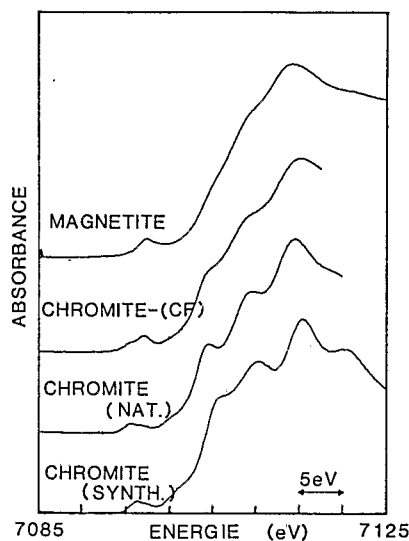


FIG. 2. — Structure fine du seuil K du fer dans les chromites ; les variations de forme sont attribuées à des différences dans l'occupation des sites du spinelle, alors que les déplacements du début du seuil sont à relier à des différences dans les degrés d'oxydation du fer (CF : Campo Formoso).

Fine structure of iron K-edge in chromites. The changes which occur in the shape are attributed to different site occupancies, and the shift of the low energy part is more related to the oxidation state (CF : Campo Formoso).

dernier sur plus de 15 eV indiquent une coordination essentiellement tétraédrique (Petiau *et al.*, 1981 ; Waychunas *et al.*, 1983 ; Calas et Petiau, 1984) : ces structures sont mieux marquées dans le composé de synthèse que dans la chromite de Campo Formoso. Ceci fait penser à la présence de fer dans des sites octaédriques. Le degré d'inversion des spinelles semble donc dépendre de leur condition de formation et de leur degré d'altération et contrôle peut-être leur facilité à évoluer. En effet, si la chromite FeCr_2O_4 est un spinelle direct typique, la magnétite est un spinelle inverse et l'évolution directe de la chromite en magnétite par les ferritchromites ne peut donc se faire que par diffusion partielle du fer (2+ et 3+) vers un site octaédrique lors du départ du chrome. On peut donc en déduire que les chromites naturelles évoluent plus facilement si elles présentent initialement un caractère partiellement inverse, ce qui est possible à cause des nombreuses substitutions possibles (Mg, Al...). Ceci expliquerait la présence dans le

gisement de deux types de chromites très contrastées du point de vue de leur facilité à s'altérer.

5. - LA SPECTROSCOPIE EXAFS

La spectroscopie EXAFS a été utilisée en complément des autres techniques spectroscopiques pour préciser l'environnement immédiat du chrome. Déjà utilisée dans les verres (Calas et Petiau, 1983) et pour l'étude des éléments de transition dans les argiles (Bonnin *et al.*, 1984 ; Manceau et Calas, 1984) elle est particulièrement efficace pour étudier les milieux mal organisés grâce à son caractère local. A partir du spectre d'absorption X (Figure 3a), les oscillations EXAFS sont extraites (Figure 3b) et traitées comme une fonction d'interférence entre les ondes, de vecteur d'onde k , associées aux photoélectrons émis par les atomes de chrome et la part de ceux-ci rétrodiffusée par les premières couches de voisins. Une première transformation de Fourier donne ainsi une distribution radiale partielle autour du chrome (Figure 4) qui permet d'isoler les différentes couches atomiques et de calculer, par une deuxième transformation relative à une couche donnée, les distances inter-atomiques, ainsi que la nature et le nombre des voisins.

5.1. - Conditions de dépouillement

Tous les échantillons ont été étudiés dans des conditions identiques afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. Le filtrage de Fourier a été opéré avec une fenêtre comprise entre $2,5-2,9 \text{ \AA}^{-1}$ et $11,0-11,5 \text{ \AA}^{-1}$. Les termes de phase et le facteur d'amplitude du signal EXAFS introduits par les processus d'absorption et de rétrodiffusion, et qui dépendent de la nature des atomes central et rétrodiffusant, ont été obtenus en utilisant des calculs théoriques (Teo et Lee, 1980). Nous les avons vérifiés en prenant des composés de référence dont les paramètres cristallographiques sont bien connus : l'eskolaïte (Cr_2O_3) et le clinocllore-Cr.

