

# Caractérisation par analyse thermique de la constitution cristallochimique de diverses chlorites zincifères

Alain Blot<sup>a\*</sup>, Rosely Aparecida Liguori Imbernon<sup>b</sup>

<sup>a</sup>IRD–Orstom, 01 BP 182, Ouagadougou, Burkina Faso

<sup>b</sup>UMC, Mogi das Cruzes, SP, Brazil

Reçu le 3 janvier 2000 ; accepté le 21 février 2000

Présenté par Georges Pédro

**Abstract – Characterization of the crystallochemical composition of some Zn-chlorites by means of differential analysis.** Thermal decomposition of the hydroxide layer of Zn-chlorites shows a broad endothermic peak and a high loss of OH. This phenomenon occurs between 510 and 555 °C for some Zn-chlorites (franklinfurnaceite, baileychlore and Vazante Zn-chlorite). For Canoas Zn-chlorite, this decomposition takes place at a lower temperature (< 450 °C). This low temperature of hydroxide layer dehydroxylation depends on the Zn content of the hydroxide layer, and H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> is related to atomical amount of Zn in the cell. Dehydroxylation of the 2:1 layer takes place around 620–680 °C and 750–780 °C, with small endothermic peaks and low loss of OH. Thermal analysis may show Zn location in the hydroxide layer. © 2000 Académie des sciences / Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS

Zn-chlorite / DTA–GTA

**Résumé –** L'analyse thermique des chlorites Zn permet de distinguer celles où le pic endothermique de déshydroxylation du feuillet hydroxyde est situé entre 510 et 555 °C (franklinfurnacéite, baileychlore et chlorite de Vazante), de la chlorite de Canoas où ce pic est à plus basse température (< 450 °C). Cette valeur relativement basse de la température semble due à la localisation du Zn dans le feuillet hydroxyde, avec une bonne corrélation entre les teneurs en Zn atomique et H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. La déshydroxylation du feuillet 2:1 se marque par de petites réactions endothermiques, avec une perte en OH assez faible. Les analyses thermiques permettent ainsi de localiser Zn dans le feuillet hydroxyde. © 2000 Académie des sciences / Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS

chlorite Zn / ATD–ATG

## 1. Les occurrences de chlorites zincifères

Deux sites de chlorites Zn, observées au Brésil, complètent les espèces déjà connues à Franklin (N.J., USA), et près de Chillagoe (Queensland, Australie). Les compositions médianes sont représentées dans le *tableau 1*.

La franklinfurnacéite provient de la mine Mn–Fe–Zn de Franklin Furnace. Sa formule idéale est  $\text{Ca}_{4,00}\text{Fe}_{2,00}^{3+}\text{Mn}_{6,00}^{2+}\text{Mn}_{2,00}^{3+}(\text{Zn}_{4,00}\text{Si}_{4,00})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$  [6].

Le Zn y est en coordination tétraédrique, en substitution avec Si. Bailey [1] en fait une variété proche des micas durs de par l'abondance en Ca.

La baileychlore provient d'une mine d'or près de Chillagoe : il s'agirait du recyclage d'éléments mis en solution dans l'altération supergène d'un skarn [10]. La formule idéale proposée est  $(\text{Zn}_{5,00}\text{Fe}_{2,40}^{2+}\text{Al}_{2,34}\text{Mg}_{1,52}\text{Mn}_{0,02}^{2+})(\text{Si}_{7,10}\text{Al}_{0,90})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ . Cette espèce minérale constitue le pôle Zn des chlorites, au même titre que les pôles Mg, Fe et Mn [1].

\* Correspondance et tirés à part: blot@ird.bf



Fonds Documentaire IRD

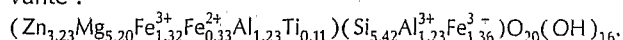
Cote : B\* 21642 Ex : 7



**Tableau I.** Composition médiane des chlorites Zn définies par EDS.  
**Table I.** Median composition of Zn-Chlorites defined by EDS.

