

L'EKANITE DE SAINT-HILAIRE, P.Q.

GUY PERRAULT * ET PIERRE RICHARD **

École Polytechnique de Montréal

RÉSUMÉ

L'ekinite de Saint-Hilaire correspond à la formule chimique $\text{Th}_{2-x}(\text{Na}, \text{Ca})_{4-y} \text{K}_{2-z} \text{Si}_{16} \text{O}_{40}$ ($x = 0.18, y = 0.29, z = 0.79$). L'analyse chimique a donné SiO_2 50.0, ThO_2 24.20, CeO_2 0.41, PbO 0.06, K_2O 2.95, CaO 4.25, Na_2O 2.90, MgO 0.15, MnO 1.42, H_2O^- 11.6 (variable entre 3 et 14%), total 97.94%. L'eau est non-essentielle et n'a probablement pas été mesurée complètement dans cette analyse. $N_W = 1.573$, $N_E = 1.572$, uniaxe négatif. Groupe d'espace $P4/mcc$, $a = 7.58 \pm 0.01 \text{ \AA}$ et $c = 14.77 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Les cristaux naturels sont allongés suivant c : $\{100\}$ et $\{001\}$ en déterminent l'aspect. Aucun clivage observé. Dureté d'environ 5. Densité calculée de 3.32; densité observée de 2.95 (cristaux probablement poreux). L'ekinite est radioactif: il produit des particules α et β mais ne donne pas de radiation γ . Les cinq lignes les plus intenses du diffractogramme x sont: 3.38 (100), 3.32 (55), 5.30 (45), 2.64 (41) et 2.00 (26). Nos mesures sur l'ekinite de Saint-Hilaire s'accordent davantage avec celles réalisées sur l'ekinite d'Asie centrale qu'avec celles réalisées sur l'ekinite du lieu de découverte (Ceylan): nos mesures ont un intérêt particulier car l'ekinite de Ceylan est métamict. On retrouve l'ekinite dans des cavités de certains accidents pegmatitiques des intrusions alcalines du Mont Saint-Hilaire; il y est associé au nénadkevichite, à l'analcime et à l'aegirine.

ABSTRACT

Ekanite corresponds to the chemical formula $\text{Th}_{2-x}(\text{Na}, \text{Ca})_{4-y} \text{K}_{2-z} \text{Si}_{16} \text{O}_{40}$ ($x = 0.18, y = 0.29, z = 0.79$). This formula was derived from the following chemical analysis: SiO_2 50.0, ThO_2 24.20, CeO_2 0.41, PbO 0.06, K_2O 2.95, CaO 4.25, Na_2O 2.90, MgO 0.15, MnO 1.42, H_2O^- 11.6 (also variable 3 to 14%), total 97.94%. Water is a non-essential constituent and was probably incompletely measured in this analysis. Uniaxial negative: $N_W = 1.573$, $N_E = 1.572$. Space group: $P4/mcc$, $a = 7.58 \pm 0.01 \text{ \AA}$ $c = 14.77 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Crystals are elongated in the c direction: $\{100\}$ and $\{001\}$ are the only known forms. No cleavage. Hardness 5. Calculated density 3.32; measured density 2.95 (material probably porous). Ekanite from Saint-Hilaire is radioactive, giving α and β particles but no observable γ radiation. The five principal peaks in the x -ray diffractogram are: 3.38 (100), 3.32 (55), 5.30 (45), 2.64 (41) and 2.00 \AA (26). Data on ekanite from Saint-Hilaire agree more closely with those obtained on ekanite from Central Asia than with those obtained on ekanite from the original locality (Ceylon): the new data on ekanite from Saint-Hilaire are particularly interesting because type locality ekanite is metamict. Ekanite occurs in cavities in pegmatite veins in the nepheline syenite phase of the Mont Saint-Hilaire pluton; it is associated with nenadkevichite, analcite and aegirine.

* Département de Génie Géologique

** Département de Génie Physique (adresse actuelle: Université du Québec à Montréal, C.P. 3650, Succursale B, Montréal)

INTRODUCTION

En 1967, Chao *et al.* dans une note générale sur la minéralogie du mont Saint-Hilaire, désignaient par des indicatifs alphanumériques plusieurs matériaux qu'ils n'avaient pas réussi à identifier avec certitude. Plusieurs de ces matériaux sont probablement des espèces minérales nouvelles ; une telle espèce a déjà été reconnue (UK-13 est devenue la lemoynite, Perrault *et al.* 1969). L'objet de la présente note est de faire rapport de nos travaux sur le matériau UK-4. Les mesures obtenues récemment sur UK-4 prouvent qu'il s'agit d'ekanite.

L'ekanite a été défini sur un matériau métamict du Ceylan (Anderson *et al.* 1961) ; Gübelin (1961, 1962) a réalisé de nouvelles mesures sur cet ekanite. Ginzburg *et al.* (1965) ont découvert un ekanite non-métamict en Asie centrale ; ce dernier ekanite différait légèrement de l'ekanite de Ceylan par la présence de potassium et de sodium. Mokeyeva & Golovastikov (1966) établirent la structure cristalline de l'ekanite d'Asie centrale. Les mesures dont il est fait état dans la note présente s'accordent bien aux mesures sur l'ekanite et, d'autre part, les complètent. L'ekanite du Saint-Hilaire n'est pas métamict ; la qualité du diagramme de Debye-Scherrer sur le matériel naturel est égale à celle obtenue sur le matériel chauffé.