5.2. - Résultats sur la première couche atomique

Les valeurs obtenues à partir de la simulation du spectre EXAFS partiel relatif à la première

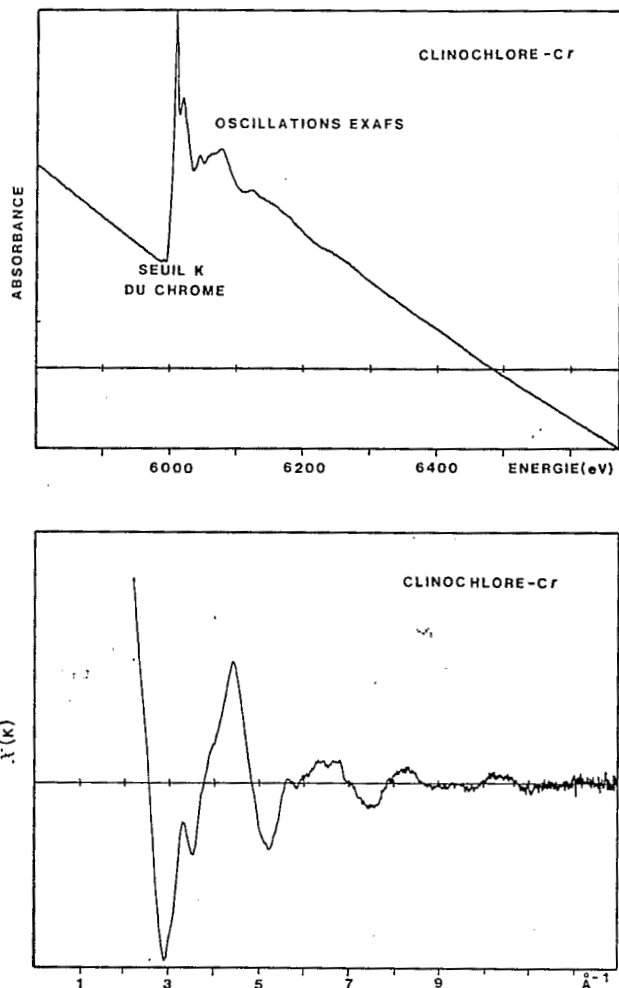


FIG. 3. — *a* : Spectre d'absorption X du chrome dans le clinocllore. *b* : Oscillations EXAFS extraites du spectre brut.

a : X-ray absorption spectrum of chromium in clinocllore. *b* : EXAFS oscillations.

couche d'atome (Figure 5) sont reportées dans le tableau II. On constate un bon accord entre les valeurs attendues et les données de l'EXAFS dans les deux composés de référence étudiés, ce qui justifie l'utilisation des déphasages et amplitudes théoriques. Le chrome se trouve en coordinance octaédrique dans tous les composés étudiés ainsi que le montrent les valeurs de distance Cr-O. De plus, le nombre de voisins calculé par rapport à Cr_2O_3 est égal à $6 (\pm 0,5)$ dans les phyllosilicates étudiés.

Le signal EXAFS est amorti par un facteur lié aux désordres thermique et structural de type

Debye-Waller $e^{-2\sigma^2 k^2}$; il est à noter que le paramètre est particulièrement petit dans le clinocllore ce qui correspond à une distribution particulièrement faible des distances Cr-OH. Remarquons d'autre part la constance des distances mesurées.

5.3. - Constitution de la seconde couche atomique

Les distributions radiales partielles de la figure 4 montrent des différences notables entre

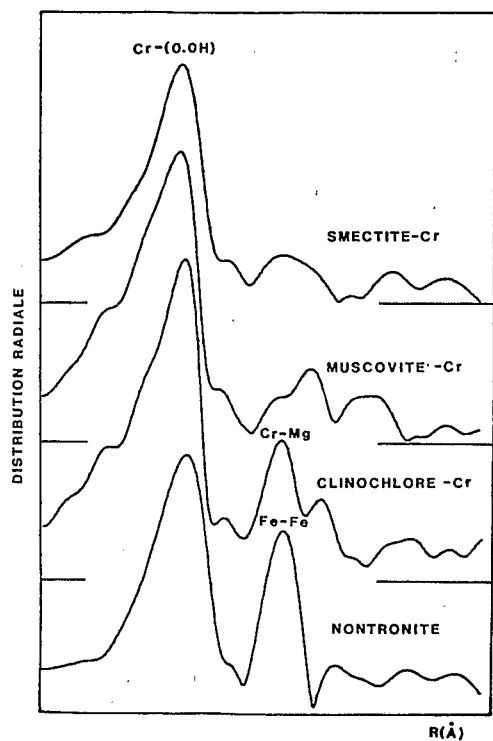


FIG. 4. — Distributions radiales partielles centrées sur le chrome.