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
n = 76	Canoas	26,53	10,00	18,18		0	19,77	0	0,16	0,75	19,00	0,50
n = 37	Vazante	26,47	15,62	5,75		0	16,06	0	0	0	19,09	0
n = 6	Chillagoe	32,06	12,50	15,11		0,15	4,60	0,95			29,25	
n = 3	Franklin	14,60	0,80	9,30	9,60	17,30	3,60	13,70			23,60	

La chlorite Zn de Canoas, qui provient d'une mine de Pb-Zn, est une transformation de phlogopite dans la zone d'altération supergène [2]. La formule structurale alors proposée a été révisée ; elle est, en moyenne, la suivante :



La chlorite de Vazante provient de la mine de silicate de Zn de même nom étudiée par Monteiro et al. [9]. La chlorite est tardive et hydrothermale, son étude est en cours. La formule structurale proposée est  $(Fe_{0,37}^{3+}Fe_{0,43}^{2+}Zn_{3,18}Al_{1,99})(Fe_{0,17}^{3+}Mg_{5,40})(Si_{5,92}Al_{2,08})(OH)_{15}O_{21}$ .

## 2. Analyses thermiques (ATD-ATG) des chlorites

Les chlorites présentent une teneur en eau, liée à la structure cristalline, de l'ordre de 10 à 12 %, répartie entre le feuillet hydroxyde (idéalement 12 OH par maille) et le feuillet 2:1 (4 OH par maille) de la chlorite. D'après Caillière et Hénin [5], la température des phénomènes endothermiques dépend du contenu métallique du feuillet hydroxyde et du site octaédrique du feuillet 2 : 1 ; ainsi, les chlorites magnésiennes ont une proportion en eau pondérale supérieure aux chlorites à forte participation d'éléments lourds (Fe, Ni, Cr, Zn). Une conséquence est la distinction des teneurs normales ou anormales en OH suivant la teneur en fer [1, 7].

L'analyse thermique des chlorites est essentiellement marquée par la déshydroxylation successive des feuillets hydroxyde, puis du feuillet 2:1, affectant les courbes d'ATD et d'ATG. À plus haute température (> 800 °C) interviennent de nouvelles réorganisations structurales et la fusion du matériel.

Les chlorites Zn de Canoas et Vazante ont été étudiées par ATD-ATG de 20 à 1 000 °C (montée en température de 10 °C·min<sup>-1</sup> sur appareil Netzsch STA 409 EP) ; elles sont comparées à ce qui est connu pour la franklinfurnacéite et pour la baileychlorite.

## 3. Résultats et interprétation des mesures

À Franklin, la chlorite Zn présente un domaine de perte au feu principal étalé entre 300 et 630 °C, centré à 515 °C. La perte au feu totale représente 8,4 %.

À Chillagoe, on distingue sept domaines au cours de l'analyse thermique, et les plus marquants sont le cro-

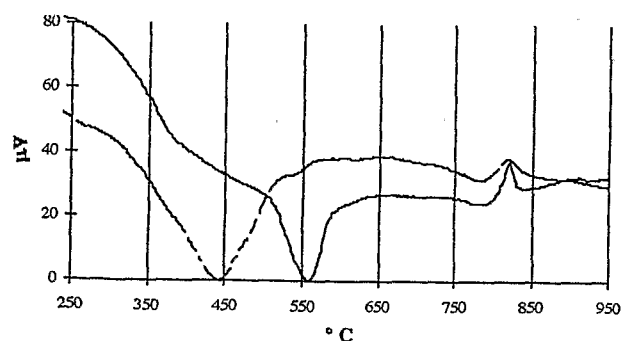
chet endothermique principal entre 400 et 600 °C et un petit pic endothermique double entre 680 et 750 °C. À 880 °C, un pic exothermique large est attribué à la formation d'aluminosilicates de haute température. Entre 1 000 et 1 200 °C, un large pic endothermique est accompagné d'une perte de poids. La perte au feu totale n'est pas précisée.

À Canoas, sept réactions endothermiques sont distinguées, ainsi qu'une réaction exothermique. Les principaux phénomènes endothermiques définis par l'ATD se situent à 75 °C (eau hygroscopique), vers 250 °C, autour de 450 °C (phénomène principal) et doublet endothermique-exothermique vers 800 °C ; le pic exothermique est à 817,5 °C (figures 1 et 2). La perte au feu totale est de 9,6 %.

