

Donbassite et tosudite lithinifères à Échassières

T. Merceron*, A. Inoue**, A. Bouchet*, A. Meunier*

Mots-clés: Groupe chlorite (Donbassite), Groupe argile minéral, Tosudite, Lithium, Altération hydrothermale, Granite (Granite Beauvoir) Donnée microsonde électronique Allier, Échassières.

Résumé

De la donbassite et de la tosudite lithinifères ont été identifiées dans des veines des zones d'altération hydrothermale du granite de Beauvoir au nord du Massif central. Ces deux minéraux sont caractérisés par leurs fortes teneurs en lithium et leur basses teneurs en fer et magnésium; leurs formules structurales sont:

— pour la donbassite: $(\text{Si}_{3.81} \text{Al}_{0.19})_{\text{S}} = 4.00 \text{O}_{10} (\text{Al}_{3.81} \text{Li}_{0.52} \text{Fe}_{0.01}^{2+} \text{Ca}_{0.02} \text{Mg}_{0.01} \text{Mn}_{0.01})_{\text{S}} = 4.38 (\text{OH})_8 (\text{Na}_{0.07} \text{K}_{0.04})_{\text{S}} = 0.11$

— pour la tosudite: $(\text{Si}_{3.50} \text{Al}_{0.50})_{\text{S}} = 4.00 \text{O}_{10} (\text{Al}_{2.95} \text{Li}_{0.22} \text{Fe}_{0.01}^{3+} \text{Ti}_{0.01})_{\text{S}} = 3.19 (\text{OH})_5 (\text{Ca}_{0.01} \text{Na}_{0.15} \text{K}_{0.18})_{\text{S}} = 0.34$

Ces analyses chimiques indiquent que la donbassite d'Échassières a une composition intermédiaire dans la solution solide donbassite-cookeite et que l'interstratifié régulier tosudite est composé de donbassite lithinifère et de smectite de type beidellite. Ces deux minéraux lithinifères ont un comportement thermique très différent de celui classiquement décrit pour les chlorites dioctaédriques et les tosudites de la littérature.

Les études pétrographiques de plusieurs échantillons d'Échassières montrent que ces deux minéraux se sont formés lors d'un épisode d'altération hydrothermale intermédiaire entre un stade hydrothermal précoce à muscovite $2M_1$ ($> 350^\circ\text{C}$) et un stade tardif à interstratifié désordonné illite-smectite et kaolinite ($< 100^\circ\text{C}$). Cependant, la tosudite apparaît dans la partie haute du granite, alors que la donbassite est plutôt rencontrée dans le bas du sondage, suggérant que la cristallisation de la tosudite s'est faite à des températures plus basses.

Abstract

Lithium-bearing donbassite and tosudite from Echassières

Lithium-bearing donbassite and tosudite were found in veins in hydrothermally altered granite (Beauvoir granite) in the northern part of the Massif central, France. The two minerals are characterized by their high Li contents and low Mg and Fe contents; their structural formulae are:

for donbassite: $(\text{Si}_{3.81} \text{Al}_{0.19})_{\text{S}} = 4.00 \text{O}_{10} (\text{Al}_{3.81} \text{Li}_{0.52} \text{Fe}_{0.01}^{2+} \text{Ca}_{0.02} \text{Mg}_{0.01} \text{Mn}_{0.01})_{\text{S}} = 4.38 (\text{OH})_8 (\text{Na}_{0.07} \text{K}_{0.04})_{\text{S}} = 0.11$

for tosudite: $(\text{Si}_{3.50} \text{Al}_{0.50})_{\text{S}} = 4.00 \text{O}_{10} (\text{Al}_{2.95} \text{Li}_{0.22} \text{Fe}_{0.01}^{3+} \text{Ti}_{0.01})_{\text{S}} = 3.19 (\text{OH})_5 (\text{Ca}_{0.01} \text{Na}_{0.15} \text{K}_{0.18})_{\text{S}} = 0.34$

These chemical compositions indicate that the donbassite is an intermediate member of the donbassite-cookeite solid solution series and that the tosudite consists of interstratified Li-donbassite and beidellite. Both Li-bearing minerals showed thermal behavior distinct from those previously reported for dioctahedral chlorite and tosudite.

Petrographic investigation of drill cores from the Échassières area indicates that the two minerals were formed in an intermediate stage of hydrothermal alteration following an early stage characterized by formation of muscovite ($2M_1$) at $T^0 > 350^\circ\text{C}$ and before the latest stage characterized by deposition of kaolinite and randomly interstratified illite/smectite at $T^0 < 100^\circ\text{C}$. Moreover, tosudite occurs in the upper part of the granite, whereas donbassite is restricted to the lower part, suggesting the formation of tosudite at lower temperatures.

* Université de Poitiers - Laboratoire de Pétrologie des Altérations Hydrothermales, U.A. 721 au CNRS, 40 Avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex

** Adresse permanente: Geological Institute, College of Arts & Sciences Chiba University, Chiba 260, Japan.

Adresse actuelle: Université de Poitiers - Laboratoire de Pétrologie des Altérations Hydrothermales, U.A. 721 au CNRS, 40 avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex

Introduction

L'occurrence de chlorite alumineuse et des minéraux interstratifiés dioctaédriques chlorite-smectite a été signalée dans de nombreux environnements géologiques : sédimentaires (Schultz, 1963; Müller, 1967), pegmatitiques (Foord *et al.*, 1986; Figueiredo Gomes, 1967) et hydrothermaux (Hayashi et Oinuma, 1964; Henmi et Yamamoto, 1965; Sudo et Sato, 1966; Fujii *et al.*, 1971; Fransolet et Bourguignon, 1978). Selon le rapport récent de l'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (A.I.P.E.A.) (Bailey, 1980), les chlorites alumineuses ayant deux feuillets dioctaédriques sont appelées donbassite, tandis que celles ayant une couche 2:1 dioctaédrique et une couche « brucitique » trioctaédrique sont appelées sudoïte (Mg dominant) et cookéite (Li dominant). Ces trois chlorites existent également dans un interstratifié régulier chlorite/smectite appelé tosudite (Bailey *et al.*, 1982).

