# CR2024-01

Le lithium au Québec : potentiel minéral et outils d'exploration – Phase 1, projet 2023-02

**Documents complémentaires**

***Additional Files***



**Licence**

***License***

**Cette première page a été ajoutée au document et ne fait pas partie du rapport tel que soumis par les auteurs.**

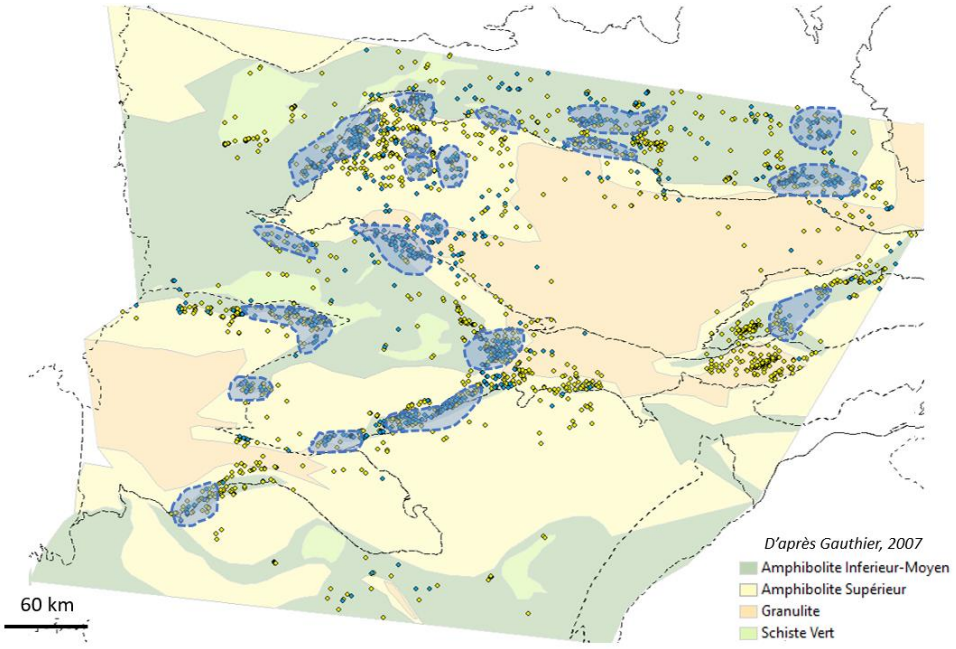
***Ressources naturelles et Forêts***

Québec

consorem
CONSORTIUM DE RECHERCHE EN EXPLORATION MINÉRALE

# Le lithium au Québec : potentiel minéral et outils d'exploration – phase 1

Morgane Gigoux, Ph. D.
Silvain Rafini, géo., Ph. D.




Projet 2023-02

## Avertissement

Ce document présente certains résultats des travaux de recherche du CONSOREM (Consortium de Recherche en Exploration minérale) rendus publics au bénéfice de l'ensemble de la communauté géoscientifique, ceci après la période de confidentialité prévue aux règlements généraux du CONSOREM.

Bien que ce document ait subi un processus d'évaluation interne, des erreurs ou omissions peuvent s'y retrouver et seul CONSOREM en assume la responsabilité.

Le contenu du document demeure la propriété de son auteur et du CONSOREM et peut être reproduit en totalité ou en partie à des fins non commerciales en citant la référence suivante :

*Gigoux, M., Rafini, S., 2024. Le lithium au Québec : potentiel minéral et outils d'exploration – Phase 1. Rapport CONSOREM 2023-02, 26p.*

Toutefois, la reproduction multiple de ce document, en tout ou en partie, pour diffusion à des fins commerciales est interdite, sauf avec la permission écrite de CONSOREM.

consorem
CONSORTIUM DE RECHERCHE EN EXPLORATION MINÉRALE

Université du Québec à Chicoutimi
555, boulevard de l'Université
Chicoutimi, QC, G7H 2B1
Tél. : (418) 545-5011 poste 5634

Courriel : **consorem@uqac.ca**
Site Web: **www.consorem.ca**

## Résumé

Ce projet s'inscrit dans le cadre de l'entente CONSOREM-MRNF pour le développement d'outils géotechnologiques pour l'exploration des métaux précieux, usuels et des minéraux critiques et stratégiques au Québec.

Ce travail combine les approches géochronologiques, minéralogiques, lithologiques, géochimiques, statistiques et structurales. À l'échelle mondiale, les gisements de type Lithium-Césium-Tantale (LCT) les plus importants sont associés aux cratons archéens (< 2640 Ma). Seulement trois intrusions de pegmatite lithinifère sont datées à ce jour au Québec (2632, 2628 et 2577 ±13 Ma), ce qui démontre l'existence de lacunes de connaissances géochronologiques en regard du nombre de découvertes et de projets actifs sur le territoire. Il existe une relation spatiale entre la distribution des pegmatites, le métamorphisme, les encaissants de composition mafique-ultramafique et les contacts de sous-provinces et/ou les limites de cratons. En effet, ces dernières sont très certainement caractérisées par la présence de failles transcrustales anciennes régulièrement réactivées au cours des grandes périodes métallogéniques (Lavoie *et al.*, 2022).

Dans un premier temps, les échantillons de granites hyperalumineux avec des rapports d'éléments en traces Nb/Ta < 5 et Zr/Hf < 18 (Ballouard *et al.*, 2016) de la Baie-James ont été sélectionnés pour identifier les intrusions felsiques favorables de ce secteur. Cette méthode de discrimination géochimique a permis de générer 15 cibles ponctuelles à l'échelle régionale. Dans un second temps, une approche minéralogique a consisté à identifier les lithologies contenant de la muscovite et de tourmaline à partir des descriptions d'affleurements de roches felsiques provenant des géofiches du Système d'information géominière du Québec (SIGÉOM) afin de voir la distribution de ces minéraux à l'échelle régionale. Les résultats suggèrent une relation spatiale entre les limites de sous-provinces et des cratons et la présence de tourmaline au faciès des amphibolites. Ce facteur est un indicateur très encourageant pour identifier les contextes lithinifères, témoignant de la présence de bore dans le système magmatique, un élément léger pouvant être associé au lithium.

Une collaboration avec *Patriot Battery Metals* a permis de travailler sur le gîte Corvette à l'échelle locale. Ainsi, la base de données géochimiques confidentielle touchant ce gîte (n > 16 000) a été rendue disponible, ce qui a permis d'utiliser la méthode de statistiques multivariées UMAP (*Uniform manifold and projection*). Les résultats mettent en évidence le fort contrôle minéralogique sur la distribution des éléments (minéraux primaires et secondaires associés aux pegmatites LCT), ce qui témoigne bien de la complexité de ces systèmes magmatiques-hydrothermaux et laisse voir des implications géométallurgiques potentielles. L'UMAP révèle aussi que le comportement du gallium (Ga) est similaire à celui du lithium, ce qui permet de considérer cet élément comme un substitut au lithium (Li) lorsque ce dernier n'est pas présent dans une base de données. Cet élément peut être combiné au césium (Cs), à l'étain (Sn) et à l'arsenic (As) dans les roches encaissantes favorables (mafiques, ultramafiques et felsiques hyperalumineuses) afin d'identifier l'empreinte hydrothermale potentielle des systèmes pegmatitiques lithinifères aux échelles régionale et locale. En effet, des observations en forage montrent la présence de halos dans les encaissants mafiques et ultramafiques à l'approche des pegmatites minéralisées.

En parallèle, les observations structurales préliminaires soulignent l'importance des contrôles structuraux à toutes les échelles sur la mise en place des gîtes de lithium, avec de grandes similitudes avec les gîtes d'or de type orogénique. C'est l'une des raisons pour lesquelles la méthode de modélisation des paléopressions a été testée dans ce contexte métallogénique, avec un premier test réalisé sur le gîte *James Bay Lithium*. Les résultats montrent que les zones de

dépressurisation correspondent à la localisation des indices du SIGÉOM et du gîte lui-même. Ces zones seraient donc favorables à la mise en place des pegmatites lithinifères.

L'ensemble de ces approches ont permis de faire ressortir plusieurs secteurs présentant un potentiel pour le lithium à la Baie-James, dont certains coïncident avec des secteurs aurifères connus.

# Table des matières

**1- INTRODUCTION ET OBJECTIFS ..... 6**

**2- SECTEUR D'ÉTUDE ET DONNÉES UTILISÉES ..... 6**

**3- CONTRÔLES STRUCTURAUX ..... 7**

**4- GÉOCHRONOLOGIE, MINÉRALOGIE, GÉOCHIMIE ET FERTILITÉ ..... 8**

4.1 PÉRIODE MÉTALLOGÉNIQUE FAVORABLE ..... 8
4.2 MINÉRALOGIE FAVORABLE ..... 9
4.3 GÉOCHIMIE FAVORABLE ..... 11

**5- STATISTIQUES MULTIVARIÉES ..... 17**

**6- SECTEURS FAVORABLES ..... 22**

**7- CONCLUSIONS ..... 23**

**8- REMERCIEMENTS ..... 24**

**9- RÉFÉRENCES ..... 25**

# 1- Introduction et objectifs

Le lithium (Li) a été découvert en 1817 par le chimiste suédois Johan August Arfwedson grâce à l'analyse d'un minéral de pétalite ($LiAlSi_4O_{10}$). Il est depuis classé parmi les métaux alcalins et les éléments légers dans le tableau périodique de Mendeleïev. Deux fois moins dense que l'eau, le lithium va se concentrer dans l'écorce externe de la Terre, avec en moyenne 30 à 50 ppm dans la croûte continentale. Son utilisation actuelle est évidemment privilégiée pour les batteries électriques mais également dans la fabrication des céramiques et de verre. Le lithium est très utile comme fondant pour abaisser les températures de fusion dans l'industrie, tout comme le fluor. Il est également intégré dans certains médicaments pour rééquilibrer les neurotransmetteurs et réguler l'humeur.

À ce jour, le premier pays producteur de lithium est l'Australie avec le gisement de classe mondiale de Greenbushes, où le lithium est associé aux pegmatites de type Lithium-Césium-Tantale (LCT). Plus de la moitié des ressources mondiales estimées en lithium se trouvent dans les plaines salines de Bolivie, du Chili et d'Argentine (« triangle du lithium »), avec le lithium associé aux salars issus de l'évaporation d'anciennes saumures continentales. Ce classement met ainsi en évidence deux contextes géologiques et métallogéniques distincts propices au lithium. Cependant, les conditions socio-politiques ont une incidence sur l'accès aux ressources en Amérique du Sud. Il existe un enjeu majeur d'acceptabilité sociale avec le rejet des projets d'extraction par les communautés autochtones locales, au regard des problématiques de l'accès et des ressources en eau potable notamment.