À Vazante, l'ATD de la chlorite révèle quatre pics endothermiques à 362, 450 et 555 °C (phénomène principal) et un doublet endo-exothermique vers 800 °C ; le pic exothermique est à 820 °C (figures 1 et 2). La perte au feu totale est de 7,6 %.

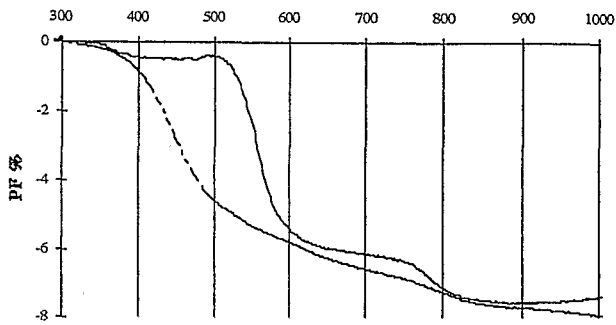
Le départ des OH du feuillet hydroxyde de la chlorite se traduit par une perte de poids importante et par un pic endothermique bien marqué à 515 °C, 510 °C, 438,5 °C et 555 °C pour Franklin, Chillagoe, Canoas et Vazante (tableau II). Leurs intensités sont de même ordre de grandeur.

Le départ des OH du feuillet 2:1, avec une perte de poids plus faible, se situe autour de 680-750, à 776 et 780 °C, pour respectivement Chillagoe, Canoas et Vazante (tableau II). Ces OH sont environ deux fois moins importants à Vazante qu'à Canoas, témoignant d'un défi-



**Figure 1.** ATD des chlorites zincifères du Brésil : Canoas en pointillé et Vazante en trait plein.

**Figure 1.** DTA of Brazilian Zn-Chlorites: Canoas in dashed-line, Vazante in full-line.



**Figure 2.** Analyse thermopondérale des chlorites de Canoas et Vazante : OH du feuillet hydroxyde entre 400–500 °C d’une part et 500–600 °C d’autre part, OH du feuillet silicate autour de 800 °C.

**Figure 2.** GTA of Brazilian Zn-Chlorites: (OH) hydroxide layer between 400–500 °C for Canoas, between 500–600 °C for Vazante, (OH) 2:1 around 800 °C.

cit en (OH) 2:1 à Vazante, avec remplacement des OH par O. On note que le rapport entre les OH attribués au feuillet hydroxyde et au feuillet 2:1, théoriquement égal à 3, ce qui est observé à Canoas, est égal à 4 à Vazante.

Cependant, des imprécisions subsistent, avec de petits pics endothermiques mal marqués, imputables à la chlorite elle-même ou aux minéraux associés.

#### 4. Les transformations des structures au chauffage

Les principales transformations au chauffage des chlorites de Canoas et de Vazante ont été vérifiées par DRX.

Les transformations notables apparaissent entre 400 et 500 °C à Canoas et entre 500 et 600 °C à Vazante. Dans les deux cas, il y a un renforcement de l’intensité des pics 001 et 005, alors que les pics 002, 003 et 004 s’écra-sent, voire disparaissent (tableau III). Une superstructure apparaît en même temps, respectivement entre 2,20–2,50 nm et 2,55–2,85 nm, avec une réplique plus discrète vers 1,0 nm, ce qui est conforme aux observations de Brindley et Chang [4].

Seule la chlorite de Vazante a été suivie jusqu’à 800 °C : les pics 001 et 005 sont maintenus, avec une perte d’intensité sensible à 700 °C et une disparition totale à 800 °C, qui s’accompagnent également de celle du pic du 00½. À cette température, il ne subsiste que la willémité, sans nouvelle organisation des éléments issus de la chlorite, donc sans formation des minéraux de haute température observés par Brindley et Ali [3] et Brindley et Chang [4].

