

MINÉRALOGIE ET GÉOCHIMIE DES CHLORITES ET HYDROXYCARBONATES CHROMIFÈRES DE CAMPO FORMOSO, BAHIA, BRÉSIL

Hassan BOUKILI (1), André NOVIKOFF (2) et Julio FRANÇA (3)

(1) Institut de Géologie, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg, France

(2) ORSTOM, actuellement à l'Institut de Géologie à Strasbourg

(3) Ferbasa, Campo Formoso, Bahia, Brésil

RÉSUMÉ

Parmi les produits de l'altération hydrothermale des ultrabasites chromifères de Campo Formoso (État de Bahia, Brésil), deux minéraux hydratés sont susceptibles de fixer des quantités importantes de chrome. Le Crclinochlore, omniprésent, se forme au contact des chromites, postérieurement à la lizardite. Les bords des chromites sont altérés en « ferritchromite ». Plus tard, une phase carbonatée composée de magnésite et stichtite se développe. La stichtite, hydroxycarbonate de chrome, moins courante que la chlorite, peut contenir jusqu'à 25 % de Cr_2O_3 . En sa présence, la « ferritchromite » diminue ou disparaît sur les bords des chromites. Ainsi, une quantité importante de chrome peut être transférée d'une chromite résistante à une stichtite très altérable après un passage, au moins partiel, dans des miénraux chromifères intermédiaires.

MOTS-CLÉS : Altération hydrothermale — Ultrabasites — Chrome — Crclinochlore — Stichtite — Bahia — Brésil.

ABSTRACT

MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF THE CHLORITES AND CHROMIFEROUS HYDROXYCARBONATES IN CAMPO FORMOSO, BAHIA, BRAZIL

Among the hydrothermal alteration products of Campo Formoso ultramafic rocks (State of Bahia, Brazil) two hydrated minerals are able to settle important quantities of chromium. The Crclinochlore, very common, is formed at the contact of chromites, after the lizardite. The chromite edges show an alteration in ferritchromite. Later, appears a carbonated phase forming magnesite and stichtite. The stichtite, hydroxycarbonate of chromium less common than the chlorite, can contain to 25 % of Cr_2O_3 . In its presence, the ferrichromite decreases or disappears at the chromites edges. Thus, an important quantity of chromium can be removed from a resistant chromite to an unstable stichtite after a transition, at least partial, in intermediaries chromiferous minerals.

KEY WORDS : Hydrothermal alteration — Ultramafic rocks — Chromium, Crclinochlore — Stichtite — Bahia — Brazil.

RESUMO

Entre os produtos da alteração hidrotermal das ultrabasitas cromíferas de Campo Formoso (Bahia, Brasil), dois minerais hidratados são suscetíveis de fixar quantias importantes de cromo. O Crclinoclorío, omnipresente, forma-se ao contato das cromitas, depois da lizardita. As beiras das cromitas são alteradas em « ferritchromite ». Mais tarde, aparece uma fase carbonatada, formada de magnésita e de stichtita. A stichtita, hidroxicarbonato de cromo, menos frequente que a chlorita, pode conter até 25 % de Cr_2O_3 . Em sua presença a « ferritchromite » diminui ou desaparece nas beiras das cromitas. Assim uma quantia importante de cromo, pode ser transferida duma cromita resistente a uma stichtita bastante instável depois de uma mudança, pelo menos parcial, nos minerais cromíferos intermediários.

PALAVRAS CHAVES : Alteração hidrotermal — Ultrabasitas — Cromo — Crclinoclorío — Stichtita — Bahia — Brasil.

INTRODUCTION

Ce travail n'est qu'une partie d'études plus complètes concernant les produits de l'altération hydrothermale et météorique des ultrabasites chromifères du Nord de l'État de Bahia, faites par BOUKILI (1984) et NOVIKOFF (1983).

Les données bioclimatiques et géologiques intéressant la région ont été présentées dans le travail de MESTRINHO et NOVIKOFF (1979-1980), elles ne seront pas répétées ici.

Les techniques analytiques utilisées sont classiques et ne nécessitent pas de description particulière. Il faut noter que les résultats des analyses à la microsonde électronique, tant quantitatifs que qualitatifs sont abondants et seuls quelques-uns d'entre eux figurent ici.

Chlorites et hydroxydes chromifères sont présentés ici car il s'agit de deux minéraux résultant de l'altération hydrothermale d'ultrabasites à chromites communs à Campo Formoso et susceptibles de fixer des quantités importantes de chrome.

LES CHLORITES CHROMIFÈRES

Les problèmes de nomenclature

Deux espèces de chlorites chromifères sont généralement citées dans la littérature, la kotshubéite et la kammererite. Elles contiennent plus de 2 % de Cr_2O_3 et LAPHAM (1958) a proposé d'appeler Kotshubéite un minéral à chrome situé en position essentiellement tétraédrique et kammererite, un minéral à chrome essentiellement octaédrique.

Des travaux plus récents ont montré que le chrome se trouve en position octaédrique sous forme trivalente (BISH, 1977 ; PHILIPS *et al.*, 1980 ; CALAS *et al.*, 1984). Ainsi, la division en kotshubéite et kammererite s'avère injustifiée. En conséquence, nous utiliserons la nomenclature proposée par BAYLISS (1975) et adoptée par L'AIPEA in BAILEY (1980). Les chlorites rencontrées à Campo Formoso contiennent beaucoup de Mg, il s'agit de clinochlore, qui, quand il contient plus de 2 % de Cr_2O_3 s'appelle Cr clinochlore.

*Les caractéristiques macroscopiques et microscopiques des chlorites chromifères**Les caractéristiques macroscopiques*

On les trouve toujours au contact ou près des chromites, cimentant les grains ou remplissant des fissures parcourant les serpentinites. De couleur rose à violet clair, les cristaux sont généralement très petits, exceptionnellement, il en a été trouvé qui atteignaient, et même dépassaient le centimètre.

Il est important de noter que l'on en trouve dans pratiquement tous les échantillons de roches à chromite de Campo Formoso.

Les caractéristiques microscopiques

En lumière transmise, on constate qu'elles sont souvent très petites, à aspect lépidoblastique, mais aussi vermiculaire. Leurs teintes de polarisation sont souvent anormales, dans les bleus et les marrons.

Des essais ont été faits pour mesurer l'angle $2v$, à la platine universelle, de chlorites de grande taille. Les angles obtenus varient entre 20 et 60°, l'imprécision du résultat tenant au fait que les lamelles présentent une extinction très faiblement ondulante. De toute façon, les chiffres obtenus sont supérieurs à ceux fournis par TRÖGER (1967) 2 V variant entre 0 et 30°. HEDLUND *et al.* (1974) ont trouvé des 2 V petits pour le Crclinochlore de Campo-Formoso.