Au Canada, le gisement de Tanco au Manitoba produit à nouveau du lithium depuis 2021 en sous-produit (Martins, 2024). Mine Québec Lithium (aujourd'hui North American Lithium) a produit du concentré de spodumène entre 1955 et 1965 au Québec et depuis sa remise en exploitation, la mine a récemment produit et expédié son premier concentré de spodumène en août 2023. Le Québec entre donc à nouveau dans le marché international.

Dans le détail, au Québec, il existe 34 indices de lithium plus ou moins travaillés et 8 gîtes à la Baie-James. Deux nouveaux indices ont été ajoutés à la liste dans le SIGÉOM en mars 2024, ceux de Cisco Est et Mikisiw. La Baie-James paraît être un contexte particulièrement fertile comparativement à l'Abitibi (14 indices travaillés et 2 gîtes), le Pontiac (2 indices travaillés) ou encore le Grenville (une ancienne mine, aucun indice travaillé). Ainsi il en ressort que le territoire d'Eeyou Istchee Baie-James semble particulièrement propice aux minéralisations lithinifères.

Trois principaux objectifs ont été proposés pour cette première phase : 1) documenter les différents critères favorables (lithologies, structures, métamorphisme, géochronologie, géochimie et minéralogie) pour la vectorisation des pegmatites de type LCT à partir de la littérature; 2) compiler et comparer avec des données au Québec; 3) identifier les zones favorables au Québec (avec un focus sur la Baie-James).

# 2- Secteur d'étude et données utilisées

Une compilation de 18 988 données lithogéochimiques publiques et privées a été réalisée dans le cadre de ce projet. La majorité des données sont distribuées en Abitibi et à la Baie-James. Un ensemble de données extérieures au Québec a commencé à être récolté également à des fins de comparaison (Manitoba, craton australien Yilgarn, Chine, Écosse, Alpes). Parmi les données compilées à la Baie-James, plus de 16 000 proviennent d'une base de données confidentielles du gîte de Corvette, suite à une collaboration initiée au cours du projet avec la compagnie minière Patriot Battery Metals.

Le travail s'est ainsi divisé à deux échelles à la Baie-James : 1) régionale, sur tout le territoire à partir des données publiques du SIGÉOM, puis 2) locale, à l'échelle du gîte de Corvette à partir des données privées de Patriot Battery Metals.

## 3- Contrôles structuraux

Un travail préliminaire sur les contrôles structuraux des pegmatites à lithium a été réalisé en collaboration avec Silvain Rafini. Ce travail sera approfondi dans le cadre de la phase 2 planifiée pour 2024-2025.

L'état des connaissances sur les gîtes de lithium a beaucoup augmenté au cours des dernières années, ce qui a fait ressortir de nombreuses similitudes avec les gîtes aurifères orogéniques. Le contrôle structural à toutes les échelles semble être une constante des minéralisations lithinifères découvertes dans la Province du Supérieur au Québec. Des points communs à la métallogénie de l'or en ressortent :

- À l'échelle régionale, l'association spatiale des minéralisations en lithium avec des failles régionales souligne l'importance, encore très peu documentée, de ces structures profondes en tant que métallotecte de premier ordre;
- À l'échelle du gîte, la géométrie des corps métallifères indique, dans la plupart des cas, une mise en place syncinématique, bien que l'inventaire exhaustif des caractéristiques structurales des gîtes découverts au Québec ne soit pas encore réalisé;
- À l'échelle de la pegmatite, l'identification et la description de textures de remplissage pulsatif est un trait commun avec les veines aurifères suggérant, par analogie, une dynamique périodique influencée par les fluctuations de la pression du fluide magmatique-hydrothermal. La présence de halos d'altération retreints autour des intrusions felsiques pegmatitiques vient conforter cette analogie.

À la différence du lithium, l'exploration aurifère est pratiquée et étudiée au Québec depuis plus d'un siècle et de nombreux outils ont été mis au point. Il apparaît donc pertinent de tester, pour l'exploration du lithium, certains de ces outils élaborés pour l'exploration aurifère. Parmi ces méthodes, le ciblage par la modélisation des paléopressions a fait école dans les années 2000 et a largement été utilisé en Australie (Groves *et al.,* 2000; Holyland et Ojala*,* 1997; McLellan *et al.,* 2014; Mair *et al.,* 2000) et au Québec (Rafini *et al.,* 2009, Rafini, 2010, Faure *et al*., 2009, Faure et Rafini, 2004).

La méthode de modélisation des paléopressions consiste à prédire la localisation des zones de basse pression au sein du réseau de failles, autrement dit de localiser, dans un bâtit structural, les pièges structuraux vers lesquels les fluides seront dirigés et dépressurisés. Ces zones sont cartographiables par simulation géomécanique, dont l'expertise a été développée au CONSOREM au cours du projet 2008-01 (Rafini, 2010).

Un test préliminaire visant à tester l'application de cette méthode pour expliquer les contrôles structuraux a été réalisé sur le gîte James Bay Lithium de la compagnie Arcadium Lithium, le long d'une faille de 1er ordre au contact des sous-provinces de Némiscau et de La Grande (Figure 1). La présence d'un synclinal à cœur de basalte est identifiée dans la zone d'inflexion de la faille, impliquant un contraste rhéologique local.

Ce test réalisé avec le logiciel UDEC a permis de confirmer plusieurs hypothèses qui étaient émises concernant les contrôles structuraux de la mise en place des intrusions pegmatitiques de ce gîte : le jeu dextre de la faille de premier ordre induit, à l'est de l'inflexion, un régime transtensif propice à l'endroit exact où sont localisées les intrusions minéralisées. Ce régime

transtensif est propice au développement de fractures en tension subverticales, tout à fait compatible, en première approximation, avec la géométrie des intrusions du gîte, analogues a des fentes de tension en échelon, orientées N-S et alignées le long de la faille, ESE, dans une cinématique de déformation rotationnelle dextre.

En conclusion, la modélisation géomécanique, un outil développé initialement pour l'exploration aurifère, est d'application très pertinente pour l'exploration des pegmatites à lithium. Cette approche devra être approfondie dans de futurs travaux. Deux applications sont envisagées : 1) à l'échelle local, dans l'optique d'analyser les contrôles structuraux sur la mise en place des intrusions minéralisées, et 2) à l'échelle régionale, dans une perspective de ciblage le long des failles majeures, comme métallotectes de premier ordre.

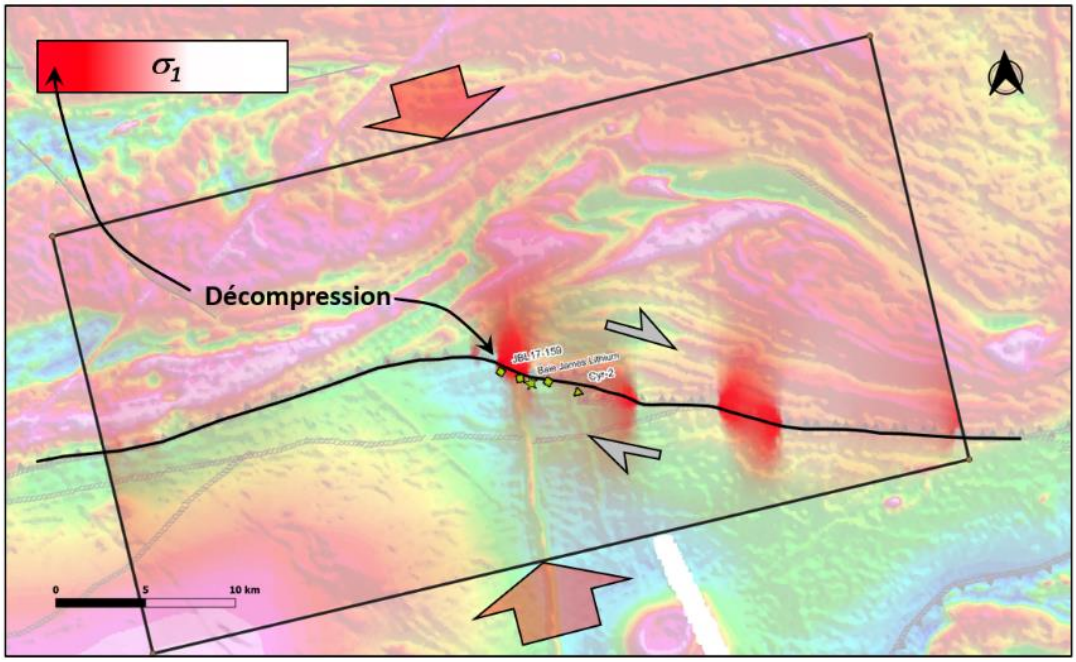



Figure 1. Résultat de la modélisation par paléocontrainte avec le logiciel UDEC dans le secteur de James Bay Lithium. Les zones en rouge correspondent aux secteurs de plus faibles pressions identifiés comme des pièges structuraux potentiels.

# 4- Géochronologie, minéralogie, géochimie et fertilité

## 4.1 Période métallogénique favorable

À l'échelle mondiale, la revue de littérature ne montre aucune époque métallogénique particulière pour la mise en place des gisements de lithium de type LCT. Ils se retrouvent depuis l'Archéen, pour les plus vieux au Swaziland (3 Ga, Afrique du Sud), en Abitibi associés à des granites peralumineux (entre 2,6 et 2,5 Ga), en passant par le protérozoïque grenvillien et jusqu'au cénozoïque dans les leucogranites de la chaîne hercynienne en Europe. Néanmoins, dans le détail, il est intéressant de noter que les plus gros gisements de ce type (tonnage et production) sont associés aux cratons archéens (p. ex. Greenbushes, Bikita, Tanco).

Une étude de Tkachev (2011) met en évidence une corrélation entre la mise en place de granites pegmatitiques et les grands cycles orogéniques au cours des temps géologiques. Il montre une relation entre les grands cycles de croissance crustale des continents et les différentes générations de pegmatites recensées à travers le monde. Il en ressort notamment un pic d'intensité importante

de production de granites pegmatitiques reliés au paléocontinent Laurentia, aux alentours de 2625 Ma. Il y a plus de 40 champs de pegmatites recensés pour cette période, ce qui en fait la période la plus importante au cours de l'Archéen pour la production de ce type de magma.