#### 5. Signification des résultats : place de Zn dans le feuillet hydroxyde

L’analyse thermique permet de distinguer nettement la chlorite de Canoas, où un départ des OH de la couche hydroxyde à relativement basse température est observé, des autres chlorites zincifères, où ces OH sont éliminés à plus de 500 °C.

Les chlorites de Franklin, Chillagoe et Vazante présentent une perte des OH hydroxyde comparable à celle des chlorites magnésiennes [11, 12].

La chlorite de Canoas a donc, selon toute vraisemblance, un contenu hydroxyde différent des autres, avec des OH plus labiles, évoquant la prépondérance d’un cation lourd, qui est Fe<sup>3+</sup> et/ou Zn<sup>2+</sup>. Toutefois, Fe<sup>3+</sup> en position interfoliaire n’a pas été mis en évidence [8].

**Tableau II.** Les domaines thermiques principaux des chlorites Zn (nd = absence de données). \* départ d’OH maximal par ATG.

**Table II.** Main thermic domains of Zn-chlorites (nd = no data). \* OH by GTA.

	endothermique feuillet hydroxyde	endothermique feuillet 2 : 1	exothermique	PF totale
Franklin	515 °C*	nd	nd	8,4 %
Chillagoe	510 °C	680–750 °C	820 °C	nd
Vazante	555 °C	780 °C	820 °C	7,6 %
Canoas	438,5 °C	776 °C	817,5 °C	9,6 %

**Tableau III.** Évolution des intensités des raies principales 001 des chlorites au chauffage : 1 = intensité de 001 avant la restructuration thermique.

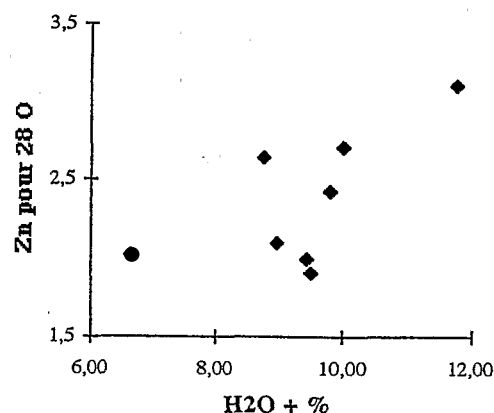
**Table III.** Intensity evolution of chlorite main rays 001 during heating : 1 = intensity of 001 before thermal restructuration.

	Vazante		Canoas	
	25–500 °C	600 °C	25–400 °C	500 °C
001	1	2,02	1	4,11
002	4,02	0,16	16,59	1,85
003	1,03	0,09	10,83	1,09
004	2,81	0,41	11,11	2,28
005	0,66	1,21	0,79	3,02

**Tableau IV.** Caractéristiques des chlorites zincifères.  
**Table IV.** Zn-chlorites characteristics.

Chlorite zincifère	position du Zn	localisation au sein du feuillet 2:1	origine de la chlorite	critère thermique diagnostic
Franklinfurnacéite	feuillet 2:1	tétraèdre	hydrothermale ?	
Baileychlore	feuillet 2:1	octaèdre	supergène	
Chlorite Vazante	feuillet 2:1	octaèdre	hydrothermale	déficit (OH) 2:1
Chlorite Canoas	couche hydroxyde		supergène	endo < 450 °C

Enfin, à partir de huit analyses de chlorites, on peut constater, après correction des teneurs en CO<sub>2</sub> analysées et en Zn lié à CO<sub>2</sub> dans la smithsonite associée intimement aux chlorites, que l'eau de constitution, donc appartenant principalement au feuillet hydroxyde, semblerait liée au Zn (figure 3).



**Figure 3.** Corrélation positive entre la teneur en eau de constitution de la chlorite et la teneur atomique en Zn de la maille, après correction des teneurs en smithsonite et du CO<sub>2</sub> de la cérusite.

**Figure 3.** Positive correlation between LOI of Canoas chlorite and Zn atomic content in the cell, after corrections in smithsonite and in cerussite CO<sub>2</sub>.

**Remerciements.** Les analyses ATD-ATG des chlorites de Canoas et Vazante ont été effectuées par Michel Hervio au laboratoire des sols de l'Inra-Versailles.