Dans la coupole granitique d'Échassières, une chlorite alumineuse cristallise en veines dans des zones intensément altérées du granite de Beauvoir. Ce minéral est caractérisé par une forte teneur en Li_2O et montre une répartition, en profondeur, différente de la tosudite. Les chlorites et les tosudites lithinifères ont été décrites par de nombreux auteurs (Sudo *et al.*, 1954; Shimoda, 1969; Nishiyama *et al.*, 1975; Ichikawa et Shimoda, 1976; Creach *et al.*, 1986; Foord *et al.*, 1986). Cependant, de nombreux problèmes restent posés, concernant plus particulièrement les propriétés cristallographiques ainsi que les conditions physico-chimiques de formation de ces minéraux.

Dans cette étude, les types d'occurrence de la donbassite et de la tosudite dans le granite de Beauvoir ont été décrits. Les propriétés minéralogiques de ces deux minéraux ont été caractérisées par diffraction de rayons X, par analyse à la microsonde électronique et par spectrométrie infra-rouge (IR). Le but de ce travail est de clarifier les différences de conditions physico-chimiques de formation entre la donbassite et la tosudite.

Situation géologique

La coupole granitique d'Échassières est située au nord du Massif central. Au sein de cet apex, s'individualise le granite de Beauvoir d'âge carbonifère. Dans ce secteur, le sondage carotté G.P.F. ECHA N°1 a recoupé sur 900 mètres de profondeur la succession géologique suivante du haut vers le bas :

- les micaschistes du toit avec leur stockwerk à ferbélite (100 m d'épaisseur),
- le granite à albite-lépidolite (granite de Beauvoir) avec des minéralisations disséminées à Sn, W, Li, Nb, Ta et Be dans la masse (de 100 m à 789 m de profondeur),
- des micaschistes identiques à ceux du toit (de 789 m à 900 m) intercalés avec des petits panneaux de granite de Beauvoir.

Le granite sain de Beauvoir est hololeucocrate et a la composition modale moyenne suivante : quartz, 15-25 % ; albite ($\text{An}_{0.3}$), 40-70 % ; feldspath potassique, 5-15 % ; lépidolite, 10-25 % et topaze, 1-5 %. Le pourcentage de lépidolite décroît en profondeur et des micas proches en composition de la zinnwaldite cristallisent à partir de 400 mètres de profondeur (Cuney *et al.*, 1986).

Les micaschistes pélitiques du toit qui ont été affectés par un métamorphisme de contact du granite de Beauvoir et des autres intrusions granitiques sont caractérisés par une paragenèse minérale du type : biotite + muscovite + grenat + staurotide.

Partie expérimentale

Quatorze échantillons ont été sélectionnés à partir des prélèvements de carottes de sondage GPF ECHA N°1. Les minéraux argileux ont été repérés sous microscope optique. Des analyses de diffraction de rayons X sur poudres et lames orientées, avec un diffractomètre PHILIPS PW 1730 (40 kV, 40 mA, tube au $\text{CoK}\alpha$), ont été réalisées sur chacun des échantillons. L'emploi d'un détecteur à localisation linéaire a permis la diffraction sur microquantité de matière et directement sur lame mince de certains échantillons (Rassineux *et al.*, 1987). Les lames orientées ont subi quatre types de traitement : séchage à l'air (N), saturation à l'éthylène-glycol (EG), et chauffage à 350 et 550°C pendant 2 heures. Les données diffractométriques de la donbassite et de la tosudite ont été comparées avec celles calculées avec le programme NEWMOD (IBM PC-AT Version 1.0) de Reynolds (1985).

Les spectres infrarouges par transmission (IR) ont été enregistrés avec des disques de KBr (0,5 mg d'échantillon dans 300 mg de KBr) avec un spectrophotomètre Beckmann IR 4240 dans les fréquences comprises entre 4000⁻ et 300 cm⁻¹.

PROF. (mètres)	Donbassite	Tosudite	I/S	Pyrophyll.	Illite	Kaolinite
306.65		*	*	*	tr	*
309.70	*				tr	
366.40		*	*		tr	tr
408.10	*		*		*	*
456.65		*			tr	
479.60	*		*		tr	tr
479.65	*				tr	
479.70	*		*		*	*
479.80	*		*		*	*
487.80	*		*		tr	
706.85	*				*	
706.90	*				*	
707.40	*				*	
708.10	*				*	

Tabl 1. — Assemblages des minéraux argileux des échantillons du sondage ECHA N°1 obtenus par diffraction de rayons X.

I/S = Interstratifié désordonné illite-smectite (R=O).

Pyrophyll. = Pyrophyllite.

tr. = Minéral à l'état de trace dans la roche.

Clay mineral assemblages of the G.P.F. ECHA N°1 drill cores determined by X-ray powder diffraction examination of rocks.

I/S = Random illite/smectite mixed-layer (R=O).

Pyrophyll. = Pyrophyllite.

tr. = trace amount of mineral.

Les analyses chimiques à la microsonde électronique ont été obtenues avec une microsonde CAMECA MS 46 équipée d'un analyseur à dispersion d'énergie ORTEC (conditions d'analyse: tension d'accélération 15 kV; courant image 1.5 nA; diamètre du spot 5 μ m; temps de comptage 120 secondes). Le lithium a été dosé séparément par émission de flamme avec un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 2380 (précision de l'analyse: 0.02 %).