La localité de Saint-Hilaire, et plus particulièrement la carrière De-Mix (aussi connue sous le nom de carrière Désourdy, du nom de son principal propriétaire), renferme dans son sol suffisamment d'espèces minérales pour satisfaire les nombreux minéralogistes amateurs et professionnels qui la visitent ; on y trouve des spécimens magnifiques d'aegirine, rodochrosite, natrolite, scolecite, sidérose, *etc.*, ainsi qu'un grand nombre d'espèces plus rares (sérandite, lemoynite, leucophanite, nenadkevichite, *etc.*) Pour plus de détails, le lecteur intéressé est renvoyé aux nombreux articles déjà parus sur cette localité : Boissonneault (1966), Chao *et al.* (1967), Perrault *et al.* (1969). De plus, Perrault (1969) présente une liste bibliographique sur Saint-Hilaire, et Perrault (1970) comporte une mise à jour récente des travaux de minéralogie et pétrologie sur tout l'ensemble des collines montérégiennes auxquelles le Mont Saint-Hilaire appartient.

Le mont Saint-Hilaire est une des dix collines montérégiennes qui s'élèvent à quelques 200 mètres au-dessus de la plaine du Saint-Laurent. Les collines résultent de l'intrusion au Crétacé inférieur de magmas gabbroïques et syénitiques au travers des calcaires et schistes argileux ordoviciens des basses terres du Saint-Laurent (Clark 1955). Sur le Mont Saint-Hilaire, on reconnaît trois types principaux de roches :

- 1 — un groupe syénitique (syénite à néphéline, tawite et tawite feldspathique) ;
- 2 — un groupe bréchiforme à trame syénitique ;
- 3 — un groupe de roche basique (gabbro alcalin et pyroxénite).

C'est dans des accidents pegmatitiques de la syénite à néphéline de la carrière De-Mix (flanc Nord du Mont Saint-Hilaire) que nous avons trouvé l'ekinite. Le mode d'occurrence, la composition chimique et les associations minérales nous portent à croire que l'ekinite s'est cristallisé dans la phase hydrothermale tardive de l'intrusion alcaline de Saint-Hilaire.

MODE DE GISEMENT

On trouve les cristaux d'ekinite dans certaines cavités des accidents pegmatitiques de l'intrusion alcaline de Saint-Hilaire (Fig. 1). Ces cristaux se sont développés, dans la plupart des occurrences observées, sur des aiguilles d'aégirine ; les parois des cavités sont fréquemment tapissées de cristaux de nenadkevichite (UK-19-1 de Perrault, Vicat & Sang 1969)



FIG. 1. L'ekinite $\text{Th}_{2-x}(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mn})_{4-y}\text{K}_{2-z}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}$
 Centre haut, à gauche : un monocristal. Quart inférieur
 droite : un édifice mâclé (mimétique) en forme de croix
 tri-dimensionnelle. Le grain blanc (centre, bas) est de
 l'analcime. Les tiges qui supportent les grains d'ekinite
 sont des aiguilles d'aégirine.

et de cristaux d'analcime. La taille des cristaux d'ëkanite dépasse rarement 2 mm ; à l'œil nu, les cristaux sont très foncés (brun-noir).

Le spécimen E.P. 12480 (conservé dans la Collection Principale de l'École Polytechnique) présente une structure intéressante : il est constitué d'un grand nombre d'agrégats de forme grossièrement sphérique ($D \approx 1$ cm) d'une même espèce minérale ; tantôt de l'analcime, tantôt de l'eudialyte et plus fréquemment de l'aégrine fibreuse. L'espace entre les masses sphéroïdales est le lieu de développement pour l'ëkanite. Un côté du spécimen E.P. 12840 est constitué de cristaux de microcline perthitique (probablement le lien avec la paroi de la veine de pegmatite).

L'ëkanite est quelquefois recouvert d'une mince couche d'un minéral blanc à grains très fins, encore non identifié.

MORPHOLOGIE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les études radiocristallographiques et la définition de la structure atomique de l'ëkanite (Richard & Perrault 1972) nous ont permis d'établir que ce minéral appartient à la classe holosymétrique du système quadratique ($4/mmm$).

Nous avons observé deux formes simples seulement : le prisme quadratique $\{100\}$ et le pinacoïde $\{001\}$ (voir Fig. 1). Plusieurs des cristaux observés sont mâclés ; les prismes quadratiques sont attachés les uns aux autres pour former un ensemble en forme de croix tri-dimensionnelle (Fig. 1). Nous n'avons pas reconnu de plan de composition pour ces ensembles mâclés, même en les fracturant. Le rapport axial, calculé à partir des dimensions de la maille cristalline est très voisin de 2 ($c/a = 1.949$) ; il est vraisemblable que ces ensembles constituent des édifices cristallins mimétiques de symétrie cubique.

L'ëkanite se brise en fragments aux formes irrégulières ; nous ne lui avons reconnu aucun clivage. Sa dureté Vickers, mesurée à l'appareil Durimet avec un poids de 100 g est de 350 ± 40 kg/mm² ; la dureté Mohs correspondante est de 4.9 ± 0.5 .

La densité mesurée de l'ëkanite est de 2.95 ; la densité calculée à partir de la formule chimique proposée est de 3.32. Cet écart de plus de 10% entre ρ (calc.) et ρ (mes.) dépasse largement la justesse de nos mesures, lesquelles ont été réalisées à la balance de Berman. Nous avons répété ces mesures plusieurs fois sur le matériel naturel (donc humide, voir p. 000) et sur le matériel sec ; ces diverses mesures confirment la valeur de 2.95 ± 0.02 . Nous en sommes venus à la conclusion que le minéral doit être poreux à l'échelle cryptocristalline ; cette porosité pourrait être le fait

d'une structure en domaines subparallèles à l'intérieur d'un « monocristal ». Le mineral naturel peut contenir au-delà de 11.6% H_2O^- ; si cette eau n'entre pas dans la structure, mais se localise plutôt dans les interstices des domaines subparallèles, la valeur de la porosité calculée à partir de l'écart entre ρ (calc.) et ρ (mes.) est de même grandeur que la teneur en H_2O^- .