## Références

[1] Bailey S.W., Chlorites: structures and crystal chemistry in hydrous phyllosilicates (exclusion of micas), *Rev. Mineral.* 19 (1988) 347-403.  
 [2] Blot A., Oliveira S.M.B., Magat P., La chloritisation supergène zincifère des phlogopites de Canoas, PR, Brésil, C. R. Acad. Sci. Paris, série IIa 321 (1995) 651-658.  
 [3] Brindley G.W., Ali Sultana Z., X-ray study of thermal transformations in some magnesian chlorite minerals, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 25-30.  
 [4] Brindley G.W., Chang Tien-Show, Development of long basal spacing in chlorites by thermal treatment, *Am. Mineral.* 59 (1974) 152-158.  
 [5] Caillère S., Hénin S., Relation entre la constitution cristallographique des phyllites et leur température de déshydratation. Application au cas des chlorites, *Bull. Soc. Fr. Céram.* 48 (1960) 63-67.  
 [6] Dunn P.J., Peacor D.R., Ramik R.A., Su Shu-Chun Rouse R.C., Franklinfurnacéite, a Ca-Fe<sup>3+</sup>-Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup> zincosilicate isotypic with

De plus, les analyses thermiques ont permis de quantifier les OH : entre les chlorites brésiliennes, on observe un fort contraste entre les valeurs de (OH) 2:1, et la chlorite de Vazante, hydrothermale, est déficitaire en OH.

La formation de la chlorite de Canoas se caractérise par l'incorporation à un minéral phylliteux (phlogopite) de zinc issu de l'altération supergène des minéraux de zinc et par une élimination quasi totale du potassium progressive et simultanée [2]. Le Zn est donc très mobile en étant intégré dans le feuillet hydroxyde, ce qui induit une réaction endothermique de basse température à l'analyse thermique.

Pour la baileychlore, supergène également, l'intégration du zinc dans le feuillet 2:1 s'inscrit dans une néogénèse mettant tous les éléments constitutifs en réaction par dissolution des minéraux d'un skarn [10]. Pour la chlorite hydrothermale de Vazante, dont on ne connaît pas le minéral parental, le mécanisme pourrait être de même nature.

## 6. Conclusion

L'analyse thermique des chlorites zincifères du Brésil a permis de mettre en évidence une nouvelle localisation du zinc pour la chlorite supergène de Canoas, à savoir dans le feuillet hydroxyde, distincte de celles dans le feuillet 2:1, connues jusqu'à présent. En outre, il apparaît un déficit en (OH) 2:1 pour la chlorite hydrothermale de Vazante (tableau IV).

chlorite, from Franklin, New Jersey, *Am. Mineral.* 72 (1987) 812-815.

[7] Foster M.D., Interpretation of the composition and a classification of the chlorites, *US Geol. Surv. Prof. Paper* 414-A (1962) 1-33.

[8] Imbernon R.A.L., Blot A., Oliveira S.M.B., Partiti C.S.M., Mössbauer spectroscopy study of Zn-chlorite from Canoas deposit, Brazil *ICAME* 99 T6/37.

[9] Monteiro L.V.S., Bettencourt J.S., Graça R., Petrografia e Químismo Mineral das mineralizações zincíferas de Vazante, MG, in : Congresso brasileiro de Geologia, 40, Belo Horizonte, MG, Anais, SBG, Belo Horizonte (1998) 157.

[10] Rule A., Radke F., Baileychlore, the Zn end member of the trioctahedral chlorite series, *Am. Mineral.* 73 (1988) 135-139.

[11] Villiéras F., Yvon J., Cases J.-M., Zimmermann J.-L., Baeza R., Dosage et localisation du fer II dans le talc et la chlorite par analyse spectrométrique des gaz de thermolyse, C. R. Acad. Sci. Paris, série II 315 (1992) 1201-1206.

[12] Villiéras F., Yvon J., François M., Cases J.-M., Lhote F., Uriot J.-P., Micropore formation due to thermal decomposition of hydroxide layer of Mg-chlorites interactions with water, *Appl. Clay Sci.* 8 (1993) 147-168.