Résultats

Occurrence

Trois stades différents d'altération hydrothermale ont été identifiés dans ce granite (Dudoignon et Meunier, 1984).

1. — Après le stade magmatique, l'ensemble de la masse granitique a été affecté par une altération hydrothermale diffuse et filonienne qui est caractérisée par de petits cristaux de muscovite (2M₁). Ces muscovites remplacent localement tous les minéraux primaires du granite.
2. — Des veines à donbassite et tosudite recoupent les veines précoces à muscovite.
3. — Le dernier épisode hydrothermal qui a affecté l'ensemble de la masse granitique est caractérisé par la paragenèse minérale suivante: illite (1M) +/- interstratifié désordonné illite-smectite (> 60% de smectite) +/- kaolinite.

Le tableau 1 montre la distribution en profondeur de ces minéraux argileux, dans le sondage ECHA N°1. La donbassite cristallise en veines dans des zones très altérées, localisées surtout dans la partie basse du sondage. En se référant aux observations pétrographiques, la donbassite apparaît non seulement en petites veines (1 mm d'épaisseur) mais également en remplacement des minéraux primaires le long des fractures. De plus, la donbassite est localement remplacée par les interstratifiés désordonnés illite-smectite, l'illite ou la kaolinite formés lors du dernier épisode hydrothermal (par exemple, dans les échantillons 408,10 et 479,80 m du tabl. 1).

La tosudite apparaît également en veines (tabl 1). Dans l'échantillon 306,65 m, la tosudite coexiste avec la pyrophyllite dans une veine. Ce minéral, tout comme la donbassite, remplace les minéraux primaires du granite et est localement altéré en illite-smectite, illite ou kaolinite. Bien que les veines de tosudite et de donbassite se chevauchent dans la zone de transition (309,70 à 456,65 m), aucun recoupement entre les veines à tosudite et celles à donbassite n'a été reconnu lors de ces observations microscopiques.

Minéralogie de la donbassite

Diffraction de rayons X

La figure 1 montre les spectres de diffraction de la chlorite de l'échantillon 708,10 m. Bien que cet échantillon contienne de l'illite, une série de réflexions de rayons X caractéristique d'une chlorite a été reconnue à 14,06; 7,14; 4,73; 3,50 et 2,84 Å. Les valeurs des réflexions basales sont

plus faibles et plus diffuses que celles rencontrées habituellement pour des chlorites di/dioctaédriques. Les valeurs d_{001} ne varient pas après saturation à l'éthylène-glycol (EG). Après chauffage à 350 °C, la valeur de la réflexion 001 décroît légèrement et la raie 002 disparaît; après chauffage à 550 °C, toutes les réflexions de la chlorite disparaissent alors que les réflexions de l'illite sont intactes. Ce comportement après chauffage est différent de celui observé avec la sudoite pour laquelle l'intensité de la raie 001 augmente au chauffage (Müller, 1967). La réflexion (060) à 1,49 Å, comprenant celle de la chlorite et de l'illite, indique le caractère dioctaédrique de la chlorite.

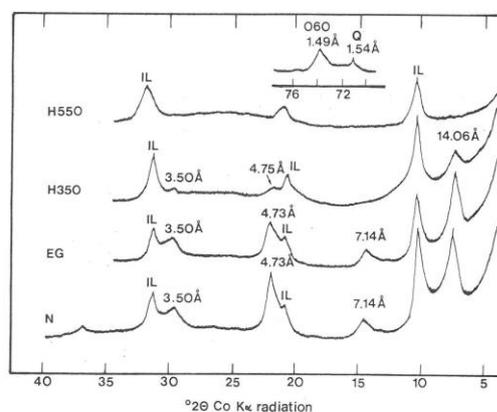


Fig. 1. - Spectres de diffraction de rayons X de la donbassite d'Echassières. N = séché à l'air ou naturel; EG = saturé à l'éthylène glycol; H 350 = chauffé à 350 °C; H 550 = chauffé à 550 °C; en haut diagramme poudre (radiation au Co K α pour 2θ : 72-76). IL = illite. X-ray powder diffraction patterns of Echassières donbassite. N = Natural; EG = Ethylene glycol saturated; H 350 = heated to 350 °C; H 550 = heated to 550 °C; P = powder (Co K α radiation). IL = illite.

Absorption infrarouge

Le spectre infrarouge de la chlorite est donné à la figure 2. Il peut être comparé avec les données infrarouges d'une sudoite (Hayashi et Oinuma, 1965, 1967) et d'une donbassite lithinifère (Van Oosterwyck-Gastuche et Deliens, 1968) (cf. tabl. 2). Dans la région 4000-3000 cm^{-1} (fig. 2) où sont rencontrées les bandes des liaisons hydroxyles (OH), la chlorite d'Echassières montre des bandes d'absorption différentes de celles des chlorites trioctaédriques et sont typiques de chlorites dioctaédriques (Hayashi et Oinuma, 1967). Les bandes à 3645 et 3660 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations des liaisons Al-OH sont très voisines de celles de la donbassite lithinifère (tabl.2). La bande voisine de 550 cm^{-1} dénote l'existence d'Al octaédrique dans la chlorite (Hayashi et Oinuma, 1965). Comme le montre le tableau 2, la chlorite d'Echassières a une bande à 535 cm^{-1} qui est nettement moins intense que celle de la sudoite (555 cm^{-1}). Cette dernière est par contre à rapprocher de celle de la donbassite lithinifère (538 cm^{-1}). Ces données infrarouges suggèrent que la chlorite est du type donbassite.