*La minéralogie des chlorites**Les variations des paramètres de la maille cristalline en fonction de la variation de leur composition*

(a) *Les résultats.* Les diffractogrammes de rayons X des différentes chlorites ont montré que les distances qui séparent deux plans équivalents du réseau cristallin varient d'un échantillon à l'autre ; ceci nous a amenés à calculer les paramètres de leurs mailles cristallines en utilisant le programme de TOURNARIE (1969). Les résultats obtenus et la composition en certains oxydes des chlorites sont présentés dans le tableau I.

(b) *Les interprétations.* Si on compare a, b, c, β et le volume de l'unité structurale des différentes chlorites avec les teneurs en Cr_2O_3 et Fe total, on constate que l'angle augmente comme augmente le fer total et qu'il réagit inversement pour les variations de Cr_2O_3 .

Les autres paramètres a, b, c et V suivent Cr_2O_3 dans ses variations et au contraire pour le Fe total. Le dernier échantillon, très pauvre en chrome est un clinochlore trouvé dans les serpentinites.

Variation de l'intensité des pics

L'intensité des pics varie peu d'une chlorite à l'autre à condition que leur granulométrie soit peu différente.

L'analyse thermique différentielle des chlorites

(a) *Données bibliographiques.* Deux réactions endothermiques, suivies d'une réaction exothermique, caractérisent les chlorites. Les températures des

TABLEAU I

 Paramètres cristallographiques et teneurs en Cr_2O_3 et Fe_2O_3 de différentes chlorites

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	°	$V(\text{Å}^3)$	% Cr_2O_3	% Fe_2O_3
1- NCF 65	5,355 ± 0,002	9,339 ± 0,003	14,419 ± 0,006	97°11' ± 2'	715,55 ± 0,35	5,38	1,2
2- NCF 81	5,35 ± 0,001	9,35 ± 0,01	14,40 ± 0,05	97°12' ± 2'	714,77 ± 0,69	4,47	2,3
3- NCF 6	5,345 ± 0,007	9,295 ± 0,007	14,397 ± 0,01	97°14' ± 3'	709,72 ± 0,74	3,98	3,2
4- NFF 55	5,329 ± 0,005	9,23 ± 0,01	14,386 ± 0,002	97°24' ± 4'	701,96 ± 0,9	0,35	4,8

* Tout le fer est exprimé en Fe_2O_3 , $V(\text{Å}^3)$ = volume de l'unité structurale.

réactions sont conditionnées par la granulométrie et la nature des constituants du minéral. Une première réaction endothermique se produit entre 400 °C et 680 °C. Elle est conditionnée par la nature du cation octaédrique. Pour le clinocllore, la réaction a lieu vers 600 °C et pour une chlorite riche en fer vers 450 °C, 500 °C (CAILLERE et HENIN, 1963). LAPHAM (1958) signale que la réaction se produit à 740 °C pour une chlorite contenant 2,2 % de Cr_2O_3 et à 680 °C pour une autre contenant 7,88 % de Cr_2O_3 . Une deuxième réaction endothermique se produit un peu au-dessus de 800 °C. PHILIPS (1962) estime qu'à la première réaction correspond une déhydroxylation de la couche interfoliaire et à la seconde, une déhydroxylation du feuillet 2 : 1.

La réaction exothermique qui se produit en général peu après la deuxième réaction endothermique est marquée par la destruction de la chlorite et son remplacement par de l'olivine et un spinelle. Une quantité importante d'aluminium dans la chlorite élève la température de cette réaction (BRINDLEY et ALI, 1950).

(b) *Les résultats et leurs interprétations.* La première réaction de déhydroxylation se produit entre 630° et 660° C, la deuxième entre 800° et 830 °C. L'étude des corrélations entre les températures des réactions thermiques et la composition des chlorites en Cr_2O_3 , Fe_2O_3 et Al_2O_3 nous ont permis de constater les faits suivants :

— L'augmentation de la quantité de Cr_2O_3 dans les chlorites provoque une élévation de la température à laquelle se produit la première réaction de déhydroxylation alors que c'est l'inverse pour Fe_2O_3 et NiO.

— Les relations observées lors de la première réaction paraissent s'inverser dans le cas de la deuxième réaction endothermique. Les corrélations sont dans ce cas beaucoup moins nettes.

— L'augmentation des teneurs en Al_2O_3 élève la température de la réaction exothermique comme l'avaient déjà remarqué BRINDLEY et ALI (1950).

Un point important est à souligner, la forte action du Cr_2O_3 sur la température de la première réaction de déhydroxylation de la couche interfoliaire. La plus grande partie du chrome se trouverait donc dans cette couche, ce que confirme une étude faite par spectroscopie optique de ces échantillons, CALAS *et al.* (1984).

Le chimisme des chlorites

Les résultats et les interprétations

Les résultats d'analyses de chlorites purifiées figurent dans le tableau II pour les éléments majeurs et le tableau III pour ceux en traces. A titre de comparaison figurent les résultats de l'analyse d'une chlorite pauvre en chrome, trouvée dans une serpentinite proche de l'avant-dernier échantillon analysé.

Le tableau IV donne les résultats d'analyses de chlorites à la microsonde électronique. Dans le cas de NCE 139, les analyses ont été faites en s'éloignant des chromites, le dernier point se trouvant à 600 microns du premier. On constate une très forte diminution de l'aluminium, une plus faible du chrome et une augmentation de la silice et du magnésium. Ce phénomène s'observe aussi sur les traversées.

Par ailleurs, des analyses de chlorites ont été faites à des distances égales du bord d'une même chromite (ce qui n'a pas été reporté sur le tabl. IV) et on constate que la composition en Si, Mg, Al, Cr et Fe de ces chlorites peut varier assez notablement. Ceci tendrait à prouver qu'il n'y a pas d'équilibre entre le spinelle et la chlorite qui sont en contact.

Les formules structurales des chlorites

BESNUS *et al.* (1975) ont analysé par spectroscopie Mössbauer des échantillons provenant de Campo Formoso, et identiques aux nôtres. Ils ont constaté que dans les chlorites chromifères 81 % du fer total est sous forme divalente et 19 % sous forme trivalente. Nous utilisons cette donnée pour répartir le

TABLEAU II

Analyses chimiques de chlorites purifiées
(teneurs exprimées en grammes pour 100 g de l'échantillon)

	Perte à 1000°C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃ *	Mn ₂ O ₃	TiO ₂	NiO	Cr ₂ O ₃	
NCE 921	12,47	34,5	11,5	31,4	3,2	0,01	0,00	0,32	5,55	98,95
NCF 65	12,28	34,1	11,5	33,8	1,2	0,911	0,03	0,19	5,38	98,49
NCF 81	12,75	35	13	31,8	2,3	0,019	0,05	0,15	4,47	99,54
NFF 6	12,28	36,6	11,4	31,7	3,2	0,015	0,05	0,21	3,98	99,43
NFF 55	13,7	34,3	13,8	30,8	4,8	0,027	0,07	0,27	0,35	98,1

* Tout le fer est exprimé en Fe₂O₃.