L'ékanite est transparent en lames minces (0.03 mm), mais de couleur brun foncé. Ses propriétés optiques sont : uniaxe négatif, $N_{\omega} = 1.573 \pm 0.001$, $N_g = 1.572 \pm 0.001$, biréfringence ≈ 0.001 , mesures à la lampe de sodium, aucune correction de température.

L'ékanite est radioactif : des mesures réalisées avec un compteur proportionnel (Modèle P.C.C. — 10 A de Nuclear Measurements) sur 8.5 mg d'ékanite (cristaux naturels, non-moulus, donc ca. 1 mm D) ont donné les résultats suivants :

détection des particules α	4.6 dés./sec.
détection des particules α et β	22.2 dés./sec.
radiation γ	non décelée.

Ces observations s'accordent assez bien avec le modèle connu du comportement des atomes de thorium ; désintégration du Th en Pb en quelques dix étapes avec production de particules α et β mais sans production appréciable de radiation γ . La principale constante de désintégration du Th en Pb est la constante de désintégration du thorium en mésothorium. A partir de la valeur de 1.58×10^{-18} dés./sec./atome pour la constante de désintégration $Th \rightarrow MsTh$ 1, on peut calculer les valeurs suivantes :

nombre maximum de particules α produites	60
nombre maximum de particules β produites	40

Compte tenu de l'absorption plus facile des particules α par rapport aux particules β , les valeurs mesurées de la radioactivité s'accordent avec les valeurs théoriques.

L'ékanite contient environ 0.005 atomes de plomb par maille (nous avons arrondi à 0.01 dans le Tableau 2). Si l'on suppose que ce plomb provient uniquement de la désintégration du thorium, on peut calculer, connaissant la demi-vie du thorium (1.39×10^{10} années), que l'ékanite a été formé il y a quelque 60 millions d'années. Cette valeur est de même ordre de grandeur que la valeur de 93 ± 10 millions d'années obtenue par Hurley *et al.* (1961) par la méthode rubidium-strontium sur des biotites de l'essexite du Mont Saint-Hilaire. L'incertitude de l'analyse chimique dans notre détermination du plomb est suffisante pour expliquer cet écart.

TABLEAU I. DIFFRACTOGRAMME X POUR L'EKANITE DE SAINT-HILAIRE, P.Q.

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	hkl	I/I_1	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	hkl	I/I_1
7.60 *	7.58	100	14	2.00	2.021	322	26
7.42 *	7.38	002	11		2.010	314	
5.37	5.36	110	15		1.991	216	
5.30	5.29	102	45	1.889	1.894	400	5
4.34	4.37	112	7	1.847	1.861	315	7
3.79	3.79	200	1		1.846	008	
3.70	3.69	004	2	1.821	1.838	410	20
3.38	3.39	210	100		1.835	402	
	3.37	202			1.826	234	
3.32	3.32	104	55	1.823	411	2	
	3.30	211		1.812	226		
3.07	3.08	212	12	1.778	1.786	330	4
3.04	3.04	114	6		1.783	412	
2.67	2.679	220	10	1.760	1.763	306	2
2.64	2.644	204	41	1.688	1.694	420	8
2.51	2.525	300	14		1.685	404	
	2.518	222			1.683	421	
2.49	2.496	214	8	1.643	1.651	422	14
2.39	2.396	310	4		1.645	414	
	2.390	302		1.618	1.621	218	7
2.27	2.279	312	2	1.398	1.407	520	9
2.22	2.226	215	1		1.402	434	
2.16	2.168	224	19		1.402	504	
	2.154	313		1.401	521		
2.07	2.101	320	10	1.375	1.395	426	7
	2.084	304			1.382	522	
	2.080	321			1.378	514	
	2.064	206			1.376	2.0.10	

30 lignes additionnelles observées sur le cliché Debye-Scherrer entre $d = 1.353$ et 0.7809\AA .

* Ces deux lignes sont résolues au diffractomètre- x : elles ne sont pas résolues sur le cliché Debye-Scherrer (chambre cylindrique, $D = 114.86\text{mm}$).

Tube à cible de Cu; filtre de Ni; diffractomètre Philips, compteur proportionnel. Angle de départ: $10^\circ 2\theta$ (ca. 9\AA); Angle de fin de course: $100^\circ 2\theta$ (ca. 1.00\AA).

Intensités: surface entre le pic et le bruit de fonds p'animétrée à partir de l'enregistrement graphique.

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Puisque nous avons à notre disposition des cristaux où il était facile d'identifier c (élongation du cristal), la définition du groupe d'espace fut assez facile. Deux montagnes goniométriques nous permirent de déterminer l'aspect cristallographique ; un montage avec a suivant l'axe de la tête goniométrique, et un deuxième avec c suivant ce même axe. Voici un inventaire des clichés radiocristallographiques réalisés :

en précession : $0kl$, $1kl$, $2kl$, $hk0$, $hk1$, $hk2$

en équicléinaison (technique Weissenberg) : $0kl$, $1kl$, $2kl$

en rotation : autour de a et de c .

Ces clichés nous ont permis d'établir :

1. que la symétrie du réseau cristallin est bien quadratique ;
2. que les dimensions de la maille sont : $a = 7.58 \pm 0.01$ et $c = 14.77 \pm 0.02$ Å ;
3. que les règles de non-extinction sont les suivantes : hkl aucune extinction systématique, $0kl$ $l = 2n$ et hhl $l = 2n$.

Ces règles nous conduisent à « l'aspect » P^*cc de Donnay & Harker (1940), soit $P.c.c$ des Tables Internationales de Cristallographie. Cet « aspect » contient deux groupes d'espace : $P4/mcc$ et $P4cc$. Des essais de pyro-électricité et de piézoélectricité (voir Wooster 1957, p. 91 et 87) n'ont donné aucun effet perceptible. Le groupe $P4/mcc$ (centro-symétrique) nous apparaissait déjà comme le plus probable. Cette conclusion a été vérifiée : la structure atomique de l'ekinite est conforme à $P4/mcc$ (voir Richard & Perrault 1972, ainsi que Mokeyeva & Golovastikov 1966).