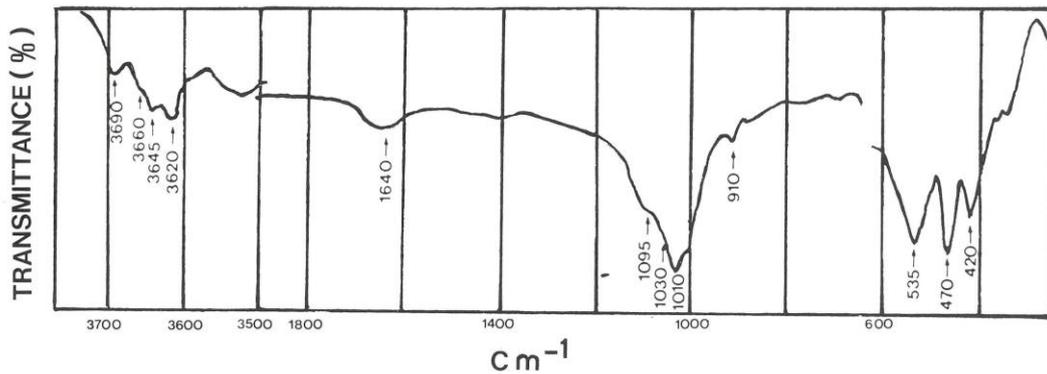


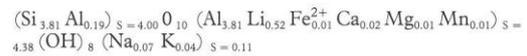
Fig. 2. - Spectre d'absorption infra-rouge de la donbassite d'Echassières.
Infrared absorption spectrum of the Echassières donbassite.

Donbassite Echassières	Li-Donbassite	Sudoite
(1)	(2)	(3)
	420	
	454	
470	480	475
535	538	528
	560	555
		692
		825
910	915	
1010		1004
1030	1028	
1095	1164	
		3340
1640		
	3540	3520
3620	3620	3620
3645	3635	
3660	3652	
3690	3700	

Tab 2. - Comparaison des valeurs de spectroscopie infra-rouge de chlorite alumineuse: (1) donbassite d'Echassières, (2) donbassite lithinifère (Van Oosterwyck-Gastuche et Deliens, 1968) et (3) sudoite de Kamikita (Hayashi et Oinuma, 1965, 1967).
Comparison of infrared spectroscopic for Al-chlorites: Echassières donbassite (1), Li-donbassite (2) (Van Oosterwyck-Gastuche and Deliens, 1968), and sudoite (2) from Kamikita (Hayashi and Oinuma, 1965, 1967).

Analyse chimique

L'analyse chimique donnée dans le tabl. 3 représente une valeur moyenne obtenue à partir de plusieurs échantillons du tabl. 1. La formule structurale a été calculée sur la base $O_{10}(OH)_8$ et est:



Comparée aux compositions chimiques des chlorites alumineuses précédemment reportées (tabl. 3), la chlorite d'Echassières peut être appelée donbassite. Cependant, la

Oxide	Poids oxydes %				Cations pour 14 O (anhydre)			
	ECH	ET ⁴	IT	NOV	ECH	IT	NOV	
SiO ₂	47.36 (1.85)	43.43	35.36		Si	3.81	3.79	3.12
Al ₂ O ₃	42.09 (2.30)	39.21	47.35		Al(IV)	0.19	0.21	0.88
FeO ¹	0.21 (0.10)	0.15	0.54		Al(VI)	3.81	3.83	4.04
MgO	0.06 (0.05)	0.13	0.67		Fe ²⁺	0.01	0.01	0.03
TiO ₂	0.11 (0.06)	-	0.14		Mg	0.01	0.02	0.08
MnO	0.07 (0.07)	-	-		Ti	0.01	-	0.01
CaO	0.27 (0.16)	0.47	0.45		Mn	0.01	-	-
Na ₂ O	0.43 (0.16)	1.41	1.15		Ca	0.02	0.04	0.04
K ₂ O	0.39 (0.39)	0.49	0.25		Na	0.07	0.24	0.03
Li ₂ O ²	1.60	-	1.43	0.76	K	0.04	0.05	0.03
Total ³	92.59 (1.15)	86.72	85.67		Li	0.52	0.50	0.27

Tabl. 3. - Analyses chimiques de la donbassite d'Echassières et des autres donbassites lithinifères: d'Itaya (IT) (Henmi et al., 1965) et de Novaya Zemlya (NOV) (Loskutov, 1959).

1. - Le fer est déterminé en FeO
2. - La valeur de Li₂O a été déterminée par spectrométrie de flamme et a été ajoutée aux analyses obtenues à la microsonde électronique.
3. - Le total n'inclut pas l'eau.
4. - ET = écart type.

Chemical analyses of Echassières donbassite and two others occurrences of Li-donbassite from Itaya (IT) (Henmi et al., 1965), and from Novaya Zemlya (NOV) (Loskutov, 1959).

1. - Fe total determined as FeO
2. - Li₂O was determined by flame spectroscopy and added to electron microprobe analyses.
3. - Total does not include water
4. - ET = standard deviation

donbassite d'Échassières est caractérisée par son taux très élevé en lithium dans les feuillets octaédriques. En effet, le lithium occupe les feuillets octaédriques comme l'ont démontré Aleksandrova *et al.*, (1972). La donbassite d'Échassières montre également de très faibles substitutions tétraédriques Al-Si si on la compare aux autres chlorites (tabl. 3).

Minéralogie de la tosudite

Diffraction de rayons X

La figure 3 montre les spectres de diffraction de rayons X (naturel et glycolé) de l'échantillon 306,65 m. Cet échantillon contient un minéral interstratifié avec une surstructure à 28,65 Å ainsi que de l'illite, de la pyrophyllite et un interstratifié désordonné illite-smectite très riche en smectite.