TABLEAU III

Éléments en traces dans les chlorites (ppm)

Ech.	ppm									
	V	Co	Cu	Zn	Sc	Ba	Y	Sr	Zr	
NCF	110	35,1	4,7	17,6	17,4	2,7	1,7	1,4	0,9	
NCF 65	51	25	5	23	12	11	2	0,1	1	
NCF 6	70	43	<1	21	8	4,6	<1	1	2	
NFF 55	78,4	63,2	23,8	16,8	16,4	3,4	1,6	0,1	1,8	

TABLEAU IV

Résultats de l'analyse des chlorites à la microsonde

Ech.	SiO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO*	NiO	Σ en %
FC 1 K	30,19	33,13	13,74	7,36	0,57	0,55	85,54
FC 3 A	35,7	31,6	12,3	6,39	1	0,21	87,2
NCS 4	33,4	35,86	11,47	5,11	0,62	0,67	87,13
NCF 65	33,13	35,42	11,72	4,98	0,7	0,19	86,14
FC1 E	33,01	34,69	12,3	4,56	0,81	0,26	85,63
NCF 54	34,4	36,1	11,2	3,8	1,4	0,09	86,99
NCE 75	35,6	37,1	9,3	3,8	1,5	0,07	87,27
NCE 52	31,18	32,27	15,95	2,86	5,06	-	87,32
FC 1 A	33,19	35,3	14,02	2,98	1	0,38	86,87
FC 2 D	33,13	35,61	13,27	2,91	1,04	1,25	87,21
NCE 139							
" à 10M	33,56	35,06	10,47	3,96	1,75	0,29	85,09
" à 200M	40,31	37,75	3,25	2,21	1,60	0,11	85,23
" à 400M	40,85	36,3	3,03	2,35	2,33	0,31	85,17
" à 600M	41,29	36,25	3,47	1,67	2	0,34	85,02

* Tout le fer est exprimé en FeO.

fer dans les structures. Tout le chrome est trivalent et se trouve dans des sites octaédriques (GALAS *et al.*, 1984). Les formules structurales de trois chromites différentes sont présentées ci-dessous. La première se trouve au contact de chromites altérées en « ferrit-chromite ». La seconde est en contact avec une chromite du type spongieux et dont l'altération est caractérisée par une augmentation de la teneur en chrome du spinelle. La chlorite y forme des amas de quelques centimètres d'épaisseur.

La troisième correspond à de petits vermicules inclus dans des carbonates ou du talc.

— NCE 75 : (Si 3,34 Fe 3 + 0,02 Al 0,64) (Al 0,39 Fe 2 + 0,1 Mg 5,23 Cr 0,28 Ni 0,01)O₁₀(OH)₈.

— NCF 65 : (Si 3,16 Fe 3 + 0,01 Al 0,83) (Al 0,49 Fe 2 + 0,05 Mg 5,07 Cr 0,38 Ni 0,02)O₁₀(OH)₈.

— FC 1K : (Si 2,96 Fe 1,01 Al 1,03) (Al 0,59 Fe 0,03 Mg 4,74 Cr 0,54 Ni 0,04)O₁₀(OH)₈.

*Genèse et évolution des chlorites dans les ensembles ultrabasiques**Données bibliographiques*

(a) *Les chlorites non chromifères dans les systèmes ultrabasiques.* De nombreux travaux ont été publiés sur la question, nous n'en présenterons que quelques-uns ici.

RIMSALTE (1972) a constaté que sous l'effet d'un faible métamorphisme, une chlorite assez riche en fer se forme autour des olivines et des spinelles, en même temps que la serpentine.

SPRINGER (1974) a montré que du clinocllore pouvait se former en petite quantité dans la masse des ultrabasites à partir de l'aluminium libéré par la serpentinisation de ces roches. Il observe aussi du clinocllore près du contact encaissant ultrabasites. Il a constaté, en utilisant les données des différents auteurs, que les chlorites magnésiennes disparaissent entre 700 et 800 °C et les ferrifères entre 550 et 600 °C, les températures augmentant avec les pressions d'eau.

Pour FROST (1975), à l'augmentation du degré de métamorphisme correspond une augmentation de l'aluminium tant tétraédrique qu'octaédrique des chlorites.

EVANS (1977), estime que la chlorite peut apparaître dans des conditions de métamorphisme faible, associée à de la lizardite et du chrysotile, donc à des températures pouvant être inférieures à 100° et qu'elle se transforme en olivine, spinelle et pyroxène entre 600 et 800° pour des pressions d'eau variant de 0 à 10 kbars. Il signale qu'en présence d'une source de chrome et d'aluminium, la chromite par exemple, la formation de chlorite est grandement favorisée.

SANFORD (1982) a étudié les zones de réaction entre les ultrabasites et l'encaissant. Il signale qu'une zone à chlorite, « black wall » des auteurs anglo-saxons, apparaît en premier au contact des ultrabasites avec l'encaissant et que ces chlorites s'enrichissent en fer et aluminium en se rapprochant des roches encaissantes.

(b) Les chlorites chromifères

— *les chlorites chromifères dans les roches ultrabasiques à chromite.* KRAUSE (1958) a spécifié qu'elles se forment par altération hydrothermale de roches ultrabasiques à chromite alors que pour HELKE (1961) elles apparaissent aussi sous l'effet du métamorphisme.

Mc CORMICK (1975) a trouvé de la chlorite chromifère en contact avec des chromites et de l'olivine non serpentinisée, donc avant toute serpentinisation. Mais la plupart des spécialistes pensent que sa formation est contemporaine de celles des serpentines.

GOLDING et BAYLISS (1968) suggèrent que lors de la serpentinisation la chromite est partiellement solubilisée et ses éléments, alliés à ceux provenant des serpentines, vont former la chlorite chromifère. BEESON et JACKSON (1969) signalent qu'il y a systématiquement entre les bords des chromites altérées en « ferritchromite » et la serpentine, pour l'essentiel de la lizardite, de la chlorite chromifère que l'on trouve aussi dans les trous parsemant la « ferritchromite ». Les auteurs n'ont pas précisé si chlorite et serpentine sont cogénétiques.

CERNY (1968), reprenant des idées de ROST (1961, 1963) trouve que chlorite chromifère et antigorite sont contemporaines et que les conditions de leur formation impliquent un degré de métamorphisme plus élevé que celui conduisant à la formation de la lizardite.

En définitive, nous voyons que les conditions de formation de la chlorite chromifère sont très variées.

Les conditions thermodynamiques de stabilité des chlorites. DEVRIES et ROY (1958) ont montré que la kämmererite est stable jusque vers 525 °C pour une pression de 700 à 2 000 bars alors que le clinocllore l'est jusqu'à 700 °C et la chlorite riche en fer jusqu'à 590 °C à pression de 2 000 bars (TURNOCK, 1960).

ROST (1961) a signalé, dans des ultrabasites non chromifères, la présence de « chlorite chromifère primaire », en forme de grain de blé et dont la température de formation est de l'ordre de 800 °C. Nous n'avons pas de données sur les conditions de température et de pressions minimales nécessaires à la formation des chlorites chromifères.