Dans une note antérieure, Chao *et al.* (1967) avaient donné comme dimensions de la maille cristalline du minéral UK-4, les valeurs de $a = 7.54$ et $c = 7.31$ Å et l'aspect de diffraction P^{***} ; peut-être s'agit-il là de mesures réalisées sur un matériel autre que l'ekinite ? Ou encore, les règles de non-extinction notées ci-avant n'ont-elles pas été observées ? Le cliché en rotation autour de c , réalisé au cours de notre travail, nous a permis d'observer des rangées de taches de diffraction, faibles mais distinctes pour $l = 2n + 1$. La vraie dimension de c est donc de 14.77 et non la moitié.

Les résultats de l'analyse diffractométrique sur la poudre sont présentés au Tableau 1 : les cinq raies principales sont 3.38 (100), 3.32 (55), 5.30 (45), 2.64 (41) et 2.00 (26). Puisque le cliché photographique Debye-Scherrer est encore un des moyens les plus commodes de reconnaître l'ekinite, il nous semble opportun de souligner que les cinq raies les plus importantes de l'enregistrement photographique obtenu avec une chambre

cylindrique ($D = 114.86$ mm) sont : 3.38 (100), 5.26 (80), 7.45 (60), 3.30 (60) et 2.64 (70). Notons surtout que la raie à 7.45 \AA , résultat d'une superposition des deux raies à 7.60 et 7.42, figure dans la liste des cinq lignes les plus importantes du cliché Debye-Scherrer, alors qu'elle n'apparaît pas sur le diffractogramme, le diffractomètre séparant les 2 raies superposées.

COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique de l'ekinite de Saint-Hilaire a d'abord été établie à l'aide de la microsonde électronique (Tableau 2, colonne 1),

TABLEAU 2. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'EKINITE DE SAINT-HILAIRE

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	54.2	50.0	57.92	0.9639	Si ⁴⁺ 0.9639	16.00
ThO ₂	30.0	24.20	28.03	0.1062	Th ⁴⁺ 0.1062	1.76
CeO ₂	1.0	0.41	0.47	0.0027	Ce ⁴⁺ 0.0027	0.05
PbO		0.06	0.07	0.0003	Pb ²⁺ 0.0003	0.01
K ₂ O	3.5	2.95	3.42	0.0363	K ⁺ 0.0726	1.21
CaO	4.8	4.25	4.92	0.0877	Ca ²⁺ 0.0877	1.46
Na ₂ O	1.4 *	2.90 ^a	3.36	0.0542	Na ⁺ 0.1084	1.80
MgO		0.15	0.17	0.0042	Mg ²⁺ 0.0042	0.07
MnO		1.42	1.64	0.0231	Mn ²⁺ 0.0231	0.38
H ₂ O ⁻	**	11.6 ^b			O ²⁻ 2.3514	38.08
TOTAL	94.9%	97.94%	100.00		(OH) ⁻ ^b	1.92

1. Analyse à la microsonde électrique; R. Coy-Y11, analyste.

* valeur suspecte

** ébullition notée à l'analyse.

2. Analyse par la Section de Géochimie Analytique; G. Perrault, P. Hébert et V. Kubat, analystes.

Mesures par fluorescence x , sauf indication contraire

(a) par spectrophotométrie de la flamme

(b) par thermogravimétrie, J.C. Sisi, analyste; on a aussi noté une très faible perte en poids à 700°C (OH?).

3. Analyste de la colonne 2 recalculée à 100.00 sans l'eau.

4. Proportions moléculaires pour 3.

5. Proportions atomiques.

6. Proportions atomiques $\times 16.60$ pour obtenir $\text{Si}^{4+} = 16.00$.

FORMULE PROPOSÉE : $(\text{Th}_{1.76}\text{Ce}_{0.05}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.18})(\text{K}_{1.21}\square_{0.79})$

$(\text{Na}_{1.80}\text{Ca}_{1.46}\text{Mn}_{0.88}\text{Mg}_{0.07}\square_{0.29})[\text{Si}_{16}\text{O}_{38.08}(\text{OH})_{1.92}]$

FORMULE ABRÉGÉE : $\text{Th}_{2-x}(\text{Na,Ca})_{4-y}\text{K}_{2-z}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}$.

puis faite à nouveau en utilisant différentes méthodes d'analyse (surtout la fluorescence x). L'échantillon analysé avait été constitué à partir de cristaux recueillis dans une dizaine de cavités d'un même spécimen ; nous avons réussi ainsi à faire un échantillon de 80 mg. La pureté de cet échantillon était assez bonne (ca. 99%) ; seuls quelques cristaux étaient encore recouverts de fragments du revêtement blanc (non-identifié) qu'on retrouve quelquefois sur les cristaux d'ékanite.

La composition chimique de l'ékanite de Saint-Hilaire est sensiblement la même que celle de l'ékanite des deux autres lieux connus (Ceylan et Asie centrale, voir Tableau 3). Toutefois, les particularités suivantes sont à noter :

1. l'ékanite de Saint-Hilaire ne contient pas d'uranium, tandis que ceux de Ceylan et d'Asie centrale en contiennent entre 0.58 et 2.47% ;
2. l'ékanite de Saint-Hilaire et celui d'Asie centrale contiennent du K_2O et du Na_2O , tandis que l'ékanite du lieu de découverte n'en contient pas ;
3. l'ékanite de Saint-Hilaire et celui d'Asie centrale contiennent moins de CaO que celui de Ceylan ;
4. l'eau absorbée peut être importante dans l'ékanite de Saint-Hilaire.