Partial radial distribution functions centered around chromium.

les phyllosilicates. Dans le clinochlore-Cr, une bonne simulation du spectre EXAFS partiel, relatif à la seconde couche, a été obtenue avec 5,6 voisins Mg à 3,08 Å (Figure 6). Ce résultat est en accord avec l'affinement de structure du clinochlore réalisé par Phillips *et al.* (1980). Les atomes de chrome sont localisés dans le feuillet brucitique en site M4 entouré par six sites M3 conférant à l'ordre local un caractère trioctaédrique (6 seconds voisins). Cette localisation stricte des atomes de chrome est un facteur limitant de l'enrichissement des clinochlores (25 % des cations octaédriques). L'insertion des atomes dans les couches octaédriques des phyllosilicates TOT dioctaédriques est discutée en comparant les données EXAFS du fer dans la nontronite de Garfield et du chrome dans la muscovite-Cr. Dans cette dernière la présence d'aluminium en deuxième voisin se traduit par une faible intensité du second pic sur la courbe de distribution radiale en rapport avec une différence de numéro atomique. Le spectre de la smectite Mg-Cr peut être interprété par comparaison aux spectres précédents servant de référence di- et trioctaédrique. L'intensité particulièrement faible du pic lié à la seconde couche peut s'expliquer par l'extinction de l'onde rétrodiffusée liée à une opposition de phase entre atomes lourds et légers. Un tel phénomène a déjà été observé et simulé dans les phyllosilicates Ni-Mg (Manceau et Calas, 1985). Finalement le point principal à souligner est l'absence de ségrégation du

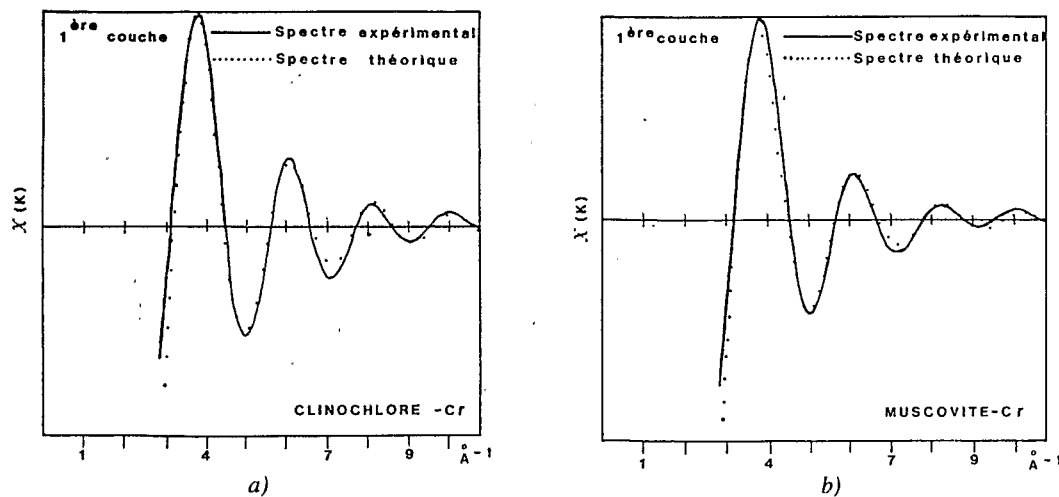


FIG. 5. — EXAFS partiel de la première couche de coordination. a : clinochlore Cr ; b : muscovite Cr.

Partial EXAFS of the first coordination shell. a : Cr clinochlore ; b : Cr muscovite.

Echantillon		R (Å)	σ^2 (Å ²)
Eskolaïte	Diffraction(1)	1,99	0,03
	EXAFS	1,98	0,07
Clinochlore-Cr	Diffraction(2)	1,963	0,004
	EXAFS	1,97	0,02
Muscovite-Cr	EXAFS	1,97	0,06
Smectite-Cr	EXAFS	1,96	0,03

(1) Newnham et Haan (1962)

(2) Phillips *et al.* (1980)

TABLEAU II. — Paramètres de la couche d'oxygène autour du chrome.