Genèse des chlorites de Campo Formoso

Les faits susceptibles de nous aider dans la compréhension de la genèse des chlorites chromifères sont pour l'essentiel les suivants :

— les chlorites chromifères s'observent généralement au contact des chromites altérées en « ferritchromite » ou à faible distance de celles-ci, dans des fissures recoupant le réseau maillé de lizardite et de chrysotile. Il faut noter que la serpentinisation des ultrabasites est pratiquement totale ;

— la transition entre les chlorites et la lizardite et le chrysotile qui forment la masse des ultrabasites est brutale ;

— de l'antigorite apparaît, quelquefois, avec certaines chlorites ;

— plusieurs générations de chlorites chromifères semblent exister.

Certains échantillons de chromitite contiennent des vermicules de chlorite chromifère inclus dans du carbonate et du talc. Cette chlorite se trouve liée à

une paragenèse postérieure à celle observée dans le cas des chlorites citées en premier, BOUKILI *et al.* (1983).

Il ressort de tout cela que la formation de la chlorite chromifère est essentiellement liée à des phénomènes postérieurs à la serpentinisation générale des ultrabasites due sans doute à un métamorphisme régional de faible degré. Le matériel formé à partir de solutions hydrothermales n'est pas en équilibre avec les serpentines alors qu'il y a un rééquilibrage, au moins partiel, des chlorites avec les chromites avec la formation de « ferritchromite » entre les deux

minéraux. Les éléments formant la chlorite chromifère proviennent de minéraux, serpentine et chromite, proches de l'endroit où elle se dépose comme le montre la décroissance régulière du chrome et de l'aluminium quand on s'éloigne des chromites. La qualité des solutions qui altèrent les chromites et les serpentines nous est inconnue.

Si nous utilisons les diagrammes de phases $T/P(H_2O)$ d'EVANS (1977), nous constatons (fig. 1) que, en l'absence de fayalite, produit de la destruction de l'antigorite, réaction 7, la température la plus

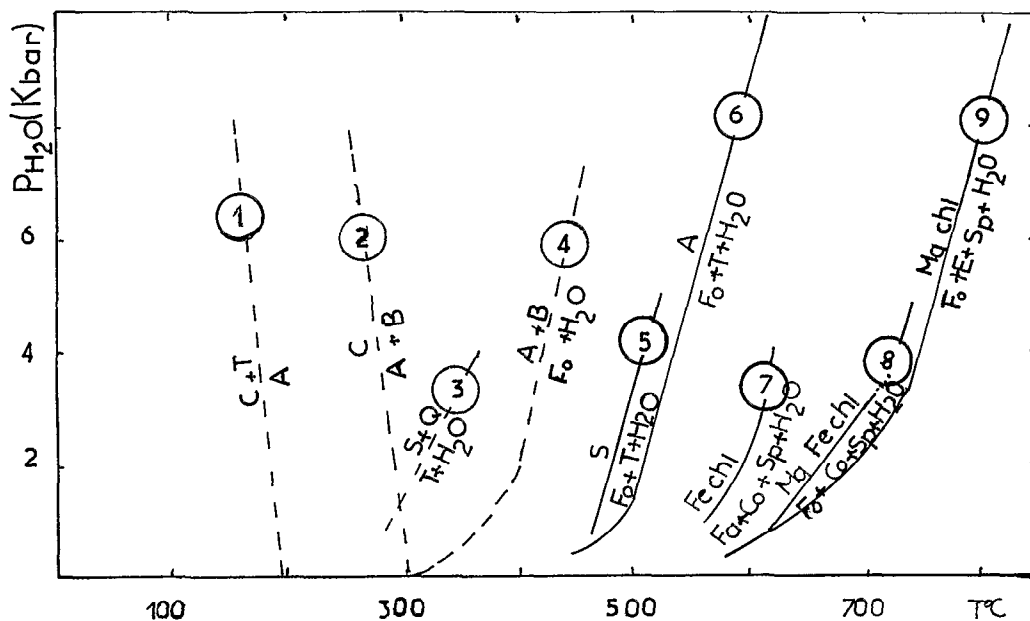


FIG. 1. — Diagramme de phase, $P(H_2O)/T$ °C, dans le système $CaO-MgO-Al_2O_3-FeO-SiO_2-H_2O$ (d'après EVANS, 1977). Les courbes (1), (2), (4) et (6) d'après EVANS *et al.* (1976), (3) d'après JOHANNES (1968), (5) d'après YODER (1966 ; in : SPRINGER, 1974), (7) d'après TURNOCK (1960 ; in : SPRINGER, 1974), (8) (SPRINGER, 1974), (9) d'après FAWCET et YODER (1966). A : antigorite, B : brucite, C : chrysotile, Fe-Chl : chlorite ferrifère, Mg-Fe-Chl : clinochlore ferrifère, Mg-Chl : clinochlore, Co : cordiérite, E : enstatite, Fa : fayalite, Fo : forstérite, Q : quartz, S : serpentine, Sp : spinelle, T : talc

élevée à laquelle a pu se former la chlorite chromifère serait de 550 °C à 5 kbar et de 480 °C à 1 kbar de pression d'eau. En fait cette température est certainement plus basse car la chlorite chromifère est détruite avant la Fechlorite (DEVRIES et ROY, 1958) et qu'il n'y a pas formation de forstérite au contact de la serpentine comme l'indique la réaction (5). Les températures les plus basses compatibles avec la formation des chlorites ne sont pas connues mais elles pourraient être de l'ordre de 200 °C et moins car on les trouve parfois associées à de l'antigorite (réaction 1) et non dans une paragenèse avec de la lizardite, ce qui rabaisserait la limite précédente à moins de 100 °C (MOODY, 1976 ; EVANS, 1977).

L'HYDROXYCARBONATE DE CHROME : LA STICHTITE

Parmi les carbonates, deux sont importants, tant quantitativement que qualitativement, la magnésite et la stichtite, hydroxycarbonate de chrome. Ces deux minéraux se rencontrent d'ailleurs souvent associés. La magnésite, carbonate le plus abondant, peut dans certains échantillons, se substituer complètement à la serpentine et on observe ainsi des chromites litées, cimentées par de la magnésite claire devenant rose au contact des spinelles carse chargeant en petits vermicules de clinochlore chromifère. Il ne sera pas souvent question de magnésite ici, car elle ne contient que des traces de chrome.

Caractères macroscopiques et microscopiques de l'hydroxycarbonate de chrome

Les caractères macroscopiques

Comme le clinocllore auquel elle est pratiquement toujours associée, la stichtite se présente sous forme de très petits cristaux situés au contact ou à proximité des chromites. Sa couleur violette est assez comparable à celle du Crclinocllore s'en différenciant par sa teinte plus sombre, proche de celle du permanganate. Elle fait fortement effervescence à l'acide chlorhydrique dilué et est rapidement détruite par cet acide. Ce fait permet de calculer le chrome total contenu dans l'hydroxycarbonate, le Crclinocllore étant peu dissous. Sans être un minéral aussi commun que la chlorite chromifère, la stichtite a été trouvée dans environ 10 % des chromitites, il ne s'agit donc pas d'une rareté minéralogique.