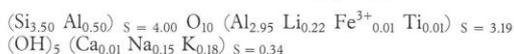
La réflexion à 28,65 Å se déplace à 31 Å après saturation à l'éthylène glycol (EG) et disparaît après chauffage à 550 °C. La valeur de la raie (060) de ce minéral est 1,50 Å, indiquant une structure dioctaédrique. Dès lors, ce minéral peut être identifié comme une tosudite, composée d'une interstratifica-

tion régulière de chlorite dioctaédrique et de smectite dioctaédrique. Tout ceci est confirmé par la comparaison avec les spectres théoriques de diffraction de rayons X obtenus grâce au programme de Reynolds (NEWMOD) (*cf.* fig. 3).

En étudiant le comportement thermique de la tosudite, Ichikawa et Shimoda (1976) ont remarqué que la série régulière des réflexions basales de la tosudite demeure intacte même après chauffage à 550 °C. Cependant, les réflexions de la tosudite d'Échassières disparaissent et seul un dôme à 9,60 Å subsiste à cette température. Ce comportement est similaire de celui de la tosudite lithinifère de Montebbras (Creach *et al.*, 1986).

Analyse chimique

L'analyse chimique donnée dans le tabl. 4 représente la moyenne de dix analyses. La formule structurale de la tosudite a été calculée sur la base de $O_{10}(OH)_5$:



Si on la compare aux données déjà publiées, la composition chimique de la tosudite d'Échassières indique qu'elle contient plus de Si, de Na et de K et moins de Al, de Fe et de Mg que les autres tosudites (tabl. 4). Ce minéral est caracté-

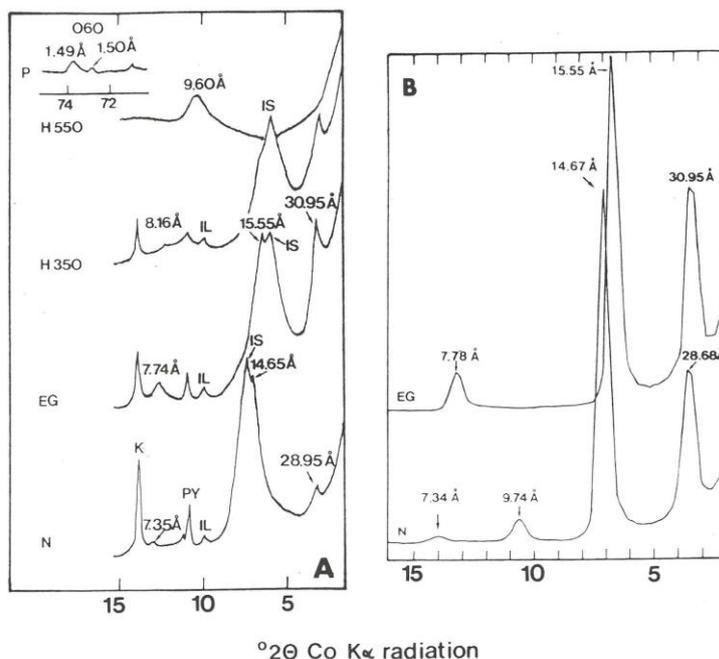


Fig. 3. - A) Spectres de diffraction de rayons X de la tosudite d'Échassières.

N = Naturel; EG = saturé à l'éthylène glycol;
H 350 = chauffé à 350°C; H 550 = chauffé à 550°C;
P = poudre. Radiation au Co K α .
IS = interstratifié désordonné illite-smectite (R=O);
IL = illite; PY = pyrophyllite; K = kaolinite; Q = quartz.

B) Spectres de diffraction de rayons X
calculés à l'aide du programme de Reynolds
(interstratifié régulier de donbassite et de smectite dioctaédrique).

N = naturel; EG = saturé à l'éthylène glycol
(radiation au Co K α).

A) X-ray powder diffraction patterns of Echassières tosudite.

N = Natural; EG = ethylene glycol saturated;
H 350 = heated to 350°C; H 550 = heated to 550°C; P = powder.
(Co K α radiation). IS = random illite-smectite mixed-layer
(R = O); IL = illite; PY = Pyrophyllite; K = kaolinite; Q = quartz.

B) Calculated diffraction patterns of tosudite using
the NEWMOD program of Reynolds
(regular interstratification of donbassite and dioctahedral smectite).

N = natural; EG = ethylene glycol saturation (Co K α radiation).

Poids en Oxyde %						Cations pour 12.5 O (anhydre)					
Oxydes	ECH	MONT	TOOH	HUY	S. DIEG	ECH	MONT	TOOH	HUY	S. DIEG	
SiO ₂	45.59	43.43	41.60	39.74	44.70	Si	3.50	3.50	3.40	3.26	3.43
Al ₂ O ₃	38.06	35.35	36.40	35.87	37.80	Al ^{IV}	0.50	0.50	0.60	0.74	0.57
Fe ₂ O ₃	0.21	0.35	1.82	0.98	0.14	Al ^{VI}	2.95	2.85	2.91	2.72	2.85
FeO	-	-	-	2.77	-	Fe ³⁺	0.01	0.02	0.11	0.06	0.01
MnO	-	0.27	-	-	0.06	Fe ²⁺	-	-	-	0.19	-
MgO	-	0.17	0.29	3.08	0.84	Mg	-	0.02	0.04	0.25	0.09
TiO ₂	0.12	0.07	-	0.01	0.01	Li	0.22	0.52	0.34	0.17	0.52
Li ₂ O	0.72	1.60	1.04	0.51	1.70	Ti	0.01	-	-	-	-
CaO	0.16	0.27	0.38	0.06	1.00	Oct	3.19	3.41	3.40	3.39	3.47
K ₂ O	1.87	1.90	0.38	0.62	0.98	Mg	-	-	-	0.12	-
Na ₂ O	1.02	0.28	0.14	0.12	0.15	Ca	0.01	0.02	0.03	-	0.08
Total	87.75	83.69	82.05	83.76	87.38	Na	0.15	0.04	0.02	0.02	0.02
						K	0.18	0.20	0.04	0.07	0.10
						Charge	0.35	0.28	0.12	0.33	0.28

Tabl. 4. — Analyses chimiques de la tosudite d'Échassières et de quelques tosudites lithinifères décrites dans la littérature : de Montebras (MONT) par Creach *et al.*, 1986, de Tohoo (TOOH) par Nishiyama *et al.*, 1975, de Huy (HUY) par Brown *et al.*, 1974, et du Comté de San Diego (S. DIEG) par Foord *et al.*, 1986.