Il ne fait pas de doute que l'ékanite est essentiellement un silicate de thorium, sodium, calcium et potassium. Au-delà de cette première conclusion l'ékanite présente deux particularités :

1. l'eau est non-essentielle, mais peut être abondante (au-delà de 11.6%) : cette conclusion est reprise et analysée à la section suivante ;
2. l'ékanite n'est pas parfaitement stoechiométrique ; il nous a été possible, au cours de l'affinement de la structure, de vérifier l'occupation partielle des sites K^+ , Ca^{2+} et Th^{4+} .

Sur ce dernier point, le Tableau 2 est explicite. L'écart entre la densité mesurée et la densité calculée n'a pas facilité notre tâche d'assigner à l'ékanite une formule correcte.

Nous avons établi la structure cristalline de l'ékanite dont nous publions les résultats dans une autre note (Richard & Perrault, 1972). Après une première définition de la structure, en supposant des sites complètement occupés, nous avons procédé à l'affinement avec la composition chimique des Tableaux 2 et 3 (colonne 5) : les coefficients d'agitation thermique obtenus à l'affinement paraissent très vraisemblables. Nous concluons que les sites Th^{4+} , (Ca^{2+} , Na^+) et (K^+) sont effectivement partiellement occupés. Voici nos principales conclusions de l'étude structurale qui ont un rapport à la stoechiométrie :

1. Le thorium occupe un site à multiplicité 2 (occupation incomplète à 1.82 ions).

TABLEAU 3. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'EKANITE TOUTS LIEUX CONNUS

	1	2	3	4	5
SiO ₂	55.6	54.60	54.50	52.18	57.92
Al ₂ O ₃		1.48			
ThO ₂	27.6	23.74	26.47	26.74	28.03
UO ₂	2.1	0.58	1.46	2.47	
Fe ₂ O ₃	0.5	0.10	0.17	0.18	
TR ₂ O ₃		2.39	0.36		0.47
PbO	0.8				0.07
CaO	13.7	10.44	7.54	6.00	4.92
MnO					1.64
MgO					0.17
Na ₂ O		2.63	3.51	3.53	3.36
K ₂ O		3.30	4.08	4.10	3.42
H ₂ O±		0.32	1.02	4.40	
F		0.26			
TOTAL	100.3	99.81 *	99.11	99.60	100.00 **

FORMULES POUR Si ⁴⁺ = 16.00										
Si ⁴⁺	16.00		15.50		16.00		16.00		16.00	
Al ³⁺			0.50	16.00						
Th ⁴⁺	1.81		1.53		1.77		1.87		1.76	
U ⁴⁺	0.13		0.04		0.10		0.17			
Fe ³⁺	0.11		0.02		0.04		0.04			
TR ³⁺			0.25		0.04				0.05	
Pb ²⁺	0.06	2.11	0.00	1.84		1.95		2.08	0.01	1.82
Ca ²⁺	4.22		3.17		2.37		1.97		1.46	
Mn ²⁺									0.38	
Mg ²⁺									0.07	
Na ⁺			1.45	4.62	2.00	4.37	2.10	4.07	1.80	3.71
K ⁺			1.19		1.53		1.60	1.60	1.21	
O ²⁻	40.32		30.67		39.67		39.96		38.08	
F ⁻			0.23	39.90						

1. Ceylan : P.E. Bottiveld, analyste (Anderson *et al.* 1961).

2. Asie centrale : T.A. Bourova, analyste (Ginzburg *et al.* 1965).
SrO 0.02% ; Cs₂O 0.001 ; Rb₂O 0.03 ; Li₂O 0.009. Échantillon n° 65185.

3. Asie centrale : Kazakova, analyste (Ginzburg *et al.* 1965).
Échantillon n° 65630.

4. Asie centrale : L.L. Leonova, analyste (Ginzburg *et al.* 1965).
Échantillon n° 65186.

5. Saint-Hilaire, P.Q., Canada : R. Coy-Y11, P. Hébert, G. Perrault et V. Kubat, analystes.

* Total incluant les éléments additionnels donnés sous 2 et corrigé pour F = O.

** Total recalculé à 100.00 pour l'analyse sèche.

2. Le sodium et le calcium occupent un site à multiplicité 4 ; nous avons aussi placé dans ce site le manganèse, qui est accessoire, et le magnésium, qui est pratiquement négligeable, pour arriver à une occupation de 3.71 sur 4.
3. Le potassium occupe un site à multiplicité 2 ; l'occupation de ce site est tout particulièrement incomplète (1.21 pour 2).
4. Quant aux atomes de silicium et d'oxygène, ils occupent respectivement des sites de multiplicité 16 (Si^{4+}) et 16, 16 et 8 (O^{2-}). L'affinement cristallographique suggère une occupation complète et nos mesures analytiques s'accordent certainement avec une occupation maximale de ces sites.

La formule suivante nous semble donc certaine : $\text{Th}_{2-x}(\text{Na,Ca})_{4-y}\text{K}_{2-z}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}$ où $x = 0.18$, $y = 0.29$ et $z = 0.79$ pour l'ékanite de Saint-Hilaire, P.Q.

Dans une note antérieure, Chao *et al.* (1967) avaient reconnu le béryllium comme constituant majeur du matériel UK-4 ; cependant, la spectrographie d'émission elle-même ne nous a pas permis de déceler cet élément. Nous concluons que l'identification antérieure du béryllium comme constituant majeur était erronée, ou encore, que le matériau de l'analyse de Chao *et al.* (UK-4) ne correspondait pas, sur ce point, à l'ékanite.