Les caractères microscopiques

On la trouve autour des chromites, sous forme d'étroites lamelles flexueuses disposées radialement autour des spinelles ou cryptocristalline, dans des plages ou des microfissures entre les grains de chromite. En lumière naturelle ce minéral est légèrement rose alors qu'en lumière polarisée, les teintes de biréfringence atteignent le jaune orangé du deuxième ordre. En fait quand la stichtite est peu abondante, elle peut être confondue avec le Crclinocllore qui existe très souvent entre la stichtite et la serpentine. Dans la plupart des cas, la chlorite paraît antérieure à la stichtite qui la remplace en partie. Il existe aussi un Crclinocllore à aspect fluidal, parfois visible au centre de canalicules à parois de stichtite, pénécemporain de l'hydroxycarbonate.

Certaines chromites sont en contact avec de la chlorite et de la stichtite, l'observation au microscope à réflexion montre la présence au contact de la chlorite et, sur les bords de la chromite, d'une bande piquetée de « ferritchromite » absente ou peu représentée au contact de la stichtite.

Caractéristiques minéralogiques

La diffraction de rayons X

C'est grâce à la diffraction de rayons X que la stichtite a pu être reconnue avec certitude. FRONDEL (1941) a défini deux isotopes d'hydroxycarbonates chromifères, la stichtite rhomboédrique et la barbertonite hexagonale. Les données cristallographiques concernant la stichtite figurent dans le fichier JCPDS ce qui n'est pas le cas pour la barbertonite pour laquelle nous avons utilisé les résultats d'ULRYCH (1966). Comparant nos résultats avec ceux de la littérature, il apparaît que l'hydroxycarbonate, trouvé à Campo

Formoso, est de la stichtite, avec peut-être de très petites quantités de barbertonite.

Les paramètres cristallographiques de la stichtite

Les paramètres cristallographiques ont été calculés en utilisant le programme « Unitcell », et la fiche JCPDS n° 14-330 comme référence. Nous avons obtenu pour NCF 54 un a_0 de 6,192 Å et un c_0 de 46,63 Å. Nous constatons donc que c'est le c_0 qui varie d'un échantillon à l'autre en fonction de leur teneur en chrome et en fer.

Les paramètres de la magnésite correspondent à ceux de l'étalon du JCPDS.

Caractéristiques thermiques

BECK (1950) a montré que l'hydroxycarbonate de chrome (mélange en proportion égale de stichtite et de barbertonite), dont la formule structurale est du type $Mg_6(Cr, Al, Fe)_2 OH_{16} CO_3 4H_2O$ se caractérise par 2 réactions endothermiques, l'une à 275 °C et l'autre à 455 °C.

La première correspond à la perte de $4H_2O$ et la deuxième à la perte de OH^- et à la libération de CO_2 .

Dans notre cas, les courbes observées, sont comparables à celles de BECK (1950) mais les réactions se produisent à des températures plus basses. Ces différences seraient dues à des différences de composition des échantillons, les nôtres étant beaucoup plus riches en chrome.

Chimisme de la stichtite

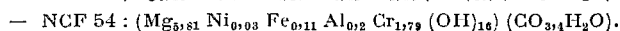
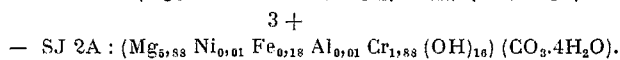
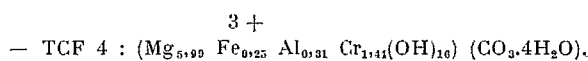
Les résultats des analyses à la microsonde

Ces résultats, moyennes de nombreux points, figurent dans le tableau V. Le carbone a été dosé par coulométrie, NCF 54 contient 1,6 % de C ce qui correspondrait à 8 % de CO_3 .

Le tableau montre que les teneurs en éléments trivalents varient notablement.

Les formules structurales de la stichtite

Le calcul a été mené en utilisant les suggestions de FRONDEL (1941) qui estime que chaque unité structurale contient 18 charges de chaque signe.



Le chrome est sous forme trivalente (CALAS *et al.*, 1984). Le premier terme entre crochets représente la couche hydroxyde et le deuxième, la couche

TABLEAU V
Analyses des carbonates à la microsonde

	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Σ
SJ 2A	40,7	0,1	2,52	24,77	0,05	0,16	—	68,28
HCF 54	40	1,8	1,51	23,48	—	0,4	—	67,19
TCF 4	40,06	2,66	3,38	18,29	0,06	—	0,07	64,52

interfoliaire, ces deux couches se neutralisant électriquement (ALLMANN, 1968). Le nickel, qui représente peu de choses, a été intégré au réseau comme le conseillent de nombreux auteurs de JAMBOR et BOYLE (1964) à PIRET et DIELENS (1980). Dans ces formules, nous constatons que le nombre d'atomes divalents est proche de 6 et celui de trivalents, proche de 2, ce qui correspond aux résultats de FRONDEL (1941) et à l'observation de BRINDLEY et BROWN (1980) signalant que le rapport R^{2+}/R^{3+} dans les échantillons naturels est proche de 3.

Les traversées à la microsonde

Deux phénomènes importants sont visualisés par les traversées :

— la présence, au moins partielle, d'une solution solide fer-chrome. La compensation de la variation d'un des éléments par l'autre est bien visible sur la figure 2 ;

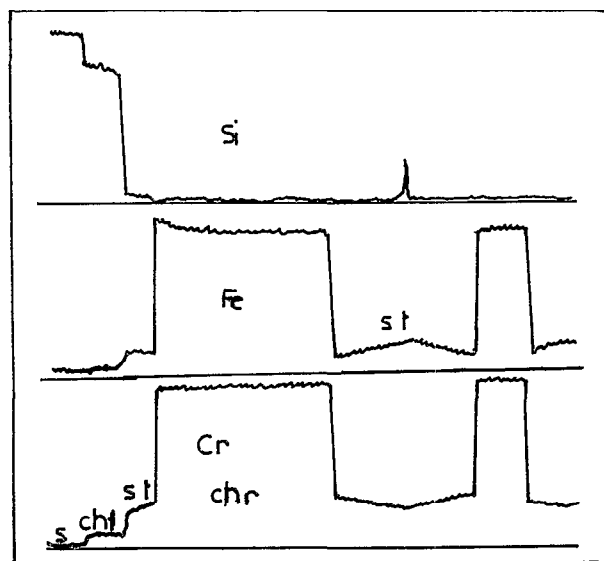


FIG. 2. — Relation inverse entre le fer et le chrome dans l'hydroxycarbonate chromifère (stichtite) situé entre deux chromites. chl : chlorite, chr : chromite, s : serpentine, st : stichtite