Chemical analyses of Echassières tosudite and some Li-bearing tosudite described in the literature: from Montebras (MONT) by Creach *et al.* 1986, from Tohoo (TOOH) by Nishiyama *et al.*, 1975, from Huy (HUY) by Brown *et al.*, 1974, and from San Diego County (S. DIEG) by Foord *et al.*, 1986.

risé par sa forte teneur en lithium, de même que pour les tosudites reportées dans le tabl. 4. Le lithium, dans la tosudite, est supposé être dans les couches octaédriques de la chlorite comme l'ont précisé Nishiyama *et al.*, (1975). La composition chimique de la tosudite d'Échassières est cohérente avec celle d'un interstratifié régulier chlorite dioctaédrique lithinifère-smectite (beidellite). La chlorite dioctaédrique lithinifère apparaît très similaire à la donbassite lithinifère précédemment décrite.

Discussion et conclusion

Les compositions chimiques de la donbassite et de la tosudite d'Échassières ont été reportées en fonction de leur teneur en Li₂O sur la fig. 4. La composition chimique de la donbassite d'Échassières apparaît très proche du sous-groupe des chlorites di/dioctaédriques (Bailey, 1975), cependant sa teneur en Li₂O (environ 1,60 % pds.) indique que sa composition est intermédiaire entre le pôle donbassite idéale et le pôle cookéite. La tosudite d'Échassières contient également de fortes teneurs en Li₂O (0,7 % pds.) avec très peu de Fe₂O₃ et de MgO.

Sudo (1978) a indiqué en examinant les compositions chimiques des tosudites lithinifères que la composition chimique de la chlorite présente dans ce minéral était probablement comprise dans une solution solide continue entre la donbassite et la cookéite. Sur la fig. 4 des sudoites ont également été reportées. Ces chlorites contiennent généralement du Mg et du Fe dans la couche octaédrique. On peut concevoir des formules structurales de chlorite dioctaédrique ayant des teneurs variables en lithium au sein de la solution solide

donbassite-cookéite-sudoite. Cependant, la proportion de sudoite est limitée dans la solution solide et le minéral résultant serait caractérisé par une augmentation en cations bivalents R²⁺ proportionnelle à l'augmentation de lithium dans son réseau cristallin. Ce minéral se distinguerait alors des autres dans la solution solide donbassite idéale-cookéite par sa forte teneur en R²⁺ (fer et magnésium). Par conséquent, les chlorites dioctaédriques lithinifères reportées, dans la partie forte teneur en R²⁺ de la fig. 4, peuvent être identifiées comme des sudoites lithinifères. Par contre, les chlorites dioctaédriques d'Échassières et d'Itaya (notée 7 dans la fig. 4) peuvent être considérées comme des minéraux intermédiaires dans la solution solide donbassite idéale-cookéite à cause de leur faible teneur en R²⁺. La composition chimique de la donbassite lithinifère d'Échassières confirme l'hypothèse d'une solution solide continue. Comme nous le mentionnons précédemment, la tosudite d'Échassières est composée d'une donbassite lithinifère et d'une beidellite, ce qui est confirmé

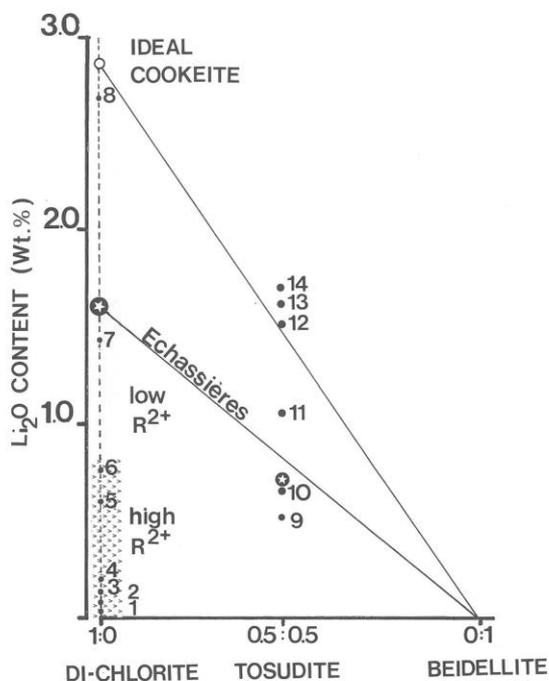


Fig. 4. — Diagramme montrant la corrélation entre la teneur en Li₂O % et le pourcentage de feuillet chlorite dans les chlorites dioctaédriques, des tosudites et des smectites (beidellite).

Les étoiles représentent la composition chimique moyenne de la donbassite et de la tosudite lithinifères d'Échassières.

Chlorites dioctaédriques ;

1) Otter: Fransolet et Bourguignon, (1978) — 2) Regne: Fransolet et Bourguignon, (1978) — 3) Zhuravaka: Lazarenko, (1940) — 4 et 5) Namivu: Figueiredo Gomes, (1967) — 6) Novaya Zemlya: Loskutov, (1959) — 7) Itaya: Henmi *et al.*, (1965) — 8) Vanoise: Goffe, (1977).