EXAFS data concerning the first oxygen shell around chromium.

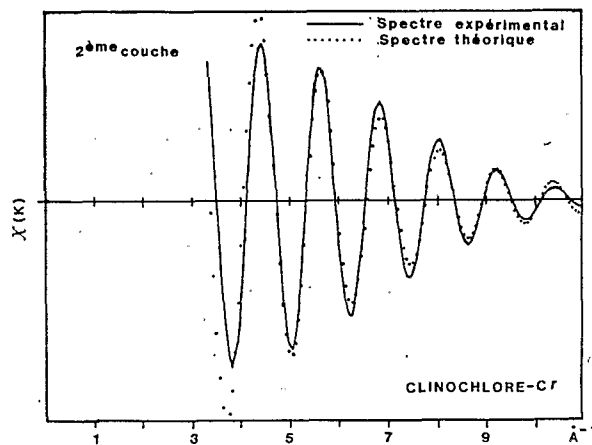


FIG. 6. — EXAFS partiel de la seconde couche de coordination du clinocllore Cr.

Partial EXAFS of the second shell of Cr-clinocllore.

chrome dans l'ensemble des phases silicatées, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du nickel (Manceau et Calas, 1984 et 1985).

6. - LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION OPTIQUE

La couleur des minéraux chromifères est très variable, en relation essentiellement avec des

différences d'énergie de champ cristallin du chrome trivalent entre ces minéraux. Dans le cas des minéraux d'altération de Campo-Formoso, on note des couleurs vertes (muscovite-Cr et volkonskoïte) et violettes (stichtite et clinochlore-Cr). Les spectres des phyllosilicates sont encore mal connus ; seuls ceux de la muscovite et du clinochlore ont été publiés, généralement avec une résolution spectrale insuffisante (Neuhaus, 1960 ; Faye, 1968 ; Bish, 1977). Le spectre d'absorption optique de ces minéraux est représenté sur la figure 7 et comprend plusieurs types d'absorption de nature différente :

— les deux principales bandes d'absorption sont liées à la présence de chrome trivalent en site octaédrique, alors qu'il n'y a pas d'absorption liée aux groupements chromates ;

— des bandes d'absorption de plus faible intensité sont liées à la présence d'autres ions de

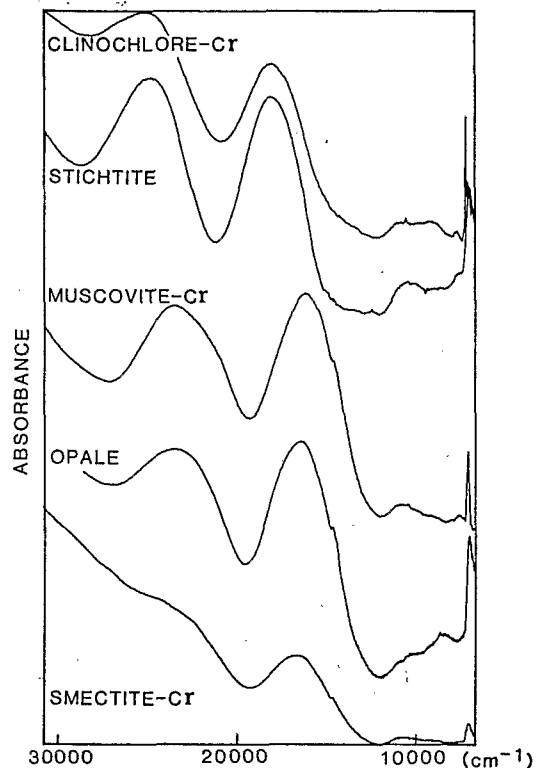


FIG. 7. — Spectres d'absorption optique des minéraux chromifères de Campo Formoso.

Optical absorption spectra of the Cr-containing minerals of Campo-Formoso.

transition, principalement le fer 2+ et 3+ et le nickel ;

— ces structures sont superposées à une absorption liée à des processus de transfert de charge qui affecte tout le spectre visible, particulièrement dans les nontronites (Bonnin *et al.*, 1984) ;

— enfin il faut noter les différentes importantes au niveau des vibrations hydroxyles (1 370 nm ou 7 300 cm^{-1}) des groupements OH structuraux, qui sont liées à la nature des trois principaux phyllosilicates étudiés (eau interfoliaire, feuilletts brucitiques).