Au Québec il existe actuellement 3 pegmatites à spodumène datées : 1) Wabouchi à 2577 Ma, 2) Authier à 2632 Ma et 3) Lithium Amérique du Nord à 2628 Ma. Il est important de noter que la pegmatite de Wabouchi a le même âge que la pegmatite de Tanco (Manitoba) datée à 2,57 Ga et proche de celle de Greenbushes datée à 2,52 Ga. Il existe à la Baie-James des pegmatites minéralisées en or (Orphée à 2613 Ma), des veines de quartz aurifères (Mustang à 2622 Ma) ou encore des pegmatites/aplites stériles (2616 et 2615 Ma, 2607 Ma et 2603 Ma dans le secteur d'Éléonore), qui montrent des âges compris entre 2640 et 2600 Ma. Il existe aussi dans le secteur de Wabouchi des pulses pegmatitiques étalés sur 40-50 Ma, avec la mise en place de pegmatites à biotites (2621 Ma), suivies de pegmatites à muscovites plus jeunes (2594 Ma) jusqu'aux pegmatites à spodumène encore plus jeunes (2577 Ma). Cela amène des réflexions quant à la durée des processus de fusion partielle à l'échelle locale et régionale le long de structures majeures.

Les données géochronologiques à la Baie-James concordent avec les travaux de Tkachev (2011) et démontre un potentiel important sur le territoire au sein de cette période métallogénique favorable.

## 4.2 Minéralogie favorable

À partir de la distribution des affleurements provenant des géofiches (SIGÉOM, n=172 036), une sélection a été réalisée pour les roches felsiques au sens large (type « I ») afin de faire ressortir les occurrences de description de muscovite et de tourmaline. En effet, la littérature démontre une association quasi systématique du spodumène avec la muscovite et/ou la tourmaline. Le but est de déterminer si la distribution minéralogique à l'échelle régionale suit un patron spatial spécifique.

Le résultat illustré à la Figure 2 met en évidence l'existence de « champs de tourmaline » relativement restreints spatialement aux limites de sous-provinces, superposés aux faciès des amphibolites inférieurs à moyens. Néanmoins, deux secteurs caractérisés par la présence de tourmaline au nord s'éloignent de la limite de sous-provinces délimitant l'Opinaca du La Grande. Il s'agit des secteurs de Corvette et de Mirage. Ce sont deux secteurs traversés par des paléo-limites interprétées de cratons, comme suggéré par Lavoie *et al*. (2022). Il y a possiblement un lien entre la présence de tourmaline, la présence de pegmatites fertiles et ces paléo-limites. La présence de tourmaline est un indicateur encourageant pour vectoriser les contextes lithinifères. En effet, les pegmatites correspondent à des fins de séquence de cristallisation du magma enrichi en éléments légers tels que B, F, P, Li, $H_2O$. La présence de bore dans le système, élément constituant de la tourmaline, est donc de bon augure pour le lithium. Deux types de tourmalines sont observées dans les gîtes de lithium : 1) la schorl (couleur noire, chimie ferrifère), et 2) l'elbaïte (couleur rose-verte, chimie lithinifère). La première est régulièrement associée aux gîtes d'or orogéniques en Abitibi. Une étude de Daver *et al.,* (2020), démontre une origine mixte du bore grâce aux études isotopiques du bore basées sur les tourmalines schorl associées aux gîtes d'or le long de la faille Cadillac. Une partie de ces fluides seraient métamorphiques et d'origine profonde. Cette hypothèse supporterait ainsi un lien entre la présence de champs de tourmaline et les failles transcrustales à l'échelle régionale. L'hypothèse d'une intime relation entre les structures profondes et les pegmatites lithinifères est également supportée par les travaux de Gourcerol *et al.,* (2019).

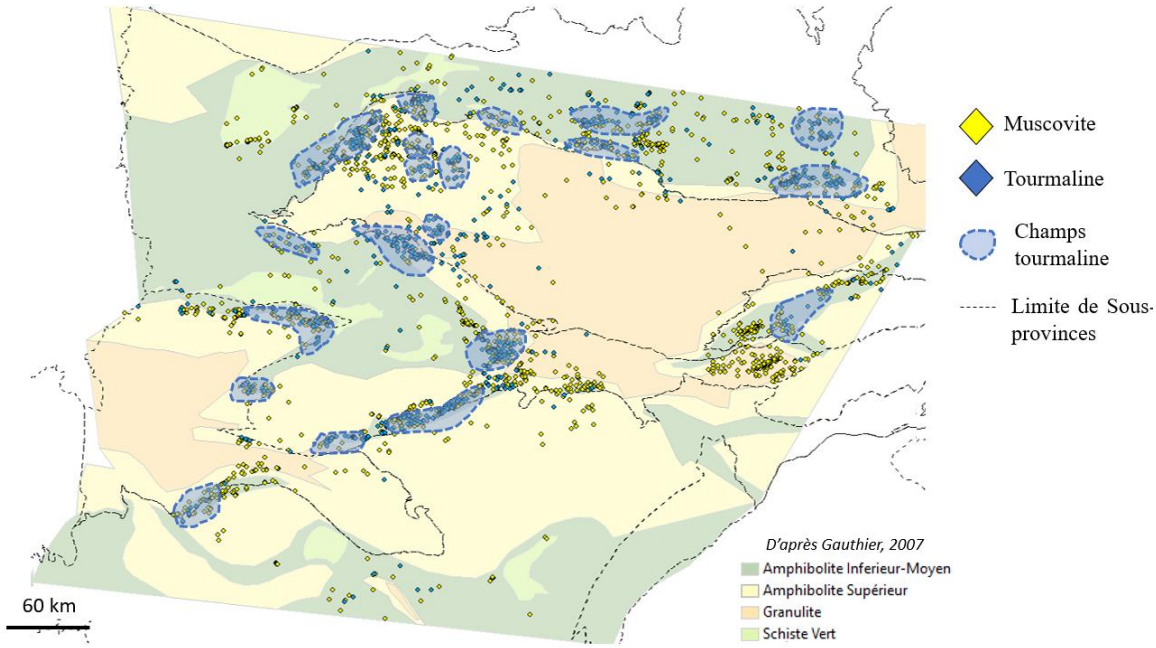



Figure 2. Distribution des occurrences de tourmalines (en bleu) et des muscovites (en jaune) d'après les descriptions d'affleurements dans les géofiches du SIGÉOM filtrées pour les roches felsiques de type I sur la carte métamorphique de Gauthier (2007) à la Baie-James.

Le lien entre les zones de suture et les minéralisations est connu dans la littérature. Un exemple est l'ancienne zone de suture de l'océan Iapétus qui est directement utilisé comme argument promotionnel par la compagnie Stratabound Minerals Corp. en 2024 pour démontrer l'association spatiale entre le gisement aurifère McIntyre Brook et leurs nouvelles découvertes à proximité le long de la zone de suture (Figure 3). Des pegmatites LCT sont également présentes non loin de cette zone de suture identifiée en Irlande (Barros *et al.,* 2022). Les pegmatites lithinifères sont opportunistes et vont réemprunter les zones de faiblesses majeures, déjà utilisées par les systèmes aurifères orogéniques antérieurs par exemple.

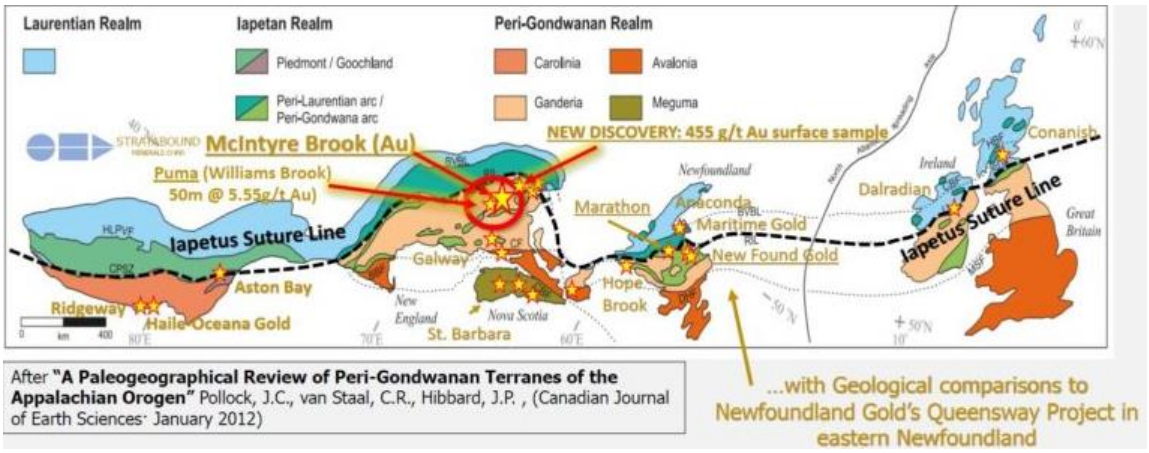



Figure 3. Reconstitution paléogéographique de la zone de suture Iapetus utilisée par la compagnie Stratabound Minerals Corp. (2024) pour promouvoir les nouvelles découvertes aurifères dans les Appalaches.

## 4.3 Géochimie favorable

Dans un premier temps, une compilation de 36 730 échantillons lithogéochimiques (SIGÉOM) distribuée sur le secteur d'étude a permis de sélectionner les échantillons associés aux lithologies ignées felsiques. Sur un total de 2 276 échantillons sélectionnés, plusieurs méthodes analytiques différentes (dissolution et analyse) ont été utilisées pour la détection de Li. La distribution hétérogène de ces échantillons associée aux différentes méthodes d'analyses et de dissolution (Figure 4) entraîne un biais important pour les calculs des niveaux de base des teneurs en lithium dans les roches et par conséquent la détection de seuils anomaux (grande variabilité dans les limites de détection minimales et maximales). Il est nécessaire d'être rigoureux et prudent avec l'utilisation des valeurs en lithium dans le SIGÉOM.

Une seconde sélection a été réalisée à partir des diagrammes de classification géochimiques des roches dans LithoModeleur (Middlemost, 1985; Large *et al.,* (2001) et Frost *et al.,* 2001). Un total de 289 échantillons granitiques peralumineux « frais » a été retenu pour évaluer leur degré de fertilité.

