La trimounsite-(Y), nouveau silicotitanate de terres rares de Trimouns, Ariège, France : (TR)₂Ti₂SiO₉

PAUL PIRET *, MICHEL DELIENS ** et MICHÈLE PINET ***

* Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université, 1 place Louis-Pasteur, B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

** Section de Minéralogie et de Pétrographie, Institut royal des Sciences naturelles, 29 rue Vautier, B 1040 Bruxelles, Belgique

*** Laboratoire de Minéralogie, Muséum national d'Histoire naturelle, 61 rue de Buffon, F 75005 Paris, France

Trimounsite-(Y), a new rare-earths silicotitanate from Trimouns, Ariège, France : (REE)₂Ti₂SiO₉

Abstract : Trimounsite-(Y) occurs as light brown prisms in dolomitic levels of the Trimouns talc deposit, Ariège, France. The crystals elongated along [001] are transparent to translucent with an adamantine lustre. The Mohs hardness is 7. Optically biaxial negative with α , β and $\gamma > 2.10$. Monoclinic, P_{21}/c with a = 12.299(2), b = 11.120(2), c = 4.858(1) Å, $\beta = 95.62^{\circ}(1)$, $d_{meas.} = 5.0$ g/cm³, $d_{calc.} = 4.85$ g/cm³ and Z = 4. Strongest lines in the X-ray powder pattern [d(Å),(I),hkl] are : 2.82 (10) 321, 3.44 (9) 211 and 121, 1.959 (6) 312 and 350, 1.643 (6) 550,640 and $60\overline{2}$, 2.117 (5) 341. Electron microprobe analyses give : SiO₂ 11.8, TiO₂ 34.5, Y₂O₃ 34.6, Sm₂O₃ 0.4, Gd₂O₃ 1.9, Tb₂O₃ 0.7, Dy₂O₃ 5.7, Ho₂O₃ 0.8, Er₂O₃ 5.0 and Yb₂O₃ 4.8, total 100.2 %. Formula (REE)₂Ti₂SiO₉. Main associated minerals are allanite and bastnaesite. The name refers to the locality.

Key-words : new mineral, trimounsite-(Y), silicotitanate, rare earths, Trimouns, France.

Introduction

Les niveaux dolomitiques associés aux couches de talc exploitées à Trimouns sont particulièrement riches en minéraux de terres rares tels que l'allanite, la bastnaesite, la monazite, la parisite et la synchysite (Moëlo *et al.*, 1974a, b et c). P. Gatel, président de l'association française de microminéralogie, nous a confié une série d'échantillons récoltés en 1988 et 1989 renfermant des cristallisations qui semblaient nouvelles pour le gisement. Des analyses chimiques qualitatives par l'un des auteurs (M. Pinet) avaient par ailleurs mis en évidence la présence systématique de terres rares, accompagnées de silicium ou de titane. L'examen ultérieur par diffraction des rayons X a permis de reconnaître trois espèces nouvelles pour le gisement : la hellandite-(Y), la hingganite-(Y) et l'iimoriite-(Y), ainsi qu'une variété d'aeschynite titanifère encore à l'étude et un nouveau minéral décrit dans les lignes qui suivent : la trimounsite-(Y).

Le gisement de Trimouns

Le gisement pyrénéen de Trimouns est situé dans le massif de Saint-Barthélémy, à 6 km au nord-est de Luzenac, dans le département de l'Ariège. Fortuné *et al.* (1980) donnent une description géologique et métallogénique détaillée du gîte tandis que Moine (1982) et Moine *et al.* (1982) étudient la géochimie des transformations métasomatiques qui sont à

0935-1221/90/0002-0725 \$ 1.25 © 1990 E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, D-7000 Stuttgart 1 l'origine de l'accumulation de talc et des chlorites. Nous résumons ci-dessous les points principaux de leurs travaux.

Les couches de talc exploitées à Trimouns sont localisées entre les formations cristallines cambriennes à gneiss, migmatites et micaschistes du massif de Saint-Barthélémy, qui constituent le mur du gisement, et les marbres quartzitiques, les dolomies et les schistes noirs ordoviciens qui en forment le toit. Lors du plissement hercynien, les roches ont subi cinq épisodes de déformation. Le troisième est à l'origine de la formation du talc et des chlorites tandis que le dernier, tardi-hercynien, est responsable de la morphologie actuelle du gisement. La minéralisation principale, exploitée sur 1,5 km, forme une couche lenticulaire complexe orientée nord-sud avec un pendage de 40 à 80° vers l'est. L'épaisseur de la lentille varie de 10 m aux deux extrémités à 40-90 m dans la partie centrale. Les roches talqueuses offrent une alternance d'horizons blancs (99 % de talc) et gris (80 à 97 % de talc). Les couches chloriteuses, quant à elles, renferment de 10 à 30 % de talc ainsi que des sulfures, des matières carbonées, du sphène et du rutile.