6.1. - Transitions liées au chrome

On note l'absence des transitions caractéristiques des ions chromates, situées vers 365 nm (Calas et Petiau, 1983) ; leur très forte intensité (liée à leur nature de bande de transfert de charge à l'intérieur du complexe chromate) permet, grâce à leur détermination optique, d'exclure leur présence — même en faible quantité — dans les phyllosilicates étudiés et en particulier dans les clinochlores. Ces résultats confirment les informations déduites des structures fines des seuils d'absorption X.

Les déplacements importants observés entre les bandes d'absorption liées au chrome trivalent, expliquent les différences de coloration de ces minéraux, puisque la fenêtre de transmission située entre ces deux bandes se déplace avec elles. Ces dernières correspondent aux deux transitions caractéristiques des ions d^3 :

— ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ (transition ν_2) vers 430 nm (23 000 cm^{-1}) ;

— ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ (transition ν_1) vers 600-650 nm (15 500-16 500 cm^{-1})

dont l'énergie correspond à la valeur du champ cristallin.

En plus de ces transitions principales, se trouvent des transitions interdites de spin de faible intensité vers les niveaux 2E_g et ${}^2T_{1g}$. Ces dernières se superposent à la transition ν_1 mais sont cependant absentes sur le spectre des clinochlores-Cr et particulièrement peu intenses dans la stichtite : ceci a été également signalé dans les spinelles magnésiens (Wood *et al.*, 1968) et attribué au fait que le site occupé par le chrome possède un centre d'inversion. Dans les

autres minéraux étudiés, leur observation correspond à l'absence de ce dernier ; on remarque qu'elles se trouvent à peu près à la même position en énergie : elles sont en effet indépendantes de la valeur du champ cristallin.

Alors que la bande ν_2 possède une forme approximativement gaussienne, la bande ν_1 est plus sensible à la symétrie locale autour du chrome et plus précisément au départ de la symétrie cubique. Elle montre de fortes variations en fonction de la nature du minéral et de la configuration du site cristallin. Par la position apparente de ces bandes, on peut calculer deux paramètres cristallographiques, l'énergie du champ cristallin et la covalence métal-ligande. Ces valeurs, qui sont reportées sur le tableau III, montrent d'importantes variations entre les minéraux étudiés et permettent de discuter l'insertion du chrome dans le réseau des phyllosilicates.

MINÉRAL	TRANSITION ν_2	TRANSITION ν_1	ÉNERGIE DE STABILISATION	PARAMÈTRE DE COVALENCE
STICHTITE	25300 cm^{-1}	18500 cm^{-1}	63,5 kcal/Mole	660 cm^{-1}
Cr-CLINOCLORE	25300 cm^{-1}	18200 cm^{-1}	62,4 kcal/Mole	705 cm^{-1}
Cr(H_2O) ₆	25400 cm^{-1}	17400 cm^{-1}	59,7 kcal/Mole	840 cm^{-1}
Cr-NONTRONITE	24000 cm^{-1}	16800 cm^{-1}	57,7 kcal/Mole	740 cm^{-1}
Cr-MUSCOVITE	23800 cm^{-1}	16200 cm^{-1}	55,8 kcal/Mole	800 cm^{-1}

TABLEAU III. — Paramètres cristallographiques du chrome dans les minéraux d'altération de Campo Formoso.

Crystal chemical parameters of the chromium in the alteration minerals from Campo Formoso.

Dans tous les minéraux étudiés, le chrome trivalent occupe des sites octaédriques plus ou moins déformés. Il faut rappeler qu'il n'existe pas de minéraux où la présence de chrome trivalent en coordinance tétraédrique ait été prouvée de façon non ambiguë. En particulier, la kotschubéite où le chrome était supposé se trouver dans la couche tétraédrique (Lapham, 1958) a été discréditée par Bish (1977) qui a clairement montré l'identité des spectres optiques entre toutes les chlorites. L'énergie de stabilisation due au champ cristallin, déduite de l'énergie de la bande ν_1 , montre des valeurs très contrastées selon la nature de la phase. Les champs les plus forts sont observés dans l'hy-