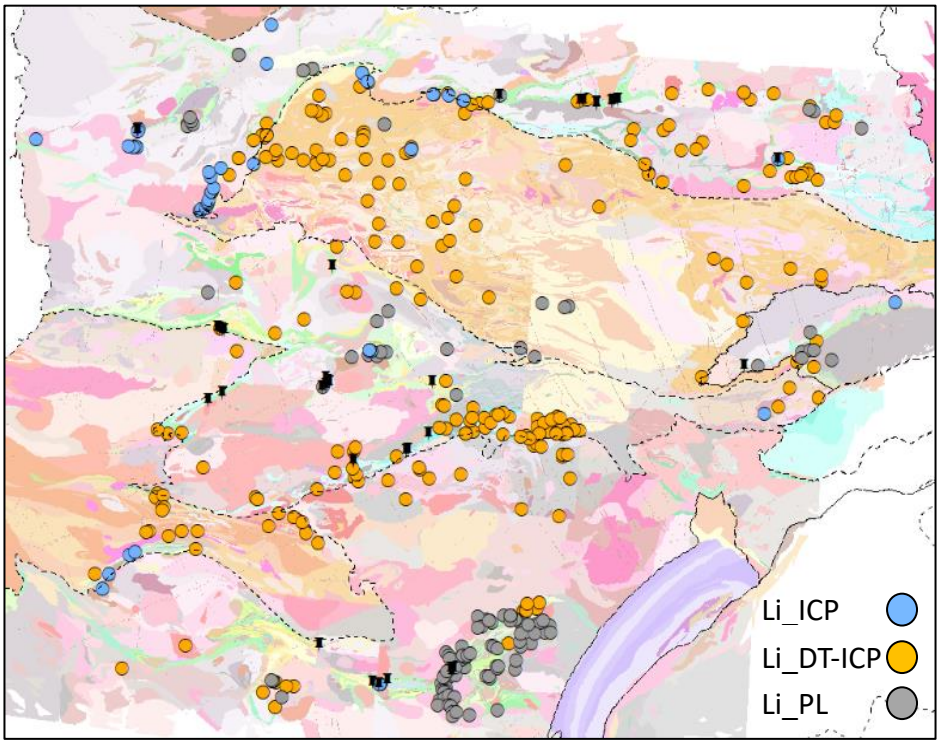



Figure 4. Distribution des échantillons d'intrusions felsiques sélectionnés, en fonction des trois méthodes d'analyses et de dissolution retenues dans ce travail. ICP = plasma à couplage inductif + MS/AES/OES et digestion aqua regia; DT = digestion totale 4 acides + ICP-AES/OES; PL = analyses par émission plasma.

Le diagramme de Ballouard *et al.* (2016) a été testé pour évaluer la fertilité et comparer les granites et pegmatites peralumineux du craton Yilgarn avec ceux de la Baie-James (Figure 5A et B). Après avoir identifié distinctement la signature fertile de Greenbushes dans le champ fertile du diagramme (Figure 5B), la même démarche a été appliquée aux granites peralumineux de la Baie-James. Il en ressort 14 échantillons localisés dans le champ fertile dont 3 ont été estimés comme des cibles de priorité 1, au regard de leurs teneurs plus élevées que les moyennes crustales en Li et Sn.

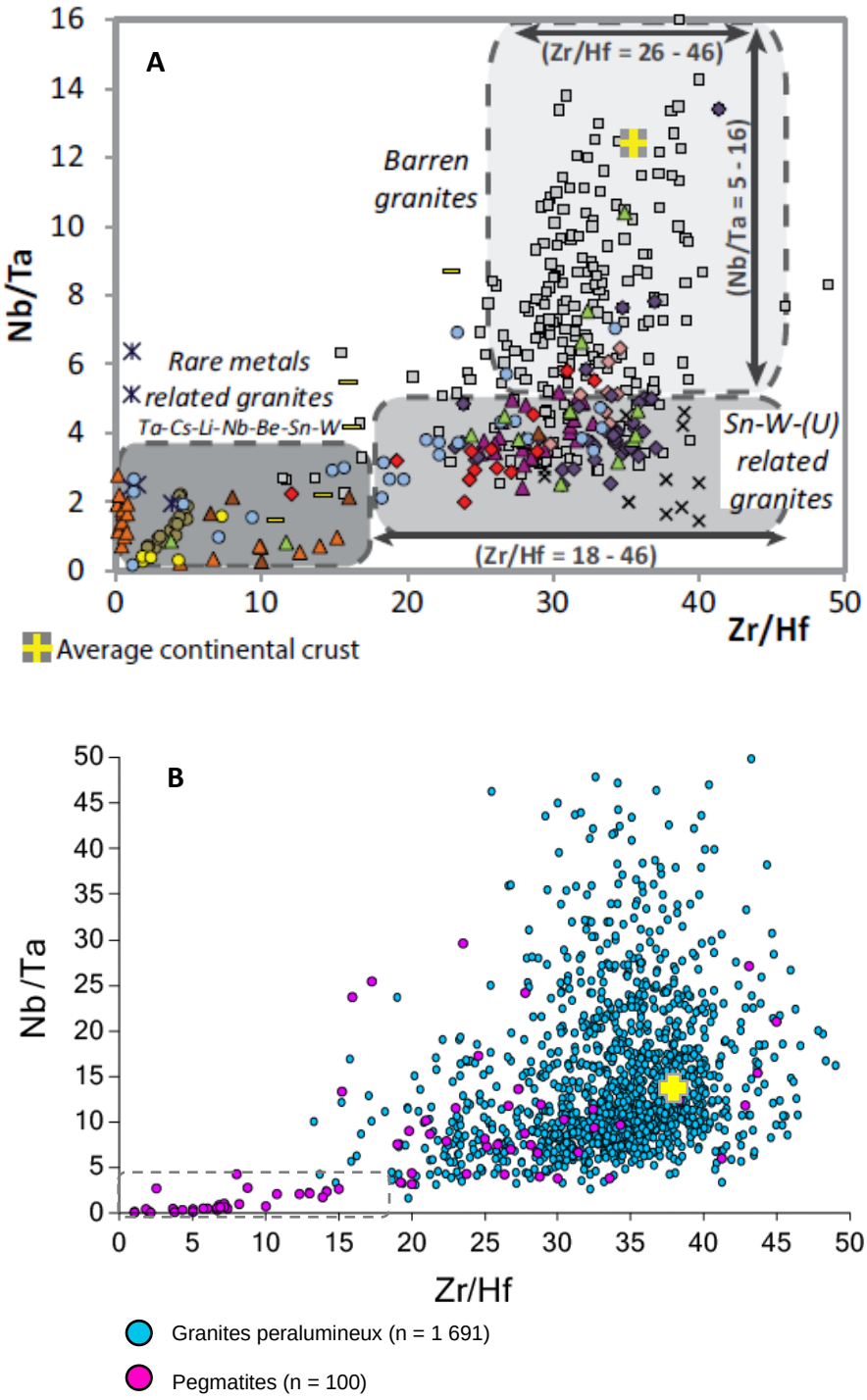



Figure 5. A) Diagramme de fertilité des granites peralumineux, basé sur une compilation de granitoïdes post-archéens du monde d'après Ballouard *et al.,* 2016; B) Distribution des échantillons de granites peralumineux et des pegmatites de l'Ouest australien (Craton Yilgarn, données gouvernementales australiennes publiques du département des mines, de l'industrie et de la sécurité).

En parallèle, une base de données géochimique de plus de 18 000 échantillons a été compilée à partir de données publiques de la littérature et de données confidentielles. Ces données sont essentiellement distribuées à la Baie-James et en Abitibi. Dans le cadre de cette première phase, une entente de confidentialité a été signée avec Patriot Battery Metals afin d'avoir accès à plus de 16 000 échantillons lithogéochimiques du gîte de Corvette distribués sur 258 forages (Figure 6). La majorité des données proviennent du secteur CV5. L'accès à cette base de données a permis de faire ressortir des vecteurs géochimiques à l'échelle locale qui ont été testés ensuite à l'échelle régionale.

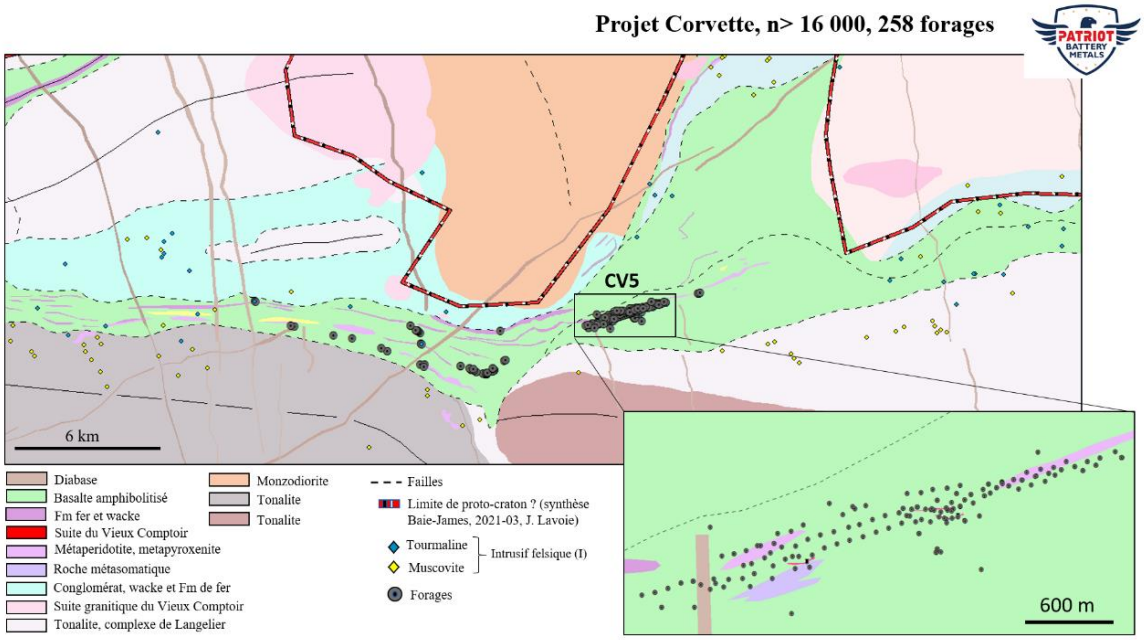



Figure 6. Carte géologique et distribution des forages dans le secteur de Corvette.