Le gisement s'est élaboré sous l'action de fluides hydrothermaux magnésiens qui ont transformé les roches silico-alumineuses en chlorites et les roches siliceuses en talc. La silice libérée lors de ces phénomènes a également contribué à la genèse de talc par réaction avec les dolomies.

Minéraux communs du gisement

Le talc se présente soit en masses compactes (stéatite), soit sous forme de paillettes et de lamelles. Les chlorites magnésiennes sont le plus souvent microscopiques. La pyrite se rencontre en cristaux cubiques, octaédriques et trapézoédriques, généralement oxydés. Le quartz est massif ou cristallise en prismes hyalins. La calcite se présente en rhomboèdres qui tapissent des fractures de la dolomie tandis que le rutile et la cassitérite forment des cristaux idiomorphes millimétriques.

Minéraux accessoires de terres rares

Moëlo et al. (1974a, b et c) signalent cinq minéraux de terres rares à Trimouns et en don-

nent une brève description résumée ci-après. L'allanite, CaCeMgAl₂(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH), se rencontre en baguettes et en tablettes striées longitudinalement, de couleur brun sombre. La bastnaesite, (Ce,Ca)(CO₃)F, se présente en cristaux hexagonaux tabulaires translucides, de couleur blanc jaunâtre ; la monazite, (Ce,La) PO₄, sous forme de cristaux lenticulaires ambre et transparents. La parisite, Ca(Ce,La)₂(CO₃)₂ F2, cristallise en barillets translucides de couleur miel ; le clivage transversal est net et les faces latérales sont striées. La synchisite, Ca $(Ce,La)(CO_3)_2F$, est une espèce rare se présentant en tablettes pseudo-hexagonales résultant d'un empilement de feuillets ; la couleur est jaune pâle. La progression de l'exploitation a permis de recueillir récemment (1989) les minéraux de terres rares décrits par Moëlo et al. (1974a, b et c) en quantités plus abondantes et sous forme de cristaux mieux développés. Simultanément, trois espèces nouvelles pour le gisement ont été identifiées par l'un des auteurs (M. Deliens, travail non publié) : la hellandite-(Y), l'iimoriite-(Y) et la hingganite-(Y). La hellandite-(Y), $(Ca,Y)_6(A1,Fe)_3Si_4B_4$ O₂₀(OH)₄, se présente en prismes millimétriques transparents, légèrement fumés ; l'iimoriite-(Y), $Y_2(SiO_4)(CO_3)$, se rencontre sous forme de plaquettes transparentes roses submillimétriques et la hingganite-(Y), (Y,Yb,Er) BeSiO₄(OH), en cristaux prismatiques incolores atteignant 1,5 mm de longueur.

Description macroscopique et propriétés optiques

La trimounsite-(Y) se rencontre dans des géodes de petites dimensions tapissées de rhomboèdres de dolomite, au sein des roches dolomitiques du gisement. Le mode d'occurrence est le même que celui des autres minéraux de terres rares du gîte. La trimounsite-(Y) se présente en prismes aciculaires ou en baguettes aplaties ; le plus long prisme trouvé à ce jour mesure 5 mm. Le minéral est brun pâle et translucide ou légèrement fumé et transparent, suivant l'épaisseur des cristaux. L'éclat est adamantin et la cassure quelconque. Les cristaux s'allongent parallèlement à [001] et on observe les formes {110}, {130}, {010}, {211}, {121} et {011} (Fig. 1). Les formes {110} et {130} paraissent striées par suite de leur interpénétration. La densité mesurée à la



Fig. 1. Projection d'un cristal de trimounsite-(Y) vu suivant *b* avec *c* vertical.

Trimounsite-(Y): projection of a crystal viewed along b with c vertical.

balance de Berman vaut 5,01(1). La dureté Mohs est égale à 7. La trimounsite-(Y) ne se distingue pas aisément de la hellandite-(Y) ni de certaines allanites peu colorées.

Observée au microscope polarisant, la trimounsite-(Y) est biaxe négative. L'angle 2V n'a pas été mesuré par suite de la dimension extrêmement réduite des éclats qui résultent de l'écrasement des prismes. Les plaquettes sont incolores à légèrement brunes, non pléochroïques, et présentent une forte dispersion (r >v). Les trois indices de réfraction ont des valeurs supérieures à 2,10. L'indice moyen calculé à partir de la relation de Gladstone-Dale (Mandarino, 1981) vaut 2,16. La trimounsite-(Y) n'est pas fluorescente à la lumière ultraviolette mais montre une intense luminescence bleutée sous le faisceau de la microsonde électronique.