droxycarbonate, dont les sites cristallins possèdent une symétrie élevée, ainsi que dans le clinocllore-Cr, dont les sites occupés par le chrome sont peu distordus, tout en montrant des distances Cr-O équivalentes ainsi qu'un centre de symétrie (Phillips *et al.*, 1980). Les spectres optiques de ce dernier sont très différents de ceux des autres phyllosilicates, ce qui est attribué depuis Neuhaus (1960) au fait que le chrome se trouve dans le feuillet brucitique de la chlorite et non dans le feuillet micacé. Il est à remarquer que le champ cristallin au niveau de la couche octaédrique de la smectite est supérieur à celui de la muscovite : la même observation a été faite dans le cas du fer trivalent (Bonnin *et al.*, 1984). En revanche, l'inverse est observé dans les phyllosilicates trioctaédriques (Manceau *et al.*, 1984), ce qui peut être attribué à l'influence du site lacunaire dans les phyllosilicates dioctaédriques. La relation entre l'intensité du champ cristallin et les distances chrome-oxygène n'est pas directe lorsqu'on change de structure.

La similitude des distances Cr-O dans les minéraux étudiés déduite de l'EXAFS indique que les fortes valeurs de champ cristallin notées dans la stichtite et le clinocllore sont liées à la faible polarisation des oxygènes dans les groupements hydroxyles. Au contraire, dans des structures similaires comme les muscovites et les smectites dioctaédriques, la nature des ligandes est approximativement la même, et on peut donc en déduire qu'un champ cristallin plus faible dans les premières correspond à des distances Cr-O légèrement plus grandes, ce qui est également confirmé par l'EXAFS. Enfin, le spectre d'absorption optique des opales chromifères a été utilisé pour localiser le chrome dans la structure. La similitude de position de la bande ν_1 par rapport aux autres phyllosilicates 2/1 confirme son exclusion de la structure des minéraux constituant l'opale, hypothèse formulée par Boukili *et al.* (1984). Cependant, l'étude des seuls spectres optiques ne peut suffire pour préciser la nature exacte de la phase porteuse, d'autant plus que les spectres optiques du chrome dans certaines phases comme les serpentes ou les talcs ne sont pas connus.

La covalence de la liaison Cr-O peut être suivie par la diminution du paramètre de Racah B (Tableau III), qui a la valeur de 920 cm^{-1} dans l'ion libre. La diminution de ce paramètre

est due à une plus faible répulsion entre les électrons, donc à leur délocalisation. Comme des variations importantes de distance peuvent être exclues avec les données de l'EXAFS, on peut en déduire que la covalence dépend fortement des charges réelles des ligandes, expliquant les fortes diminutions du paramètre B observées dans le clinocllore et la stichtite.

La forte préférence du chrome pour le clinocllore-Cr (liée à son insertion dans le feuillet brucitique) et la stichtite contribue à la stabilité de ces phases dans un contexte où l'activité des ions Cr^{3+} est grande. Cependant, la présence de chrome dans les deux autres phyllosilicates étudiés pose un problème, car ils montrent des valeurs de champ cristallin plus faibles que les solutions aqueuses ; ceci est peut-être dû à une covalence des liaisons Cr-O plus élevée dans les minéraux que dans les solutions aqueuses.

6.2. - Transitions liées aux autres ions

Des bandes d'absorption optiques non attribuables au chrome peuvent être corrélées avec la présence d'autres ions dans le réseau des minéraux étudiés. Le fer trivalent est caractérisé sur le spectre des nontronites chromifères par deux transitions à $22\,400$ et $27\,300 \text{ cm}^{-1}$ (Bonnin *et al.*, 1984). Cette dernière est également bien visible sur le spectre des clinochlores, confirmant le caractère relativement oxydant de l'altération des chromites à laquelle ces minéraux sont étroitement associés (Boukili *et al.*, 1984).

Le fer divalent ne contribue pas de façon significative aux spectres de minéraux étudiés, en dehors de la chlorite NFF6 où l'on note une bande relativement intense vers $11\,000 \text{ cm}^{-1}$. Besnus *et al.* (1975) ont montré qu'environ 80 % du fer est divalent dans cet échantillon. Les spectres optiques indiqueraient des conditions plus oxydantes pour les autres clinochlores NCF 65 et NCE 922, à rapprocher de la présence de carbonates associés à ces derniers. Dans ce minéral, on remarque d'autres bandes d'absorption qui peuvent être attribuées au nickel, par analogie avec la chlorite de Niquelandia étudiée par Manceau *et al.* (1984). Les deux ions divalents sont associés dans le même échantillon, ce qui indique que l'intégration du nickel dans la structure des chlorites correspond à des conditions plus réductrices.