Le comportement de Cs, Rb, Li et Sn a été étudié en détail le long de certains forages de la propriété. Un exemple de la distribution et du comportement de ces éléments le long du forage CF21-001 est illustré sur la Figure 7. Une augmentation des concentrations est observée à l'approche des contacts lithologiques entre les encaissants mafiques et les pegmatites fertiles. Dans le détail, on visualise une augmentation de Li de 86 à 2 000 ppm en 25 m dans les amphibolites et de 292 à 856 ppm dans les roches sédimentaires sur 20 m. Il semble également y avoir une relation entre l'épaisseur des pegmatites et le facteur d'enrichissement des halos hydrothermaux. En effet, à l'approche de la pegmatite la plus profonde à 200 m, épaisse d'environ 10 m, il y a une augmentation de 5 fois la concentration en lithium au contact lithologique (Figure 7). Par contre, à l'approche de la pegmatite plus épaisse (40-50 m), le facteur est de 23 fois la concentration en lithium. La même constatation est faite pour Cs, Rb et Sn.

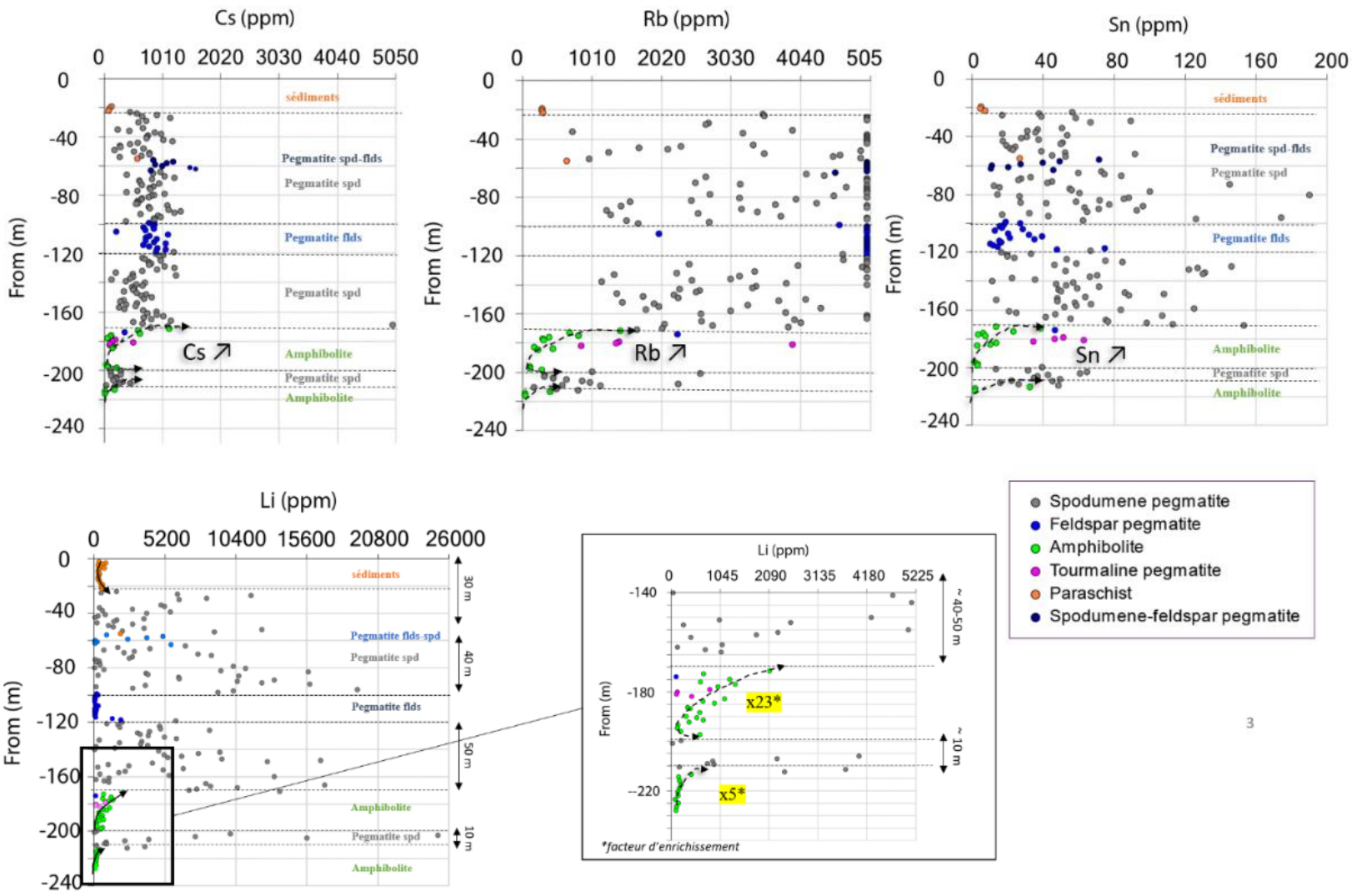



Figure 7. Distributions et comportements de Cs, Rb, Sn et Li le long du forage CF21-001 (Corvette), en fonction des lithologies encaissantes et de la minéralogie.

Les travaux de Errandonea-Martin *et al.,* (2022) montrent l'existence de halos hydrothermaux dans les encaissants sédimentaires autour des pegmatites à spodumène au Portugal (Figure 8A). Ils observent une forte remobilisation et des gains de masse en Cs, Sn, As, Li et B au cours de l'altération hydrothermale dans les roches sédimentaires altérées (Figure 8B). Des phénomènes de diffusivité et de solubilisation/remobilisation des éléments traces aux contacts lithologiques entre les gabbros et les pegmatites sont également décrits à Tanco (Van Lichtervelde, 2006 et Van Lichtervelde *et al*., 2006). Par comparaison, ces phénomènes sont reconnus pour les pegmatites à émeraudes dans lesquelles le vanadium (V) et le chrome (Cr), deux éléments responsables de la couleur verte des béryls, sont issus du métasomatisme des roches ultramafiques ou mafiques (Groat *et al*., 2014). Aussi il existe des modélisations expérimentales réalisées pour améliorer la compréhension de la solubilisation des éléments (p. ex. Nb, Ta, Mn) lors des interactions fluides-magmas au cours du métasomatisme des encaissants pour la famille des pegmatites à métaux rares (McNeil *et al*., 2020).

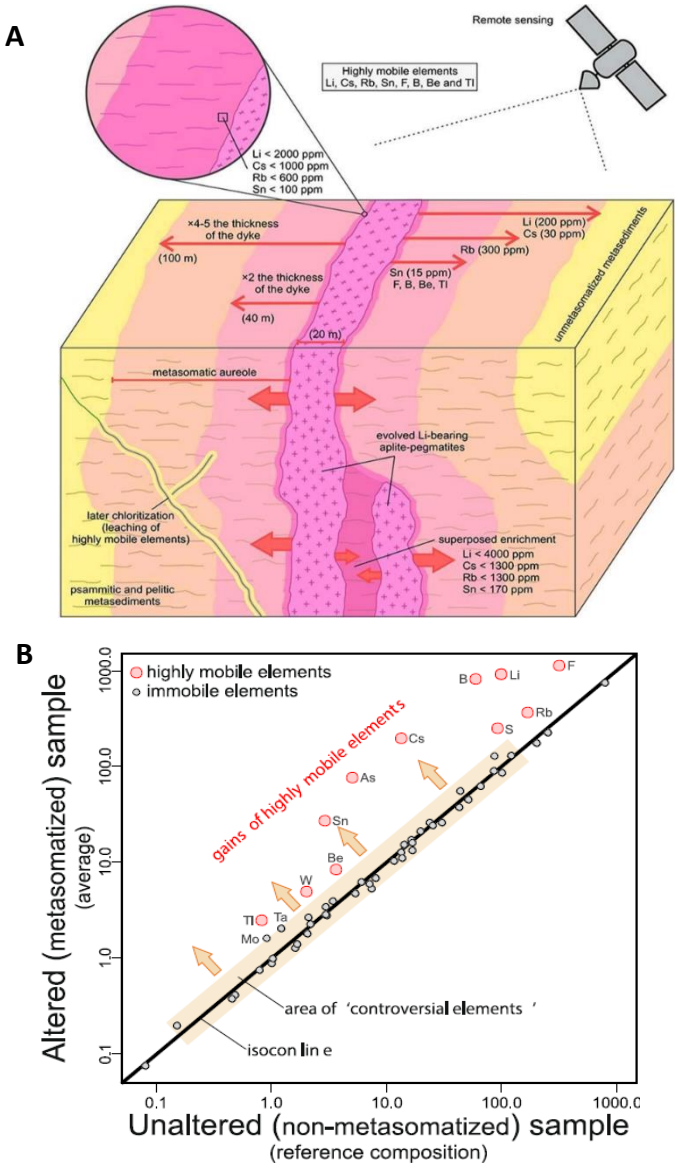



Figure 8. A) Bloc 3D schématique des halos hydrothermaux dans les encaissants métasédimentaires autour des pegmatites lithinifères au Portugal d'après Errandonea-Martins *et al*., (2022); B) Droite isochrone des éléments mobilisés dans les échantillons de roches sédimentaires altérées par rapport aux échantillons frais.

Le comportement de Cs, Rb, Li et Sn est similaire à celui observé à Corvette dans les encaissants métasédimentaires à l'approche des zones à spodumène (Figure 9). On observe une augmentation des teneurs sur 6 m avec des concentrations maximales au contact de la pegmatite, jusqu'à 180 ppm en Cs, plus de 1 800 ppm en Li, 50 ppm de Sn et plus de 500 ppm en Rb. Les facteurs d'enrichissements varient de 2,5 fois (Rb) à 25 fois (Sn).