Composition chimique

La trimounsite-(Y) a été analysée qualitativement par l'un des auteurs (M. Pinet) au Laboratoire de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle de Paris (Microsonde électronique Cameca NS 48, 15 kV, 10 nA, détecteurs PET, LIF et TAP). On a décelé du titane, du silicium, de l'yttrium et des terres rares. L'analyse quantitative a été réalisée au Centre d'analyse par microsonde électronique pour les sciences de la terre (CAMST) de l'Université de (appareil Camebax ; analyste : Louvain J. Wautier). Les étalons utilisés sont : la fayalite pour Si, le rutile pour Ti et des verres synthétiques du "Center of Volcanology" de l'Université de l'Oregon pour les terres rares. On a effectué les mesures sur les raies $K\alpha$ du Si et du Ti, la raie $M\alpha$ du Ho et les raies $L\alpha$ des autres éléments. Une faible quantité de thulium a été décelée sans qu'il soit possible de la mesurer par suite de superpositions avec des raies de l'aluminium, présent dans tous les verres étalons. Les résultats de l'analyse sont donnés au Tableau 1. Les pourcentages d'oxydes

Tableau 1. Composition chimique de la trimounsite-(Y).

Chemical composition of trimounsite-(Y).

	1	2	3	4
SiO ₂	11,77	11,63-11,87	0,94	12,42
TiO ₂	34,47	33,53-34,81	2,08	33,02
Y_2O_3	34,62	33,87-35,16	1,48	34,99
Sm_2O_3	0,40	0,24- 0,57	0,01	0,40
Gd_2O_3	1,92	1,55- 2,30	0,05	1,94
Tb ₂ O ₃	0,71	0,61- 0,82	0,02	0,72
Dy_2O_3	5,67	5,26- 5,92	0,15	5,73
Ho ₂ O ₃	0,79	0,53- 1,08	0,02	0,80
Er_2O_3	5,04	4,71- 5,34	0,13	5,10
Yb ₂ O ₃	4,83	4,51- 5,23	0,12	4,89

 $\begin{array}{l} 1: pourcentages expérimentaux moyens. 2: pourcentages extrêmes. 3: nombre de cations pour 9 oxygènes. 4: pourcentages théoriques pour la formule (TR)_2 Ti_2SiO_9. \end{array}$

1 : mean experimental weight percentages. 2 : range. 3 : cation number for 9 oxygens. 4 : theoretical percentages for the ideal formula (REE)₂Ti₂SiO₉.

de la colonne 1 résultent de la moyenne de 20 analyses sur 3 prismes aciculaires différents. Les écarts entre les valeurs extrêmes figurent dans la colonne 2. Pour les pourcentages théoriques de la colonne 5, on a tenu compte des proportions des terres rares décelées à l'analyse. La formule empirique sur la base de 9 oxygènes est la suivante :

 $\begin{array}{c}(Y_{1,48}Dy_{0,15}Er_{0,13}Yb_{0,12}Gd_{0,05}Ho_{0,02}Tb_{0,02}Sm_{0,01})_{1,98}\\Ti_{2,08}Si_{0,94}O_{9}\end{array}$

ou, d'une manière simplifiée, $(TR)_2Ti_2SiO_9$. On remarque que tous les lanthanides de numéro atomique compris entre 62 et 70 sont présents, sauf l'europium. La trimounsite-(Y) est un minéral anhydre, insoluble dans les acides HCl, HNO_3 et H_2 SO₄.

Diffraction des rayons X

Le diagramme de poudre de la trimounsite est donné dans le Tableau 2. Il n'est comparable à celui d'aucun autre minéral figurant au fichier du JCPDS. Les indices *hkl* ont été attribués en tenant compte des intensités diffractées par un monocristal.

Le groupe spatial et les paramètres de la maille ont été déterminés à partir de diagrammes d'oscillation autour de c, de Weissenberg *hk0* et *hk1*, et de précession *h0l*. Les paramètres ont ensuite été affinés par moindres carrés à partir de 15 réflexions d'un monocristal étudié sur diffractomètre à quatre cercles ; MoK α , $39 < 2 \theta < 54^{\circ}$. Le système cristallin est monoclinique, le groupe spatial, $P2_1/c$, avec a = 12,299(2), b = 11,120(2), c = 4,858(1) Å, $\beta = 95,62(1)^{\circ}$, V = 661,3(4) Å. La densité calculée pour Z = 4 vaut 4,85.

La structure cristalline est en cours de détermination et sera décrite dans une note ultérieure. On peut dès à présent en donner les caractéristiques essentielles, afin d'essayer de trouver la place de la trimounsite dans la classification minéralogique.