LE RÔLE DE L'EAU

Résumons d'abord les faits :

- 1 — Dans un premier essai à la thermobalance, sur environ 10 mg d'ékanite recueilli dans des spécimens fraîchement obtenus de la pegmatite à Saint-Hilaire (moins d'un mois), nous avons mesuré une perte de poids de 13.7% (atmosphère d'argon, débit de 10 litres à l'heure). A une vitesse de chauffe de 10° C par minute, l'eau était chassée entre 100° et 700° C.
- 2 — Dans un deuxième essai à la thermobalance, sur un échantillon de 10 mg d'ékanite un peu moins frais (deux à trois mois), nous avons mesuré une perte de poids de 11.6%. 80% de cette eau part à 105° C sous vide, 15% part graduellement entre 105° et 300° C et le reste quitte la structure entre 300° et 800° C.
- 3 — Dans un dernier essai à la thermobalance, sur 30 mg d'ékanite exposé à l'air du laboratoire pendant six mois, nous avons mesuré une perte totale de poids de 3.4%. 50% de la perte en poids a lieu à 105° C. sous vide, 40% entre 105° et 300° C et 10% entre 300° et 800° C.
- 4 — La perte en poids ne modifie aucunement l'aspect du cliché Debye-Scherrer ; le cliché Debye-Scherrer d'un échantillon d'ékanite com-

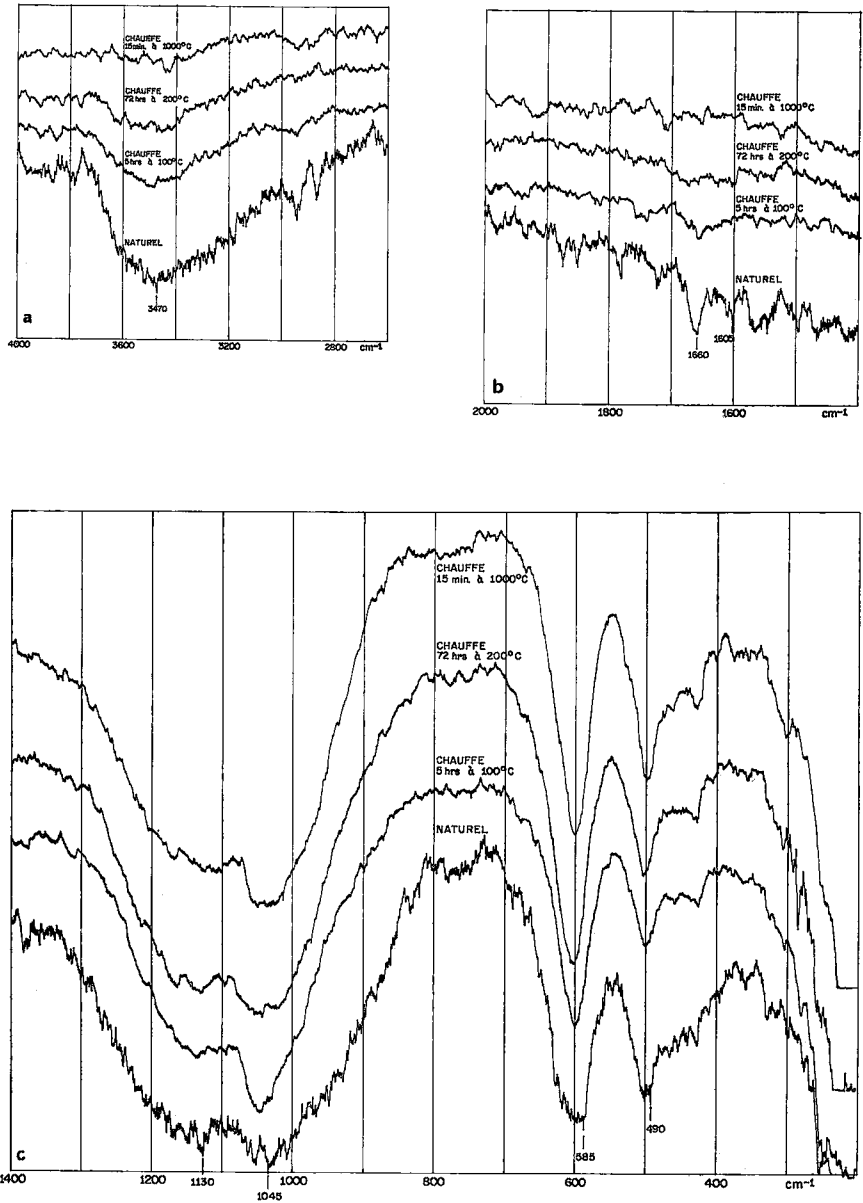


FIG. 2. Spectres d'absorption infra-rouge pour l'ekinite naturelle et chauffé : (a) région de 4000 à 2700 cm^{-1} (b) région de 2000 à 1400 cm^{-1} (c) région de 1400 à 200 cm^{-1} . Noter la bande d'absorption à 3470 cm^{-1} et les pics à 1660 et 1605 cm^{-1} (H_2O^-).

plètement desséché après 15 minutes sous vide à 800° C (sa masse contrôlée à la thermobalance est alors stabilisée) est identique à celui obtenu avec un échantillon d'ékanite frais.

- 5 — L'analyse par spectrophotométrie dans l'infra-rouge (Fig. 2) nous indique que les pertes en poids observées à la thermobalance correspondent à l'expulsion de l'eau (bande d'absorption assez large à 3470 cm^{-1} ; pics d'absorption à 1660 et 1605 cm^{-1}).
- 6 — L'application de la technique de Donnay & Almann (1970, 1971) à l'analyse des valences et des distances interatomiques nous amène aussi à la conclusion que l'eau de l'ékanite est surtout de l'eau d'absorption (Tableau 4). En effet, le calcul des charges distribuées à chacun des cations par chacun des anions établit à 2.08, 2.07 et 1.78 la somme des valences négatives aux sites O_1 , O_2 et O_3 respectivement : donc ces sites sont occupés surtout par des O_2^- , quoique il y ait probablement un peu de $(OH)^-$, *ca.* 1.92 $(OH)^-$ pour équilibrer les charges électriques sur un total de 40 sites : la technique de Donnay & Almann (1970, 1971) nous amène à la conclusion que ces ions $(OH)^-$ occupent probablement le site O_3 .