Tosudites lithinifères :

9) Huy: Bown *et al.*, (1974) — 10) Chassole: Turpault *et al.*, (1986) — 11) Tohoo: Nishiyama *et al.*, (1975) — 12 et 14) Mine de Katrina: Foord *et al.*, (1986) — 13) Montebras: Creach *et al.*, (1986).

Diagramm showing the relationship between the Li₂O content and the chlorite layer percent in dioctahedral chlorite, tosudite, and smectite (beidellite). The stars represent the average chemical composition of Li-donbassite and Li-tosudite from Echassières.

par la fig. 4. Des tosudites ayant une basse teneur en R^{2+} (low R^{2+}) ont été décrites à Montebras (Creach et al., 1986), à Katrina (Foord et al., 1986) ainsi qu'à Tohoo (Nishiyama et al., 1975). Des droites partant du pôle beidellite et reliant les différentes compositions de tosudite (9 à 14) permettent de définir la composition de la chlorite dans la solution solide continue. L'hypothèse d'une solution solide continue est alors plausible.

Les rares données sur les donbassites et les tosudites lithinifères ne permettent pas de connaître les conditions physico-chimiques de formation de ces minéraux. Récemment Foord et al. (1986), dans les pegmatites de San Diego, ont précisé des températures de cristallisation pour la cookéite et la tosudite lithinifère. La formation de cookéite se situerait dans la gamme de température comprise entre 350°–400°C, alors que la tosudite lithinifère cristalliserait à 300°–350°C. Lors de synthèses, Fransolet et Schreyer (1984) ont conclu que le domaine de stabilité possible en température pour la sudoite était compris entre 150° et 350°C, à 1 kbar. Matsuda et Henmi, (1973), ont montré la transformation d'un interstratifié désordonné illite-smectite en tosudite, à 360°C avec de l'eau distillée et à 1 kbar. Fujii et al., (1971) ont observé, à température décroissante, l'altération de pyrophyllite en sérécite puis en chlorite alumineuse, dans les milieux acides. Maksimovic et Brindley (1980) ont démontré que la cristallisation de tosudite nécessitait de fortes teneurs en Si et Al dans des solutions à pH acide. Ces données indiquent que la cristallisation de donbassite et de tosudite se fait à relativement haute température, dans des milieux acides (pH de l'ordre de 3–4). A Échassières, ces conditions ont été obtenues lors d'un épisode hydrothermal compris entre un épisode hydrothermal précoce à muscovite (> 350°C) et un épisode hydrothermal tardif à interstratifié désordonné illite-smectite (< 100°C). Ceci amène à penser que la donbassite et la tosudite ont cristallisé dans une gamme de température légèrement inférieure à celle donnée par Foord et al., (1986), à savoir entre 250° et 350°C. La répartition verticale de la donbassite et de la tosudite, dans le forage ECHA N° 1, suggère que la tosudite s'est formée à des températures légèrement inférieures à celles de la donbassite. A Échassières, le sondage profond a permis de découvrir l'existence de ces deux minéraux lithinifères et d'étudier leur répartition avec la profondeur. La formation de donbassite et de tosudite a nécessité des fluides hydrothermaux qui, par altération plus ou moins « *in situ* » de lépidolite ou de phosphates de lithium (amblygonite-montébrasite), contenaient une forte proportion de lithium.

Remerciements

Le support financier de cette étude a été fourni par le programme Géologie Profonde de la France (G.P.F. N° 8). Les auteurs tiennent à remercier E. Foord (U.S.G.S.) ainsi que B. Velde (E.N.S.) pour leurs remarques constructives et la révision de cet article.

Références bibliographiques

ALEKSANDROVA V. A., DRITS V. A., SOKOLOVA G. V. (1972). — Structural features of dioctahedral one packet chlorite, *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, pp. 456–461 (traduction en anglais).

BAILEY S. W. (1975). — Chlorites. In *Soil Components, v. 2, Inorganic Components*. (Édité par Gieseking, J.E.), pp. 191–263. Springer-Verlag, New-York.

BAILEY S. W. (1980). — Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Comitee. *Can. Mineral.* **18**, pp. 143–150.

BAILEY S. W., BRINDLEY G. W., KODAMA H., MARTIN R. T. (1982). — Report of the Clay Minerals Society nomenclature comitee for 1980 and 1981. *Clays and Clay Minerals*, **30**, pp. 76–78.

BROWN G., BOURGUIGNON P., THOREZ J. (1974) — A lithium bearing aluminium regular mixed-montmorillonite-chlorite from Huy, Belgium. *Clay Miner.* **10**, pp. 135–144.

CREACH M., MEUNIER A., BEAUFORT D. (1986). — Tosudite crystallization in the kaolinized granitic cupola of Montebras, Creuse, France. *Clay Miner.* **21**, pp. 225–230.

CUNEY M., AUTRAN A., BURNOL L., BROUAND M., DUDOIGNON P., FEYBESSE L., GAGNY C., JACQUOT T., KOSAKEVITCH A., MARTIN P., MEUNIER A., MONIER G., TEGYEV M. (1986). — Résultats préliminaires apportés par le sondage GPF sur la coupole de granite albitique à topaze-lépidolite de Beauvoir (Massif central, France). *C.R. Acad. Sci. Fr.*, **7**, pp. 569–574.

DUDOIGNON P., MEUNIER A. (1984). — La kaolinisation de l'apex granitique d'Échassières : Un cas complexe de superposition d'altérations hydrothermales et météoriques : *Coll. Nat. Programme Géologie Profonde de la France*. Document BRGM N° 81–8, pp. 87–107.