7. - DISCUSSION

L'utilisation de techniques spectroscopiques variées permet de suivre sélectivement le comportement du chrome dans les diverses phases d'altération. Les premières phases hydrothermales correspondent à la transformation des chromites, conditionnée par leur structure réelle (degré d'inversion) et constituent la source initiale du chrome. Bien que la stabilisation de ce dernier dans les spinelles ferrifères soit encore très mal connue, on peut se référer à des équivalents sans fer (Cervelle *et al.*, 1984) qui donnent des stabilisations de champ cristallin de l'ordre de 60-61 kcal/mole. Les valeurs que nous avons obtenues pour les minéraux qui sont directement associés à l'altération hydrothermale des chromites — le clinocllore-Cr et la stichtite — sont de toute façon plus élevées, ce qui montre que ces phases jouent efficacement leur rôle de transfert du chrome vers les niveaux superficiels. Du point de vue minéralogique, ces valeurs expliquent la stabilité de ces minéraux, notamment celle de la stichtite qui semble plus stable que les autres hydroxycarbonates dont l'importance dans les phases d'altération hypo-

gène est maintenant bien reconnue (Noack et Nahon, 1982 ; Crovisier *et al.*, 1983). La muscovite-Cr montre que les faibles concentrations en chrome observées dans ce minéral sont associées à de faibles valeurs d'énergie de stabilisation de champ cristallin, inférieures à celles observées en solution aqueuse, ce qui explique que cette phase ne tienne pas une place importante dans les processus de transfert du chrome. Au stade de l'altération météorique, le rôle des smectites mérite d'être souligné, car elles constituent le dernier piège du chrome avant son lessivage. La stabilité de ces nontronites chromifères, rapidement dégradées en surface en goethite, n'est cependant pas augmentée par la présence de chrome dans leur réseau, peut-être en relation avec les faibles valeurs de stabilisation de champ cristallin qui sont observées. Enfin l'absence de ségrégations du chrome au sein des phyllosilicates étudiés contraste avec les observations de Manceau et Calas (1984) sur les phyllosilicates nickélicifères, quoique l'origine de cette différence ne soit pas encore comprise.

Reçu le 13 juin 1984

Accepté le 1^{er} octobre 1984

RÉFÉRENCES

- BEESON, M.H. et JACKSON, E.D. (1969). — Chemical composition of chromite from Stillwater complex. *Am. Mineral.*, 54, 1084-1100.
- BESNUS, Y., FUSIL, G., JANOT, C., PINTA, M. et SIFFERMANN, G. (1975). — Characteristics of some weathering products of chromitic ultrabasic rocks in Bahia State, Brazil. Proc. 5th Int. Clay Conf. Tokyo, 27-34, Applied Publ., Wilmette, Ill.
- BISH, D.L. (1977). — A spectroscopic and X-ray study of the coordination of Cr³⁺ ions in chlorites. *Am. Mineral.*, 62, 385-389.
- BONNIN, D., CALAS, G., SUQUET, H. et PÉZERAT, H. (1984). — Sites occupancy of Fe³⁺ in Garfield nontronite : a spectroscopic study (accepté à *Phys. Chem. Minerals*).
- BOUKILI, H. (1984). — Pétrologie, minéralogie et géochimie des altérations des roches ultrabasiques à chromite de Campo Formoso, Brésil. Thèse de 3^e Cycle, Strasbourg, 130 p.
- BOUKILI, H., NOVIKOFF, A., BESNUS, Y., SOUBIES, F. et QUEIROZ, C. (1984). — Pétrologie des produits de l'altération des roches ultrabasiques à chromites de Campo Formoso, Etat de Bahia, Brésil. Congrès Int. de Pétrologie des Altérations. *Sci. Géol., Mém.*, 72, 19-28.
- CALAS, G., BASSET, W.A., PETIAU, J., STEINBERG, M., TCHOUBAR, D. et ZARKA, A. (1984). — Mineralogical applications of synchrotron radiation. *Phys. Chem. Minerals*, 11, 17-37.
- CALAS, G. et PETIAU, J. (1983). — Structure of oxide glasses : spectroscopic studies of local order and crystalchemistry. Geochemical implications. *Bull. Minéral.*, 106, 33-55.
- CALAS, G. et PETIAU, J. (1984). — X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition elements in minerals and reference compounds (en préparation).
- CERVELLE, B.D., COUTURES, J.P., MALÉZIEUX, J.P. et PIRIOU, B. (1984). — Cristallographie des chromites : étude sur des produits de synthèse du système Mg(Al,Cr)₂O₄. *Bull. Minéral.*, 107, 627-634.
- CROVISIER, J.L., THOMASSIN, J.H., JUTEAU, T., EBERHART, J.P., TOURAY, J.C. et BAILLIF, P. (1983). — Experimental seawater-basaltic glass interaction at 50 °C : study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 377-387.
- FAYE, G.H. (1968). — The optical absorption spectra of certain transition metal ions in muscovite, lepidolite and fuschite. *Canad. J. Earth Sci.*, 5, 31-38.