Nous concluons que l'eau de l'ékanite est surtout de l'eau d'absorption (90%) et qu'une faible quantité (*ca.* 10%) peut exister sous la forme d'ions $(OH)^-$ en remplacement de O_2^- dans les sites O_3 de la structure.

DIAGNOSTIC

Au Mont Saint-Hilaire, on reconnaîtra facilement l'ékanite par ses formes cristallines : dans les matériaux où nous l'avons observé, l'ékanite est bien cristallisé. Le prisme $\{100\}$, le pinacoïde $\{001\}$ et l'allongement suivant $[001]$ sont caractéristiques : les ensembles mimétiques en forme de croix tri-dimensionnelle sont fréquents.

Au laboratoire, le cliché Debye-Scherrer est sans doute le meilleur moyen de faire l'identification : le fichier de diffraction- x du J.C.P.D.S. (Joint Committee on Power Diffraction Standards) contient peu de cartes pour des substances avec les mêmes trois plus importantes lignes de diffraction- x que l'ékanite (3.38 à 100, 3.32 à 55 et 5.30 Å à 45). D'ailleurs, aucune de ces substances ne contient de thorium ou d'uranium.

Quant à sa composition chimique, l'ékanite se distingue facilement des autres silicates de thorium. La thorite et la huttonite correspondent à ThSiO_4 , donc des teneurs plus élevées en ThO_2 et plus faibles en SiO_2 . La thorogummite et toutes ses variétés (voir Frondel 1953) contiennent peu ou pas d'autres constituants que ThO_2 , SiO_2 et H_2O . Parmi les espèces à

TABLEAU 4. DISTANCES INTERATOMIQUES ET VALENCES ESTIMÉES DES LIAISONS
DANS L'ÉKANITE DE SAINT-HILAIRE

— Pour les distances interatomiques, voir Richard & Perrault (1972).
— D'après la méthode de calcul de Donnay & Allmann (1970, 1972).

Anions	Cations <i>viii</i> _(Th⁴⁺, Ce⁴⁺, Pb²⁺)	<i>xii</i> _{K¹⁺}	<i>viii</i> _(Na¹⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺)	<i>iv</i> _{Si⁴⁺}	$\sum_c v$
<i>iii</i> _{O₁}	(1) 2.93 (4) (0.075)			(2) 1.61 (1) (1.000)	2.08
<i>iii</i> _{O₂}			(1) 2.63 (4) (0.150)	(1) 1.62 (1) (0.980)	
<i>iv</i> _{O₃} (O ²⁻ , OH ⁻)	(1) 2.41 (8) (0.454)	(1) 3.16 (8) (0.039)	(1) 2.45 (4) (0.202)	(1) 1.57 (1) (1.083)	1.78
L max.	2.76	3.33	3.12	2.13	
L' max.	2.74	3.45	3.18	2.12	
\bar{L} obs.	2.41	3.08	2.54	1.61	
\bar{L} s.p.	2.43	2.97	2.49	1.62	
p	7.31	8.33	3.97	3.22	
v_i	3.63/8	0.60/12	1.40/8	4.00/4	
$\sum_a v$	3.63	0.61	1.41	4.00	

- iii*_{O₁} : Site O₁ environnement 3.
 (1) 2.93 (4) : Longueur de la liaison O₁—K; O₁ à 1 voisin K; K: 4 voisins O₁.
 (0.075) : Valence attribuée à la liaison O₁—K, calculée à partir de la longueur de cette liaison.
 L max. : Longueur maximum observée par ce type de liaison.
 L' max. : Longueur maximum corrigée pour les lacunes.
 \bar{L} obs. : Longueur moyenne observée dans l'ékanite.
 \bar{L} s.p. : Longueur moyenne obtenue à partir des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt (1969).
 $\sum_a v$: Valences des liens émanant d'un cation, sommées sur tous les anions voisins.
 $\sum_c v$: Valences des liens émanant d'un anion, sommées sur tous les cations voisins.
 p : Constante utilisée dans le calcul des valences.
 v_i : Charge ionique / nombre de proche voisin.

statut douteux, l'eucrasite (Dana 1892) a une composition chimique voisine de l'ekinite, mais les terres rares sont beaucoup plus abondantes dans l'eucrasite (ca. 15%).

NOMENCLATURE

Nous avons hésité longuement avant d'accepter d'utiliser le nom d'ekinite pour désigner le matériau UK-4 de Saint-Hilaire. Pour plusieurs raisons. L'ekinite du lieu de découverte (Ceylan) est métamict. Donc, le cliché Debye-Scherrer sur le matériel naturel ne permettrait pas de faire le lien entre les deux. De plus, l'ekinite du lieu de découverte ne contenait pas de sodium ni de potassium, tandis que celui de Saint-Hilaire en contient des quantités essentielles.

L'exemple de l'usage russe (Ginsburg *et al.* 1965; Mokeyeva & Golovastikov 1966) pour le matériau d'Asie centrale nous a finalement amené à appliquer le nom d'ekinite au matériau UK-4 de Saint-Hilaire.

Les variations connues dans la composition chimique de l'ekinite (Tableau 3) laissent prévoir l'éventuelle découverte de matériaux dont les formules seraient comprises entre (1) $\text{Th}_2\text{Ca}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{40}$, (2) $\text{Th}_2\text{Na}_4\text{K}_2\text{Si}_{16}[\text{O}_{38}(\text{OH})_2]$ et (3) $\text{Th}_2\text{Mn}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{40}$. Il serait éventuellement utile de désigner les termes sodiques et manganifères de cette solution solide par de nouveaux noms : on peut même concevoir trois autres termes uranifères de cette solution solide. L'ekinite de Saint-Hilaire est la moins calcique des ekanites connues (1.46 ions sur 4.00) ; ce n'est toutefois pas la plus sodique (1.80 ions sur 4.00 alors que l'ekinite no 4 du tableau 3 en contient 2.10 sur 4.00) : les ions Na^+ sont plus importants que les ions Ca^{2+} mais moins importants que les ions Ca^{2+} et Mn^{2+} pris ensemble (1.84). De plus, il est incontestable que l'occupation partielle des sites (surtout ceux de K) rende difficile une nomenclature rationnelle de ces minéraux. Compte tenu du fait que la solution solide « ekanite » est très imparfaitement connue (3 lieux de découverte et cinq analyses chimiques seulement), et compte tenu de l'usage russe du nom « ekanite », nous avons préféré éviter l'introduction d'un nouveau nom pour le minéral de Saint-Hilaire, même si l'ekinite de Saint-Hilaire est très différente de l'ekinite type (Ceylan).