FIGUEIREDO GOMES C.S. (1967). — Alteration of spodumene and lepidolite with formation of dioctahedral chlorite plus dioctahedral chlorite-dioctahedral montmorillonite interstratifications. *Mem. Notic. Mus. Mineral. Univ. Coimbra (Portugal)*, **64**, pp. 32–57.

FOORD E., STARKEY H., TAGGART J., (1986) - Mineralogy and paragenesis of pocket clays and associated minerals in complex granitic pegmatites, San Diego County, California. *Amer. Mineral.* **71**, pp. 428–439.

FRANSOLET A. M., BOURGUIGNON P. (1978). — Di/trioctahedral chlorite in quartz veins from the Ardenne, Belgium. *Can. Mineral.* **16**, pp. 365–373.

FRANSOLET A. M., SCHREYER W. (1984). — Sudoite, di/trioctahedral chlorite : a stable low-temperature phase in the system MgO-AL₂O₃-SiO₂-H₂O. *Contrib. Miner. Petrol.* **86**, pp. 409–417.

FUJII N., OMORI T., FUJINUKI T. (1971) — Dioctahedral chlorite presumably originated from pyrophyllite, from the Shynio mine, Nagano Prefecture, Central Japan. *Int. Mineral. Assoc. Proc. 7th Gen. Meet.*, **1**, pp. 183–190.

GOFFE B. (1977). — Présence de cookéite dans les bauxites métamorphiques du Dogger de la Vanoise (Savoie). *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **100**, pp. 254–257.

HAYASHI H., OINUMA K. (1964) - Aluminian chlorite from Kamikita mine, Japan. *Clay Sci.*, **2**, pp. 22–30.

HAYASHI H., OINUMA K. (1965). — Relationship between infrared absorption spectra in the region of 450–900 cm⁻¹ and chemical composition of chlorite. *Amer. Mineral.* **50**, pp. 476–483.

HAYASHI H., OINUMA K. (1967). — Si-O absorption band near 1000 cm⁻¹ and OH absorption bands of chlorite. *Amer. Mineral.* **52**, pp. 1206–1210.

HENMI K., YAMAMOTO T. (1965). — Dioctahedral chlorite (sudoite) from Itaya, Okayama Prefecture, Japan. *Clay Sci.*, **2**, pp. 92–101.

ICHIKAWA A., SHIMODA S. (1976). — Tosudite from the Hokuno mine, Hokuno, Gifu Prefecture, Japan. *Clays & Clay Minerals*, **24**, pp. 142–148.

LAZARENKO E. K. (1940). — Donbassites, a new group of minerals

- from the Donetz basin. *C. R. Acad. Sci. URSS*, **28**, pp. 509–521 (en russe).
- LOSKUTOV A. V. (1959) - Donbassite from Novaya Zemlya. *Miner. Postmagmat. Prots., Leningrad Univ. Sbornik.*, pp. 190–194 (en russe).
- MAKSIMOVIC Z., BRINDLEY G. W. (1980). — Hydrothermal alteration of a serpentine near Takovo, Yugoslavia, to chromium bearing illite/smectite, kaolinite, tosudite and halloysite. *Clays & Clay Minerals*, **28**, pp. 295–302.
- MATSUDA T. HENMI K (1973). — Hydrothermal behaviour of an interstratified mineral from the mine of Ebara, Hyogo Prefecture, Japan. (An example of changes from randomly interstratified clay mineral to regular one). *J. Mineral. Soc. Japan.*, **11**, pp. 87–94 (en japonais).
- MULLER G. (1967). — Sudoit (« dioktaedrischer Chlorit », « Al-Chlorit ») im Cornberger Sandstein von Cornberg Hessen. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **14**, pp. 176–189.
- NISHIYAMA T., SHIMODA S., SHIMOSAKA K., KANAOKA S. (1975). — Lithium-bearing tosudite. *Clays & Clay Minerals*, **23**, pp. 337–342.
- RASSINEUX F., BEAUFORT D., MERCERON TH., BOUCHET A., MEUNIER A. (1987). — Diffraction sur petites quantités de matière et sur lame mince pétrographique avec un détecteur à localisation linéaire. *Analisis*, **15**, pp. 333–339.
- REYNOLDS R. C. (1985). — Description of program NEWMOD for the calculation of the one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays. 24 p.
- SCHULTZ L. G. (1963) - Clay minerals in Triassic rocks of the Colorado Plateau. *U.S. Geol. Bull.*, **1147-C.**, 71 p.
- SHIMODA S. (1969) - New data for tosudite. *Clays & Clay Minerals*, **17**, pp. 170–184.
- SUDO T., TAKAHASHI H., MATSUI H. (1954). — Long spacing of 30 Å from a fire clay. *Nature*, **173**, 161 p.
- SUDO T., SATO M. (1966). — Dioctahedral chlorite. In *Proc. Int. Clay Conf.* 1, Jerusalem, Israel, 1966, L. Heller ed., Israel Universities Press, Jerusalem, pp. 33–39.
- SUDO T. (1978). — An outline of clays and clay minerals in Japan. in *Clays and Clay minerals of Japan*. T. Sudo and S. Shimoda, eds., Elsevier, Amsterdam, 325 p.
- TURPAULT M. P., BEAUFORT D., MEUNIER A. (1986) - Identification des minéraux d'altération et de leur distribution dans le sondage GPF 3 (Cézallier) : *Document BRGM N° 105*, pp. 149–184.
- VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE M. C., DELIENS M. (1968) - Sur l'existence d'une chlorite aluminifère au camp d'Atondo (Maniema, Rép. dém. du Congo) : *Bul. Gp. Fr. Arg.*, **20**, pp. 187–204.