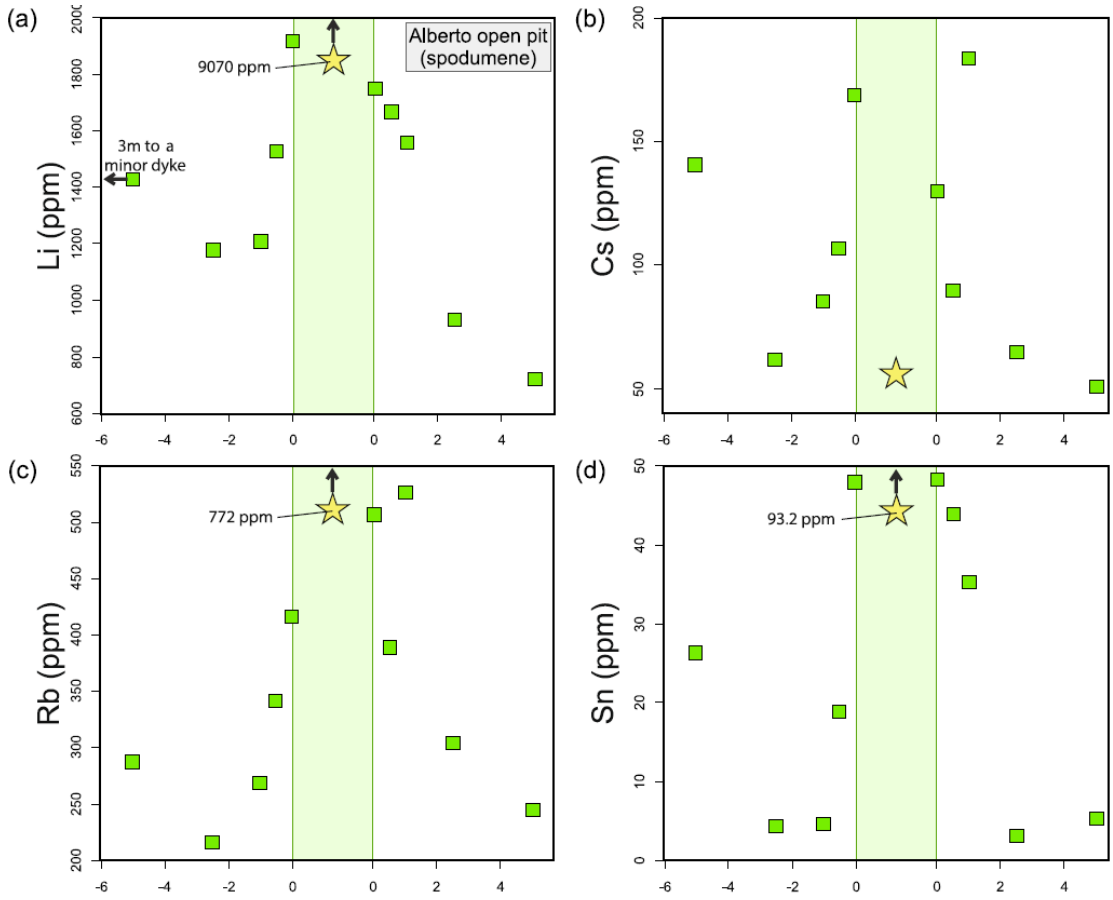



Figure 9. Comportement de Li, Cs, Rb et Sn dans les encaissants à l'approche des zones à spodumène du gîte Alberto (Errandonea-Martins *et al.,* 2022).

L'étendue de ces halos semble variable, et certainement en lien avec la taille des champs de pegmatites et l'épaisseur des dykes, la nature/réactivité/perméabilité des encaissants et l'intensité de l'altération hydrothermale. Tout comme pour les systèmes d'or orogéniques, la taille et la géométrie des halos sont difficiles à anticiper, et peuvent varier de 5 cm à 2 km dépendamment des systèmes minéralisateurs aurifères (Genna, 2018). La distribution et l'amplitude des halos hydrothermaux associés aux pegmatites LCT restent encore relativement énigmatiques; une meilleure compréhension serait bénéfique pour optimiser l'exploration minérale.

À l'échelle régionale, les médianes de Cs, Ga et As ont été utilisées par lithologie favorable d'encaissants (basaltes, gabbros, roches ultramafiques, roches felsiques peralumineuses) afin de calculer des ratios de chaque échantillon lithologique sur les médianes de chaque lithologie. Une classification en centile de ces ratios a été calculée afin de faire ressortir les zones favorables pour

la prospection du lithium, superposées aux champs de tourmaline déterminés précédemment, et aux limites de sous-provinces. Les résultats sont illustrés en carte à la Figure 10A, B et C.

La carte des ratios en césium (Figure 10A) fait ressortir la plupart des gîtes de lithium (p. ex. Corvette, Adina, Wabouchi, Sirmac), des indices connus (p. ex. Cancet, Ruby Hill, Cisco Central, et Lac Clapier), ainsi que les nouvelles découvertes récentes (p. ex. Mirage, Serpent, Ninaaskumuwin et Trieste) avec des ratios échantillon/médiane supérieurs au 90e centile, dont la plupart sont supérieurs au 99e centile.

Au regard des corrélations existantes entre Li et Ga (voir la section intitulée « Statistiques multivariées » qui suit), les ratios en gallium ont été testés de façon plus exploratoire à l'échelle régionale (Figure 10B). Le gallium est en effet un élément moins plébiscité pour l'exploration du lithium comparativement à Rb, Cs, K, et Li. Les ratios en Ga font également ressortir la plupart des secteurs déjà mis en évidence par les ratios Cs mais également certains secteurs sans minéralisation lithinifère reconnue à l'heure actuelle, qui paraissent comme étant potentiellement fertiles en combinant les ratios en Cs et Ga. Il est important de noter qu'à partir des échantillons sélectionnés du SIGÉOM, le secteur de Corvette ne ressort pas, comparativement à l'indice Cancet, localisé plus à l'ouest. L'exercice a donc été fait sur la banque de données confidentielle locale de Corvette, à partir des différentes pegmatites. Le résultat est que 17% des pegmatites ont des ratios en Ga supérieurs au 99e centile avec un ratio maximal à 9,1 pour les pegmatites à muscovite.

En raison de la forte remobilisation de As soulignée par Errandonea-Martins et al. (2022) et de l'association statistique de As non loin de la combinaison Cs-Li-Rb-Sn-Ta à Greenbushes, aussi observée à Corvette (voir résultats ACP dans la section intitulée « Statistiques multivariées » qui suit), l'arsenic a été testé également afin de souligner les zones d'activités hydrothermales intenses associées à des grandes failles transcrustales potentielles à l'échelle régionale. Tout en gardant ce fil conducteur entre la mise en place contemporaine ou non de certaines minéralisations aurifères orogéniques et des pegmatites à spodumènes à la Baie-James, les ratios en As montrent en effet des zones majeures anomales (Figure 10C). Des réflexions plus profondes peuvent être menées quant aux liens entre Li et As, si l'on considère la fusion partielle de sédiments pour la source d'une partie des pegmatites à spodumène à la Baie-James. Les sédiments sont en effet plus riches en arsenic, et les travaux de Koopmans et al., (2023) démontrent que la refusion (en deux phases) de métapélite permettrait l'accumulation de lithium en quantité suffisante dans le résidu de fusion (~ 5 000 ppm) pour entraîner la précipitation de spodumène, selon un modèle pétrogénétique d'origine anatectique (Gourcerol et al., 2019).

## 5- Statistiques multivariées

Dans le cadre de cette première phase, les méthodes statistiques multivariées ont été utilisées à l'échelle locale sur le gîte de Corvette. Les résultats ont été interprétés en fonction des données géochimiques, lithologiques et minéralogiques disponibles dans la base de données. Deux méthodes ont été utilisées : ACP (analyse en composante principale) et UMAP (Uniform manifold approximation and projection ; voir le projet 2023-01, Rafini et Trépanier, 2024, *en prép*.).

Un contrôle de qualité-quantité a été réalisé à partir du module de qualité implémenté dans LithoModeleur 4.5. Un seuil de 20% de valeur unique (nbre de valeurs uniques / nbre de valeurs totales) a été choisi pour la sélection de 25 variables (As, Eu, Ca, Nd, U, Zn, Sr, La, Y, Cs, Ni, S, V, Cu, Li, Ba, Ce, Cr, Al, Mg, Zr, Co, Rb, Fe, Mn) pour un total de 9 241 échantillons.