REMERCIEMENTS

Les travaux associés à l'identification et la caractérisation de cette espèce minérale ont été réalisés grâce aux octrois A-1180 du Conseil National de Recherche, et 2-57 de la Commission Géologique du Canada. Ces

octrois visent à favoriser chez nous les recherches scientifiques autour de la mission « Minéralogie et pétrologie du Mont Saint-Hilaire ». Nous sommes reconnaissants à nos collègues, Gaston Pouliot, Guy Valiquette et Henri Vincent, d'avoir accepté de faire la lecture critique de notre manuscrit ; les corrections qu'ils ont suggérées étaient des plus pertinentes.

REFERENCES

- ANDERSON, B.W., CLARINGBULL, G.F., DAVIS, R.J. & HILL, D.K. (1961) : Ekanite, a new metamict mineral from Ceylon. *Nature* **190**, 997.
- BOISSONNEAULT, JEAN (1966) : La Minéralogie des intrusions alcalines du Mont Saint-Hilaire, P.Q. *Thèse M.Sc.A.*, École Polytechnique de Montréal.
- CHAO, G.Y., HARRIS, D.C., HOUNSLOW, A.W., MANDARINO, J.A. & PERRAULT, G. (1967) : Minerals from the nepheline syenite, Mont Saint-Hilaire, P.Q. *Can. Min.* **9**, 109-123.
- CLARK, T.H. (1955) : Saint-Jean — Belœil Area. *Ministère des Richesses Naturelles, Québec*, Geol. Report **66**.
- DANA, E.S. (1892) : *The System of Mineralogy of J.D. Dana*. Sixième édition par E.S. Dana, J. Wiley & Sons, New York.
- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970) : How to recognize O^{2-} , $(OH)^-$ and H_2O in crystal structures determined by x-rays. *Am. Min.* **55**, 1003-1015.
- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1972) : Structural relations between pumpellyite and ardennite. *Acta Cryst.* (à paraître).
- DONNAY, J.D.H. & HARKER, D. (1940) : Nouvelles tables d'extinction pour les 230 groupes de recouvrements cristallographiques. *Naturaliste Canadien* **67**, 33-69.
- FRONDEL, C. (1953) : Hydroxyl substitution in thorite and zircon. *Am. Min.* **38**, 1007-1018.
- GINZBURG, I.V., SEMENOV, E.J., LEONOVA, L.L., SIDORENKO, G.A. & DOUSMATOV, V.D. (1965) : Un ekanite cristallin de l'Asie Centrale, riche en alcalies. Dans *Données additionnelles sur les minéraux de l'U.R.S.S.*, Moscou, 1965, pp. 57-72. (En Russe).
- GÜBELIN, E.J. (1961) : Ekanite. *Gems and Gemmology* **10**, 165-179.
- GÜBELIN, E.J. (1962) : Ekanite. *Gemmologist* **31**, 142-159 et 165-169.
- HURLEY, P.M. *et al.* (1961) : Progress report on Rb-Sr petrology and geochronology of the Monteregian Hills, Quebec. Ninth annual report for 1961, U.S. Atomic Energy Commission, pp. 151-160. Tel que cité dans *Gold* (1963).
- MOKEYEVA, V.J. & GOLOVASTIKOV, N.I. (1966) : The crystal structure of ekanite $Th K (Ca, Na)_2Si_8O_{20}$. *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.* **167**, 106-108 (dans la traduction anglaise). Publication originale en russe : Kristallicheskaya struktura ekanite $Th K (Ca, Na)_2Si_8O_{20}$. *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 1966, **167**, 1131-1134.
- PERRAULT, G. (1969) : Field trip no. 9, Mineralogy at Mont Saint-Hilaire, P.Q. Dans *Guidebook for the Geology of the Monteregian Hills*. Édité par Gaston Pouliot. Min. Assoc. Canada, 1969.
- PERRAULT, G. (1970) : Alkaline Rocks : the Monteregian Hills. *Can. Min.* **10**, 299-598.
- PERRAULT, G., SEMENOV, E.I., BIKOVA, A.V. & CAPITONOVA, T.A. (1969) : La Lemoynite, un nouveau silicate hydraté de Zirconium et de Sodium de Saint-Hilaire, Québec. *Can. Min.* **9**, 585-596.
- PERRAULT, G., VICAT, J., SANG, N. (1969) : UK-19-1 et UK-19-2, deux nouveaux silicates hydratés de niobium du Mont Saint-Hilaire, P.Q. Résumé dans *Can. Min.* **10**, 143-144.

- RICHARD, P. & PERRAULT, G. (1972): La structure cristalline de l'ekinite Th_{2-x}
 $(\text{Na}, \text{Ca})_{4-y}\text{K}_{2-z}\text{Si}_{16}\text{O}_{40}$. *Acta Cryst.* **B28**, 1994-1999.
- SHANNON, R.D. & PREWITT, C.T. (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides.
Acta Cryst. **B25**, 925-946.
- WOOSTER, W.W. (1957): *Experimental Crystal Physics*. Clarendon Press, Oxford.
- Manuscript received November, 1971.*