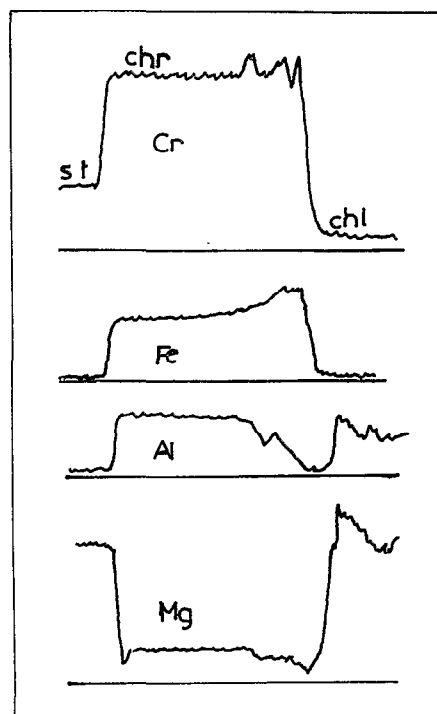


FIG. 3. — Traversées à la microsonde d'un grain de chromite en contact de chlorite et d'hydroxycarbonate chromifère

— l'absence ou le faible développement de la « ferritchromite » au contact de la stichtite (fig. 3). Ce phénomène a été signalé lors de l'étude au microscope optique.

Genèse des hydroxycarbonates

Les données bibliographiques

Les hydroxycarbonates connus sont essentiellement magnésiens. GASTUCHE *et al.* (1967) ont synthétisé de l'hydrotalcite, hydroxycarbonate de magnésium et aluminium, par mélange de chlorures des différents éléments chauffés à 60 °C puis dialysés dans de l'eau à pression atmosphérique de CO₂. BESSON *et al.* (1973, 1974) obtiennent le même résultat en portant à ébullition des mélanges contenant des carbonates et parfois de la brucite.

BRINDLEY et KIKKAWA (1979) ont réussi à carbonater des perchlorates de magnésium et aluminium en les laissant au contact de l'atmosphère.

CROVISIER *et al.* (1982, 1983) montrent qu'il se forme de l'hydrotalcite par interaction « eau de mer-verre basaltique » à 50 °C, cet hydroxycarbonate serait le précurseur de phyllites qui se forment par la suite. Dans le milieu naturel, MUMPTON *et al.* (1965) ont constaté que la coalingite, hydrocarbonate magnésien et ferrique, se forme par altération superficielle de brucite ferrifère.

NOACK et NAHON (1982) ont trouvé de la pyroaurite, hydroxycarbonate magnésien et ferrique, formée dans les derniers stades de l'altération hypogène de l'olivine, alors que SCHMITZ *et al.* (1982) ont trouvé dans des carottes de la fosse de Hess, dans le Pacifique de la serpentine mêlée à de l'hydrotalcite. Pour ce qui est des hydroxycarbonates chromifères, les données sont peu nombreuses et les plus complètes sont encore celles de FRONDEL (1941), au moins pour ce qui est de la minéralogie. ULRICH (1966) estime que la stichtite se forme lors d'une phase hydrothermale tardive ou même par altération superficielle. BLISS et MACKLEAN (1975) observent le remplacement d'une partie de la frange de « ferritchromite » de grains de chromite par un minéral du groupe de la pyroaurite, cela sans évidence de relation génétique entre l'hydroxycarbonate et la « ferritchromite », alors que les résultats de l'analyse à la microsonde suggèrent la présence d'un mélange de stichtite et pyroaurite. GROVES et KEAYS (1979) trouvent de la stichtite associée à des chromites ainsi que de la serpentine, de la chlorite, de la brucite et de la magnétite.

Les hydroxycarbonates à Campo Formoso

A Campo Formoso le carbonate dominant est la magnésite très rarement associée à du quartz ou de l'opale C.T. (cristobalite-tridymite) de JONES et SEGNI (1971) et souvent à du talc. Un point important est la présence de clinochlore chromifère en petits vermicules inclus dans de la magnésite et parfois du talc.

Quelle que soit l'origine des éléments formant cette chlorite vermiculaire, dissolution par des fluides bicarbonatés de chromites ou dissolution de clinochlore chromifère préexistant, il y a de la chlorite chromifère néoformée au début de la phase de carbonatation. Les minéraux siliceux se trouvent souvent en dehors de la zone carbonatée.

La stichtite apparaît bordée de clinochlore chromifère, les relations entre les deux minéraux ne sont pas toujours très claires, dissolution ou néoformation de la chlorite lors de l'apparition de la stichtite, les observations microscopiques nous font dire que les deux phénomènes pourraient exister.

Autre point important, une partie du spinelle est dissoute. Le passage magnésite, stichtite est généralement peu net mais il semble y avoir parfois continuité entre les deux.

La paragenèse Crclinochlore, magnésite, la relation magnésite-stichtite, la dissolution partielle du spinelle font penser que la stichtite s'est formée par altération hydrothermale de serpentinites à chromites déjà chloritisées.

La stichtite ne semble pas devoir représenter une altération de brucite chromifère comme dans le cas de la brucite ferrifère cité par MUMPTON *et al.* (1965) dont l'évolution fournit la coalingite. Rien ne permet d'exclure l'hypothèse d'une transformation de brucite en stichtite par adjonction de chrome provenant de la dissolution de « ferritchromite » si ce n'est l'absence de brucite dans les échantillons proches des ultrabasites carbonatées. Si nous nous reportons au diagramme de phases correspondant au système $MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$ à une pression de fluide de 2 000 bars (JOHANNES, 1969, fig. 4), nous constatons qu'il est possible de former du quartz et de la magnésite par simple refroidissement d'une solution peu chargée en CO_2 compatible avec la formation d'un hydroxycarbonate. On aurait ainsi des solutions, au départ favorables à la formation de talc et de magnésite, ceci près de fractures (zone b de la réaction 2) en s'éloignant de celles-ci les solutions se refroidissent et s'appauvrissent en CO_2 , on atteint la zone de réaction 4. Ces paragenèses sont observées dans nos échantillons le quartz étant généralement absent, ce que BARNES *et al.* (1973) ont eux aussi constaté et, c'est dans la zone a de la figure 4 qu'apparaît la stichtite car le talc est rare ou absent en présence de l'hydroxycarbonate.

CONCLUSION

L'altération hydrothermale très poussée des ultrabasites chromifères de Campo Formoso est facilitée par l'ancienneté des roches et par l'intrusion de granite et de dolérite. Parmi les minéraux trouvés, deux sont importants car ils sont le résultat de l'altération de chromites et de silicates, ce qui se traduit par le transfert des éléments d'un minéral résistant, la chromite, vers des minéraux hydratés facilement altérables. Le Crclinochlore, minéral commun, contient jusqu'à 8 % de Cr_2O_3 et fixe une partie importante de l'Al des spinelles. Ceci se traduit par l'apparition sur les bords des chromites d'une frange de matériel altéré souvent appelé « ferritchromite ». Par la suite, « ferritchromite » et Crclinochlore peuvent être dissous et de la stichtite les remplace. Cet hydroxycarbonate, plus rare que la chlorite chromifère, peut contenir jusqu'à 25 % d'oxyde de chrome, ce qui se traduit localement par une forte dissolution de la chromite.