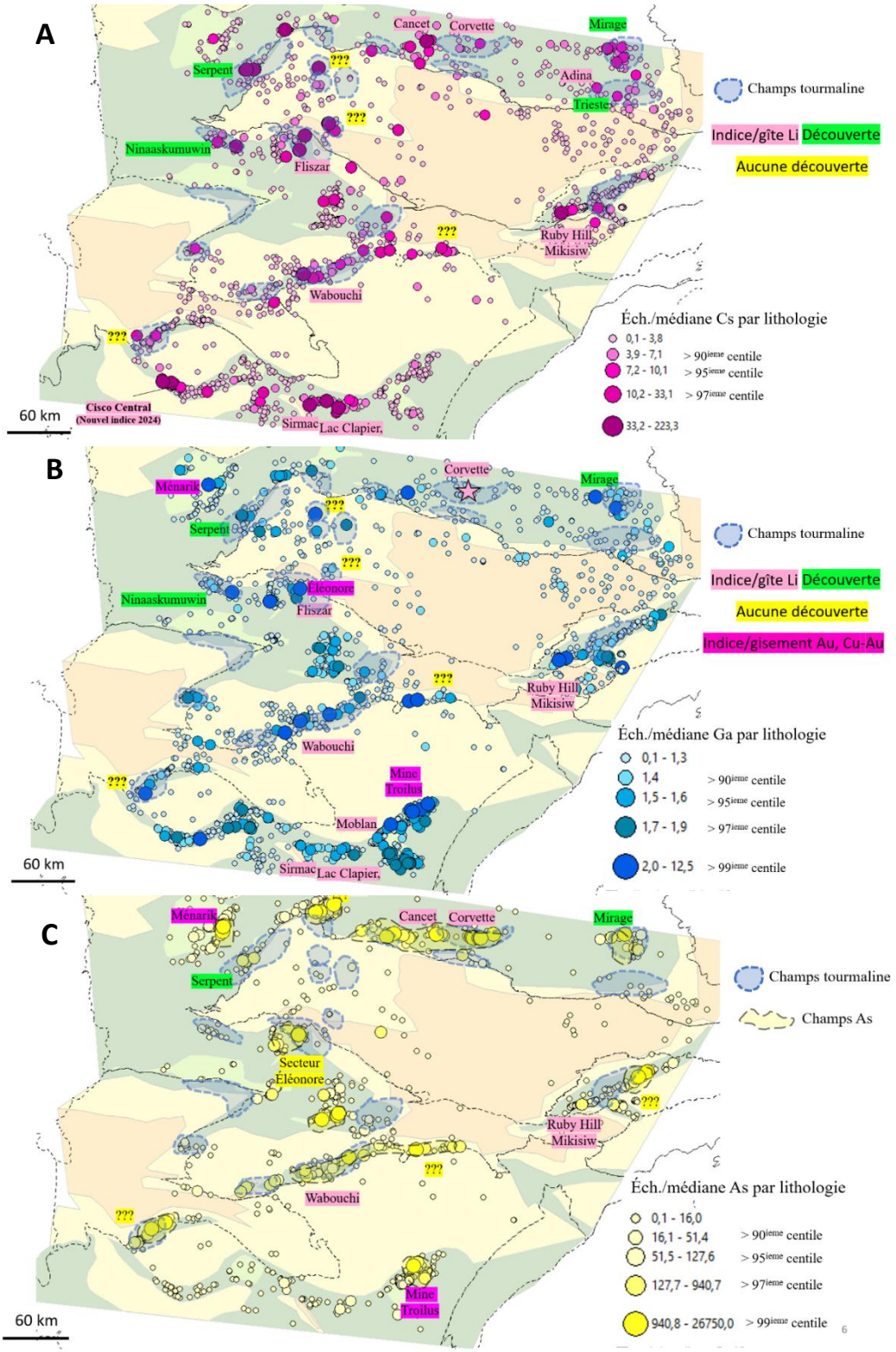



Figure 10. A) Distribution des ratios en Cs; B) en Ga; C) en As à l'échelle régionale superposés à la carte métamorphique de la Baie-James (Gauthier *et al.,* 2007).

Les résultats UMAP montrent une distribution très spécifique des échantillons de pegmatites, sous la forme d'entonnoir (Figure 11). La distribution du lithium au sein de cet entonnoir montre un

enrichissement graduel convergent vers le bas, pour les concentrations les plus riches (supérieures à 3,19 % Li). Cette distribution est clairement contrôlée par la présence ou non de spodumène, comme le montre la minéralogie des pegmatites (Figure 11).

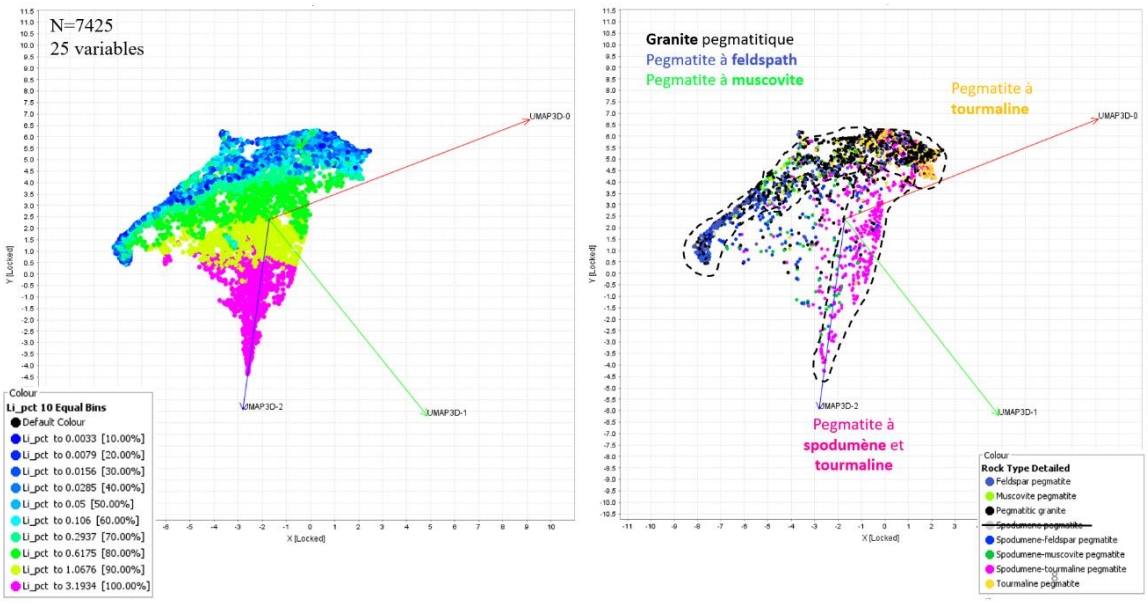



Figure 11. Résultats de l'analyse UMAP sur les pegmatites/granites de la banque de données de Corvette mettant en parallèle les teneurs en lithium (%) et la minéralogie des pegmatites observées en forages.

La distribution du gallium est comparable à celle du lithium (Figure 12A), ce qui implique une corrélation entre les deux éléments à Corvette. Ce résultat suggère également que le gallium est un bon élément substitut au lithium, lorsque ce dernier n'est pas (ou mal) analysé dans une base de données par exemple. Il est intéressant qu'il soit le seul à se comporter ainsi d'après les résultats UMAP. Le gallium est un élément associé aux contextes alumineux (p. ex. sous-produit de la bauxite). Il peut se substituer dans la matrice de la tourmaline, les argiles (kaolin), les micas et le spodumène. Il est possible de le retrouver également associé aux minéraux zincifères (p. ex. gahnite, $ZnAl_2O_4$). C'est la raison pour laquelle la distribution du gallium dans les pegmatites de Corvette (Figure 13) montre des médianes plus élevées dans les pegmatites à spodumène et spodumène-tourmaline, mais également celles à muscovite et muscovite-spodumène. Les teneurs sont 3 à 3,5 fois plus élevées que la moyenne crustale (17-19 ppm).

La distribution du césium, rubidium et potassium est très différente (Figure 12B, C, D). Le césium est principalement contrôlé par les feldspaths et les micas, avec des médianes supérieures à 800 ppm dans les pegmatites à feldspath (fertile et stérile) et celles à muscovite et spodumène. Le rubidium et le potassium sont majoritairement contrôlés par les feldspaths, comme le suggère la Figure 13. Les médianes en Rb peuvent atteindre jusqu'à 7 800 ppm, soit environ 87 fois la moyenne crustale.

Les résultats UMAP montrent également que W et Sn se comportent de la même façon au sein de « l'entonnoir statistique ». En effet ce sont deux éléments qui sont contrôlés par la muscovite essentiellement avec des médianes en étain supérieures à 80 ppm pour les pegmatites à muscovite stériles et fertiles (à spodumène). Cet enrichissement dans les micas est discuté par l'étude de Monnier *et al.,* (2022), démontré dans les gisements de type greisen. Dans ce type de contexte, les deux éléments sont très régulièrement associés, avec des teneurs en W plus

importantes que dans les pegmatites à spodumène. Les teneurs en étain peuvent aussi être dues à la présence de cassitérite ($SnO_2$), identifiée dans les pegmatites de la Province du Supérieur (Breaks *et al.,* 2005).

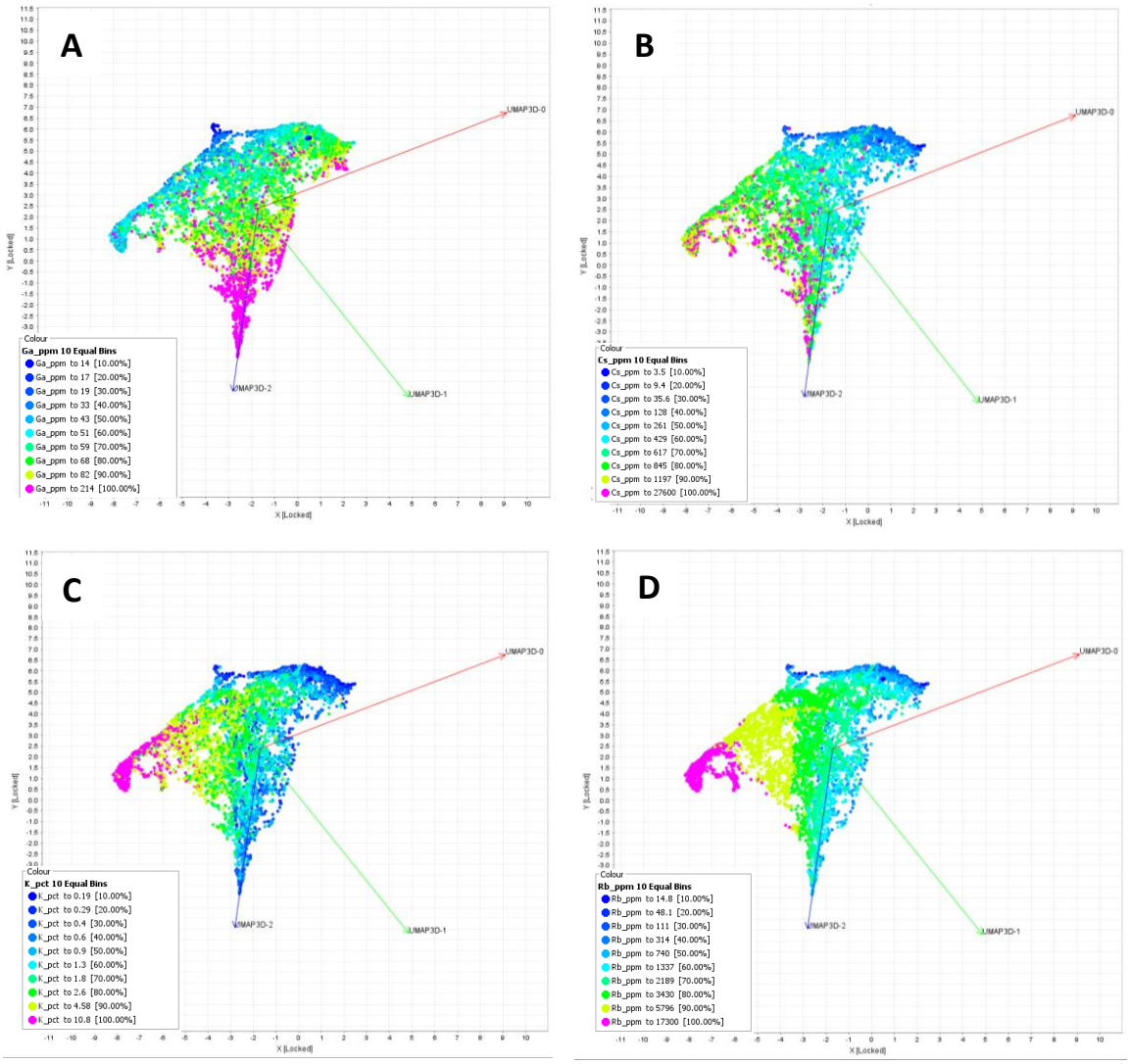



Figure 12. Résultats de l'analyse UMAP sur les pegmatites/granites de la banque de données de Corvette. A) distribution du gallium (ppm), B) distribution du césium (ppm); C) distribution du potassium (%); D) distribution du rubidium (ppm).