- INDA, H.A.V. et BARBOSA, J.F. (1978). — Mapa geologico do Estado da Bahia, CPM, Governo do Estado Bahia, Brésil, 137 p.
- KORTUM, G. (1969). — Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications. Springer Verlag, New York.
- KUTZLER, F.W., NATOLI, C.R., MISEMER, D.K., DONIACH, S. et HODGSON, K.O. (1980). — Use of one-electron theory for the interpretation of near-edge structure in K-shell X-ray absorption spectra of transition metal complexes. *J. Chem. Phys.*, **73**, 3274-3288.
- LAPHAM, D.M. (1958). — Structural and chemical variation in chromium chlorite. *Am. Mineral.*, **43**, 921-956.
- MANCEAU, A. (1984). — Localisation du nickel dans les phyllosilicates. Application aux minerais de Nouvelle Calédonie. Thèse de Spécialité, Université Paris 7.
- MANCEAU, A. et CALAS, G. (1984). — Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. *Am. Mineral* (accepté).
- MANCEAU, A. et CALAS, G. (1985). — Nickel-bearing clay minerals. 2. Spectroscopic study of Ni-Mg distribution. *Clay Minerals* (soumis).
- MANCEAU, A., CALAS, G. et DECARREAU, A. (1984). — Nickel-bearing clay minerals. 1. Spectroscopic study of nickel crystal chemistry. *Clay Minerals* (accepté).
- NEUHAUS, A. (1960). — Über die Ionenfarben der Kristalle and Minerale am Beispiel der Chromfärbungen. *Z. Krist.*, **113**, 195-233.
- NEWNHAM, R.E. et HAAN, Y.M. (1962). — Refinement of the Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures. *Z. Krist.*, **117**, 235-237.
- NOACK, Y. et NAHON, D. (1982). — Sur une association serpentine-carbonate (lizardite-pyroaurite) dans l'altération hypogène de l'olivine des massifs ultrabasiques de Siphon (Ouest de la Côte d'Ivoire). *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **295**, 1129-1134.
- PETIAU, J., CALAS, G., BONDOT, P., LAPEYRE, C., LÉVITZ, P. et LOUPIAS, G. (1981). — EXAFS and near edge structure of some transition elements and germanium in silicate glasses. In "EXAFS for Inorganic Systems", NERC, 127-129.
- PHILLIPS, T.L., LOVELESS, J.K. et BAILEY, S.W. (1980). — Cr^{3+} coordination in chlorites: a structural study of ten chromian chlorites. *Am. Mineral.*, **65**, 112-122.
- RAOUX, D., PETIAU, J., BONDOT, P., CALAS, G., FONTAINE, A., LAGARDE, P., LÉVITZ, P., LOUPIAS, G. et SADO, A. (1980). — L'EXAFS appliqué aux déterminations structurales de milieux désordonnés. *Rev. Phys. Appl.*, **15**, 1079-1094.
- TEO, B.K. et LEE, P.A. (1980). — Ab initio calculation of amplitude and phase function for Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 2815-2830.
- WAYCHUNAS, G.A., APTED, M.J. et BROWN, G.E. (1983). — X-ray K-edge absorption spectra of Fe minerals and model compounds. Near-edge structure. *Phys. Chem. Minerals.*, **10**, 1-9.
- WOOD, D.L., IMBUSCH, G.F., MACFARLANE, R.M., KISLIUK, P. et LARKIN, D.M. (1968). — Optical spectrum of Cr^{3+} ions in spinels. *J. Chem. Phys.*, **48**, 5255-5263.