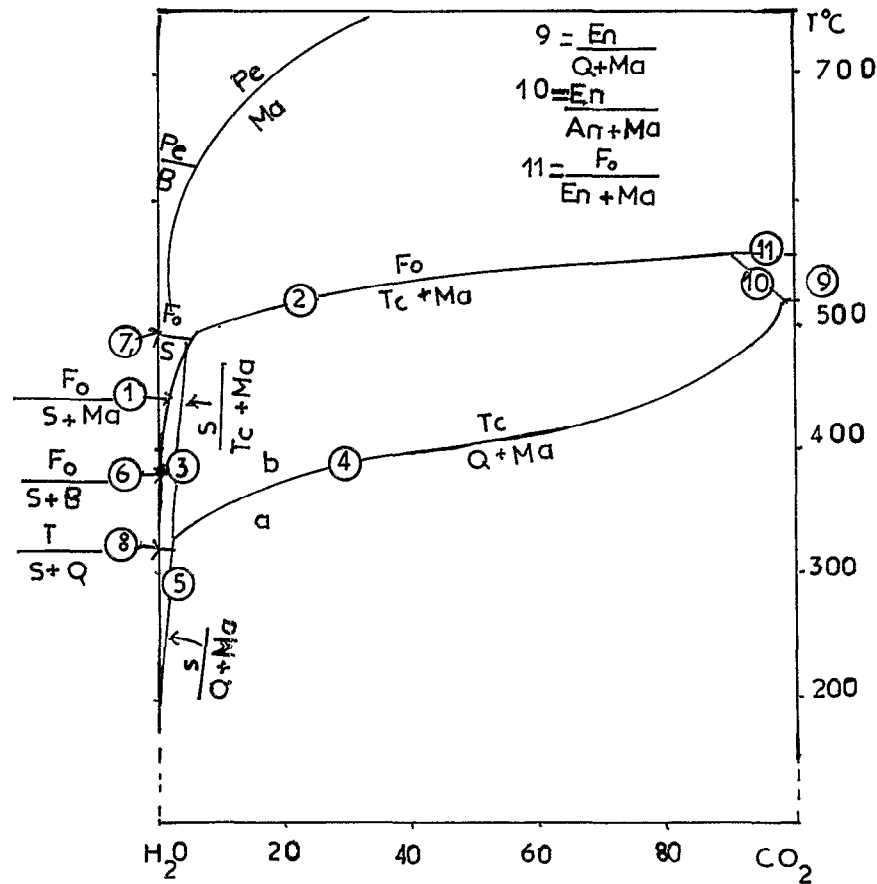


FIG. 4. — Diagramme de phases T °C/XCO₂ dans le système CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂ (d'après JOHANNES, 1969). An : antophyllite, B : brucite, Fo : forstérite, Ma : magnésite, En : enstatite, Q : quartz, Tc : talc, S : serpentine

BIBLIOGRAPHIE

- ALLMANN (R.), 1968. — The crystal structure of pyroaurite. *Acta Cryst.*, B 24 : 972-977.
- BAILEY (S. W.), 1980. — Summary of recommendations of A.I.P.E.A. nomenclature committee. *Clay Min.* 15 : 85-93.
- BARNES (I.), O'NEIL (J. R.), RAPP (J. B.) et WHITE (D. E.), 1973. — Silica-carbonate alteration of serpentine : wall rock alteration in Mercury Deposits of California Coast Ranges. *Eco. Geol.*, 68 : 388-398.
- BAYLISS (P.), 1975. — Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Can. Min.*, 35 : 985-1013.
- BECK (C. W.), 1950. — Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. *Am. Min.*, 35 : 985-1013
- BEESON (M. H.) and JACKSON (E. D.), 1969. — Chemical composition of altered chromites from the Stillwater complex, Montana. *Am. Min.*, 54 : 1084-1100.
- BESNUS (Y.), FUSIL (G.), JANOT (C.), PINTA (M.) et SIEFFERMANN (G.), 1975. — Characteristics of some weathering products of chromitic ultrabasic rocks in Bahia state, Brazil : Nontronites, chlorites and chromiferous talc. *Proc. Int. Clay Conf.*, Mexico : 27-35.
- BESSON (H.), CAILLÈRE (S.), HÉNIN (S.) et PROST (R.), 1973. — Sur les hydrocarbonates voisins de l'hydrotalcite. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, D 277 : 1273-1274.
- BESSON (H.), CAILLÈRE (S.) et HÉNIN (S.), 1974. — Formation expérimentale de phyllites à partir d'hydroxycarbonates. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, 26 : 297-306.
- BISH (D. L.), 1977. — A spectroscopic and X-ray study of the coordination of Cr³⁺ ions in chlorites. *Am. Min.*, 62 : 385-389.
- BLISS (N. W.) et MACLEAN (W. H.), 1975. — The paragenesis of zones chromite from central Manitoba. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 39 : 973-990.