Le silicium occupe un groupe tétraédrique SiO_4 dont trois oxygènes sont liés à l'yttrium, le quatrième au titane. On peut donc considérer la trimounsite comme un nésosilicate Y_2Ti_2 (O_5/SiO_4).

Les terres rares sont entourées par sept oxygènes, tous impliqués dans plusieurs liaisons avec les trois types de cations.

Le titane a une coordinence octaédrique. Les octaèdres forment des doubles chaînes $(Ti_2O_6)_n$ parallèles à *c*, chaque octaèdre partageant quatre arêtes et un sommet avec ses cinq voisins. Le groupe SiO₄ est lié à ces chaînes par un de ses quatre oxygènes. On peut donc aussi considérer la trimounsite comme un silicotitanate de terres rares : Y₂(Ti₂O₅-O-SiO₃).

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun minéral vraiment semblable. Le plus proche est peut-être la titanite CaTiOSiO₄. Elle contient

Tableau 2. Diagramme de poudre de la trimounsite-(Y).

hkl	dcalc	dobs	Ivis	hkl	dcalc	dobs	Ivis
200	6,12	6,11	15	61-1	1,920	1,914	5
020	5,56	5,55	30	060	1,853	1,850	5
011	4,43	4,43	30	402	1,812	1,816	10
310	3,83	3,82	25	24-2	1,785	1,783	10
130	3,55	3,54	20	63-1	1,725		
211	3,45	2 11	00	16-1	[1,722]	1,720	30
121	3,43 ∫	5,44	90		}		
221	3,04	3,05	10	242	1,714 J		
031	2,94	2,94	5	550	ן 1,646		
32-1	2,825	2,820	100	640	1,645	1 6 1 2	60
040	2,780	2,777	40	60-2	1,640 🕻	1,045	00
321	2,625	2,611	20	15-2	1,637		
231	2,592	2,582	30	631	1,631	1,628	50
510	2,391	2,398	20	460	ן 1,584 ן		
11-2	2,362	2,359	40	170	1,575 }	1,579	10
43-1	2,187	2 104	10	361	1,573 J		
202	2,177 J	2,104	10	12-3	1,554	1,549	5
34-1	2,121	2,117	50	32-3	ן 1,495		
600	2,040	2,042	30	81-1	1,488 }	1,490	20
312 350	1,964	1,959	60	352	1,485 J		

X-ray powder diffraction pattern of trimounsite-(Y).

Chambre Debye-Scherrer de 114,6 mm ; radiation CuK_{α} . Intensités estimées visuellement ; d(hkl) en Å. 114.6 mm Debye-Scherrer camera ; CuK_{α} radiation ; visually estimated intensities ; d(hkl) in Å. des groupes tétraédriques SiO₄ et des chaînes d'octaèdres (TiO₅)_n; cependant ces chaînes sont simples (formées par le partage de deux sommets opposés) et sont reliées entre elles par les tétraèdres (Speer and Gibbs, 1976).

Nomenclature et conservation

Le nom se rapporte à la mine de Trimouns (établie sur l'emplacement de trois monts), dans l'Ariège. La description et le nom ont été approuvés par la Commission des nouveaux minéraux et noms de minéraux de l'I.M.A. en septembre 1989. L'échantillon holotype est enregistré sous le n° RC 3967 dans la collection minéralogique de l'Institut royal des Sciences naturelles de Belgique.

Références

- Fortuné, J.P., Gavoille, B. et Thiébaut, J. (1980) : Le gisement de Trimouns, près Luzenac, Ariège. Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. Gisements français, E10, 26^e Congrès géol. Intern., Paris, 43 p.
- Mandarino, J.A. (1981): The Gladstone-Dale relationship: Part IV. The compatibility concept and its application. *Can. Mineral.*, **19**, 441-450.

- Moëlo, Y., Choutier, J.P., Breton, J. et Landes, D. (1974a) : Monazite. Parisite. Dans "Minéralogie de la France". Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 97, 523.
- Moëlo, Y., Choutier, J.P. et Gilles, C. (1974b): Allanite. Basnaesite. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 97, 521.
- Moëlo, Y., Choutier, J.P. et Melon, E. (1974c): Parisite. Synchisite. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 97, 523.
- Moine, B. (1982): Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France).
 II. Approche des conditions physicochimiques de la métasomatose. *Bull. Minéral.*, **105**, 76-88.
- Moine, B., Gavoille, B. et Thiébaut, J. (1982) : Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France). I. Mobilité des éléments et zonalité. Bull. Minéral., 105, 62-75.
- Speer, J.A. and Gibbs, G.V. (1976): The crystal structure of the synthetic titanite CaTiOSiO₄, and the domain textures of natural titanites. *Amer. Mineral.*, **61**, 238-247.

Received 6 December 1989 Accepted 29 March 1990