- BOUKILI (H.), NOVIKOFF (A.), BESNUS (Y.), SOUBIES (F.) et QUEIROZ (C.), 1983. — Pétrologie des produits de l'altération des roches ultrabasiques à chromites de Campo Formoso (État de Bahia, Brésil). *Sci. Géol. Mém.*, Strasbourg, 72 : 19-28.
- BOUKILI (H.), 1984. — Pétrologie, Minéralogie et Géochimie des altérations des roches ultrabasiques à chromite de Campo Formoso. Brésil. Thèse Sp. Strasbourg, 130 p.
- BRINDLEY (G. W.) et ALI (S. Z.), 1950. — X-ray study of thermal transformations in some magnesian chlorite minerals. *Acta Cryst.*, 3 : 25-30.
- BRINDLEY (G. W.) et KIKKAWA (S.), 1979. — A crystal-chemical study of Mg, Al et Ni, Al hydroxyperchlorates and hydroxycarbonates. *Am. Min.*, 64 : 836-843.
- BRINDLEY (G. W.) et BROWN (G.), 1980. — Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Soc.*, Mono. 5, 495 p.
- CALAS (G.), MANCEAU (A.), NOVIKOFF (A.) et BOUKILI (H.), 1984. — Comportement du chrome dans les minéraux d'altération du gisement de chromite de Campo Formoso (Bahia-Brésil). *Sous presse*.
- CAILLÈRE (S.) et HÉNIN (S.), 1963. — Minéralogie des argiles. Éd. Masson et C^{ie}, Paris, 355 p.
- CERNY (P.), 1968. — Comments on serpentinization and related metasomatism. *Am. Min.*, 53 : 1377-1385.
- CROVISIER (J. L.), EBERHART (J. P.), THOMASSIN (J. H.), JUTEAU (T.), TOURAY (J. C.) et EHRET (G.), 1982. — Interaction eau de mer-verre basaltique à 50 °C. Formation d'un hydroxycarbonate et de produits silicatés amorphes (Al, Mg) et mal cristallisés (Al, Fe, Mg). Étude en microscopie des photo-électrons (E.S.C.A.) *C.R. Ac. Sci.*, Paris, 294 : 989-994.
- 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. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 47 : 377-387.
- DEVRIES (R. C.) et ROY (R.), 1958. — The influence of ionic substitution on the stability of micas and chlorites. *Econ. Geol.*, 53 : 958-965.
- EVANS (B. W.), 1977. — Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5 : 397-447.
- FAWCETT (J. J.) et YODER (H. S.), 1966. — Phase relationships of chlorites in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Am. Min.*, 51 : 353-380.
- FRONDEL (C.), 1941. — Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups. *Am. Min.*, 26 : 295-315.
- FROST (B. R.), 1975. — Contact metamorphism of serpentinite. Chloritic blackwall and rodingite at Paddy-Go-Easy Pass. Central Cascades, Washington. *J. Petrol.*, 16 : 272-313.
- GASTUCHE (M. C.), BROWN (G.) et MORTLAND (M. M.), 1967. — Mixed magnesium-aluminium hydroxydes. I. Preparation and characterization of compounds formed in diatized systems. *Clay Min.*, 7 : 177-192.
- GOLDING (H. G.) et BAYLISS (P.), 1968. — Altered chromes ores from the Coolac serpentinite belt, New South Wales, Australia. *Am. Min.*, 53 : 162-183.
- GROVES (D. I.) et KEAYS (R. R.), 1979. — Mobilisation of ore-forming elements during alteration of dunite, Mount Keith-Betheno, Western Australia. *Can. Min.*, 17 : 373-389.
- HEDLUND (D. C.), DE COUTO MOREIRA (J. F.), PINTO (A. C. F.), DA SILVA (J. C. C.) et SOUZA (G. V. V.), 1974. — Stratiform chromitite at Campo Formoso, Bahia, Brazil. *J. Research U.S. Geol. Survey*, 2, n° 5 : 551-562.
- HELKE (A.), 1961. — Die metallogenie der türkischen Chromerzlagertstätten, insbesondere der osttürkischen Chromitprovinz. *Fortschr. Min.*, 39 : 134-137.
- JAMBOR (J. L.) et BOYLE (R. W.), 1964. — A nickel hydroxide mineral from Rock Creek, British Columbia. *Can. Min.*, 8 : 116-119.
- JOHANNES (W.), 1969. — An experimental investigation of the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. *Am. J. Sci.*, 267 : 1083-1104.
- JONES (J. B.) et SEGNIET (E. R.), 1971. — The nature of opale. I. Nomenclature and constituent phases. *J. Geol. Soc. Aust.*, 18 : 57-68.
- KRAUSE (H.), 1958. — Erzmikroskopische untersuchungen an türkischen chromiten. *Neues Jb. Min. Abh.* 90 : 305-366.
- LAPHAM (D. M.), 1958. — Structural and chemical variation in chromium chlorite. *Am. Min.*, 43 : 921-956.
- MAC CORMICK (G. R.), 1975. — A chemical study of kämmererite, Day Book Body, Yancey County, North Carolina. *Am. Min.*, 60 : 924-927.
- MESTRINHO (S. S. P.) et NOVIKOFF (A.), 1979-1980. — Comparaison géochimique des chromites d'Andorinha et de Campo Formoso. État de Bahia (Brésil). *Cah. ORSTOM, sér. Géol.*, vol. XI, n° 1 : 75-94.
- MOODY (J. B.), 1976. — Serpentinization : a review. *Lithos*, 9 : 125-138.
- MUMPTON (F. A.), JAFFE (H. W.) et THOMPSON (C. S.), 1965. — Coalingite, a new mineral from the New Idria serpentinite, Fresno and San Benito Counties, California. *Am. Min.*, 50 : 1893-1913.
- NOACK (Y.) et NAHON (D.), 1982. — Sur une association serpentine-carbonate (lizardite-pyroaurite) dans l'altération hypogène de l'olivine des massifs ultrabasiques de Sipilou et Moyango (Ouest de la Côte d'Ivoire). *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 295, sér. II : 1129-1134.
- NOVIKOFF (A.), BOUKILI (H.), BARBOSA (R. M.), SOUBIES (F.) et SANTOS (A. M.), 1983. — Aspectos mineralógicos e geoquímicos na alteração de rochas ultramáficas na parte Centro-Leste do Estado da Bahia (Campo Formoso-Andorinha). *Relatorio CNPq, UFBA, processo N° 40.2561/81*, 45 p.

- PHILLIPS (W. R.), 1962. — A differential thermal study of the chlorites. *Mineral. Mag.*, 33 : 404-414.
- PHILLIPS (T. L.), LOVELESS (J. K.) et BAILEY (S. W.), 1980. — Cr³⁺ coordination in chlorites : a structural study of ten chromian chlorites. *Am. Min.*, 65 : 112-122.
- PIRET (P.) et DELIENS (M.), 1980. — La comblainite (Ni_x²⁺, CO_{1-x}³⁺) (OH₂) (CO₂)_{(1-x)/2} yH₂O, nouveau minéral du groupe de la pyroaurite. *Bull. Minéral.*, 103 : 113-117.
- REMSAITE (J.), 1972. — Genesis of chlorite, vermiculite, serpentine, talc and secondary oxides in ultrabasic rocks. *Proc. Int. Clay Conf.* Madrid : 291-302.
- ROST (F.), 1961. — Chlorit und Granat in ultrabasischen Gesteinen. *Fortschr. Mineral.*, 39 : 112-126.
- ROST (F.), 1963. — Ultrabasite der Kruste und ihr Mineralbestand. *Neues Jb. Min., Monatsh.* : 263-272.
- SANFORD (R. F.), 1981. — Mineralogical and chemical effects of hydration reactions and applications to serpentinization. *Am. Min.*, 66 : 290-297.
- SANFORD (R. F.), 1982. — Growth of ultramafic reaction zones in greenschist to amphibolite facies metamorphism. *Am. J. Sci.*, 282 : 543-616.
- SCHMITZ (W.), SINGER (A.), BÄCKER (H.) et STOFFERS (P.), 1982. — Hydrothermal serpentine in a Hess deep sediment core. *Mar. Geol.*, 46 : 17-26.
- SPRINGER (R. K.), 1974. — Contact metamorphosed ultramafic rocks in the Western Sierra Nevada Foothills, California. *J. Petrol.*, 15 : 160-195.
- TOURNARIE (M.), 1969. — Programme d'affinement statistique, version K par régression non linéaire. *J. Phys.*, 10 : 737.
- TRÖGER (W. E.), 1967. — Optische bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2, 822 p.
- TURNOCK (A. C.), 1960. — The stability of iron chlorites. *Yb. Carnegie Inst. Wash.*, 59 : 98-103.
- ULRYCH (J.), 1966. — Stichtit z hadcového tělesa od slatinky u Letovic. *Časopis Pr. Min. Geol.*, t. II, č 3 : 311-316.