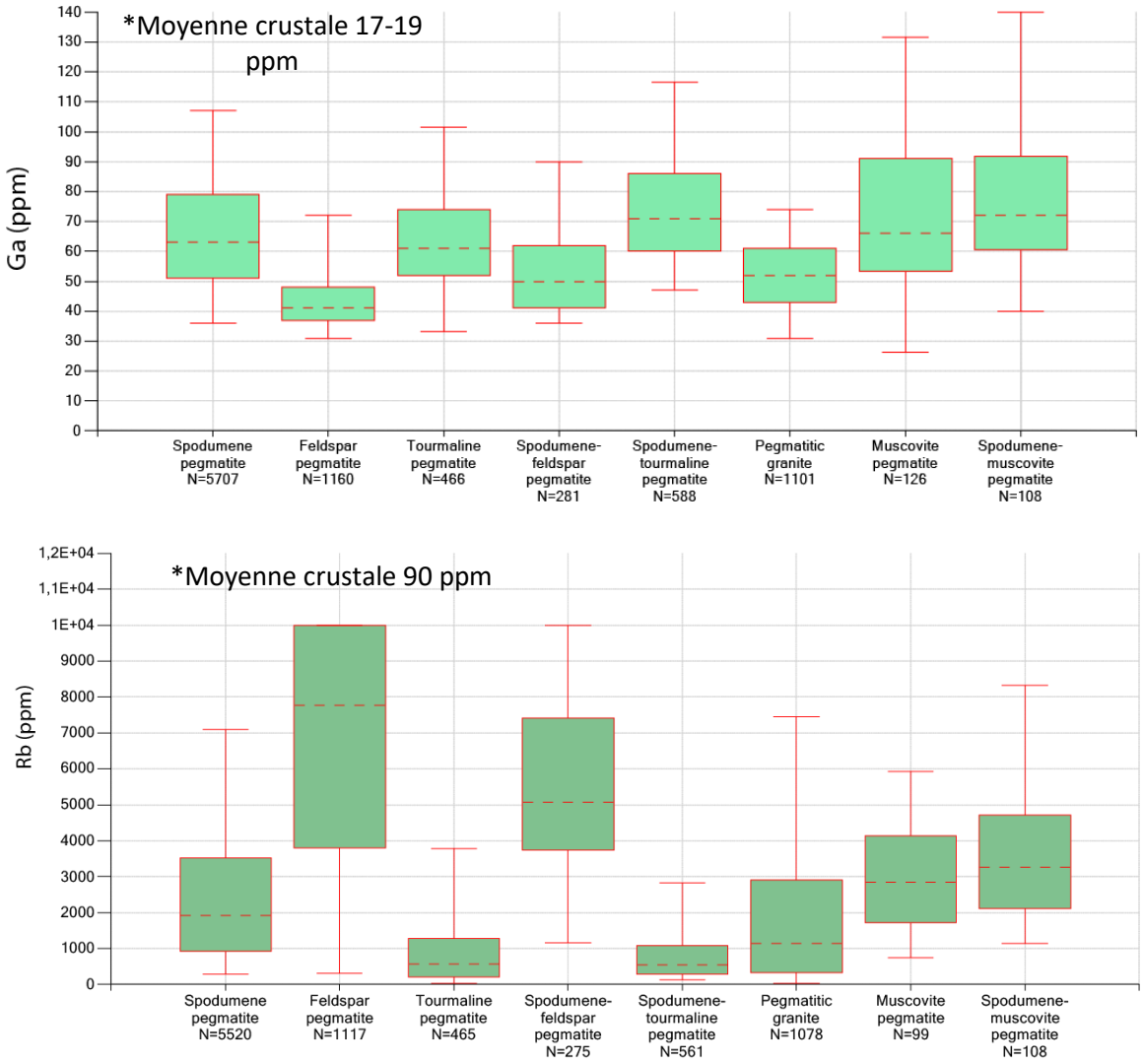



Figure 13. Diagrammes en boîte (box plot) de la distribution du gallium (ppm) et du rubidium (ppm) pour chaque type de pegmatite en fonction de leur minéralogie respective. Les lignes pointillées rouges représentent la médiane.

Les analyses ACP présentées sur les Figures 14 et 15 dans le cadre de ce rapport sont celles réalisées sur les échantillons d'encaissants mafiques (amphibolites) à Corvette ainsi que celles effectuées sur la base de données compilées des granites/pegmatites du craton Yilgarn. L'association Cs-Rb-Li visible dans les encaissants mafiques à Corvette est également observée dans les pegmatites minéralisées de Greenbushes. Il est intéressant d'observer la proximité spatiale de l'arsenic aux échantillons les plus riches en lithium. Cette observation concorde avec les résultats de Errandonea-Martins et al., (2022) qui suggèrent une forte remobilisation de As avec Cs-Li-Rb dans les encaissants des pegmatites lithinifères au Portugal. Ce comportement pourrait expliquer cette association visible à Corvette et à Greenbushes.

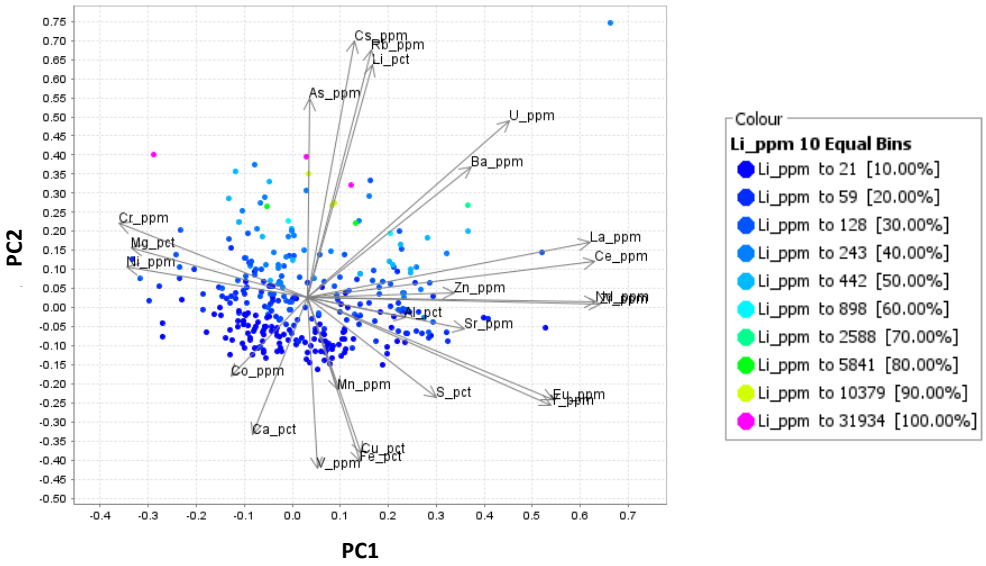



Figure 14. Résultats ACP sur les amphibolites du gîte de Corvette.

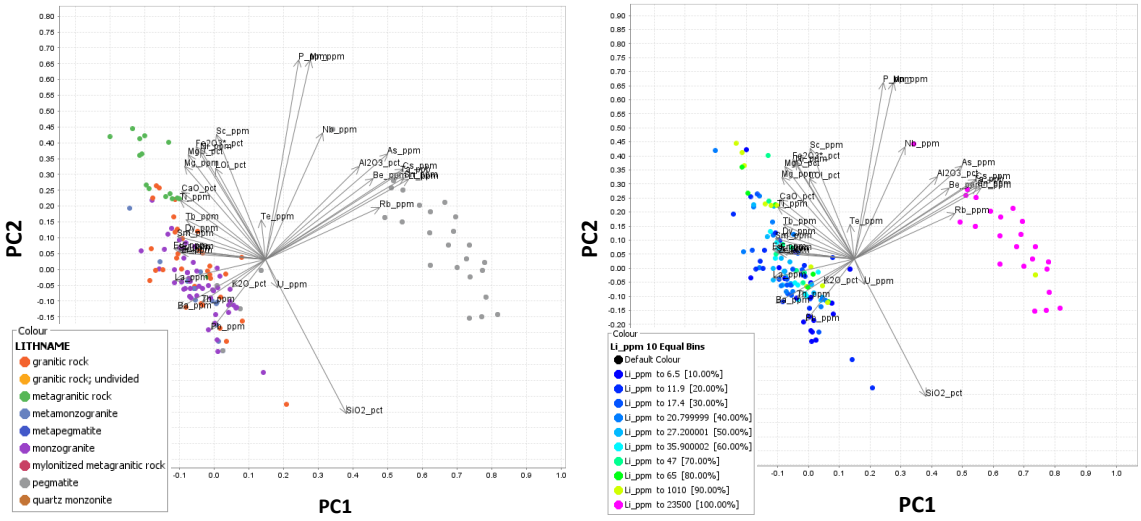



Figure 15. Résultats ACP sur la banque de données de granites/pegmatites du craton Yilgarn. Les échantillons les plus riches en lithium (en rose) sont les pegmatites minéralisées de Greenbushes.

## 6- Secteurs favorables

La combinaison des approches minéralogiques, lithologiques et géochimiques permet de cibler plusieurs secteurs favorables pour l'exploration du lithium à l'échelle régionale. Trois exemples de secteurs favorables sont illustrés à la Figure 16 : 1) le secteur aurifère de Lac Veronneau, 2) le secteur de la nouvelle découverte de Ninaaskumuwin (Corporation Métaux Précieux), et 3) le secteur aurifère de serpent avec les nouvelles découvertes de pegmatites à spodumène. Il s'agit de trois secteurs connus pour la présence de minéralisations aurifères, démontrant un potentiel pour le lithium. Un ensemble d'ingrédients y sont présents : 1) des ratios Cs, Ga et/ou As supérieurs au 95$^{e}$ centile au minimum, 2) une paléo-limite interprétée de cratons paléo- à mésoarchéens

anciens, 3) la présence de tourmaline de long de structures régionales et/ou de zones de cisaillements cartographiées, 4) des encaissants mafiques et ultramafiques.

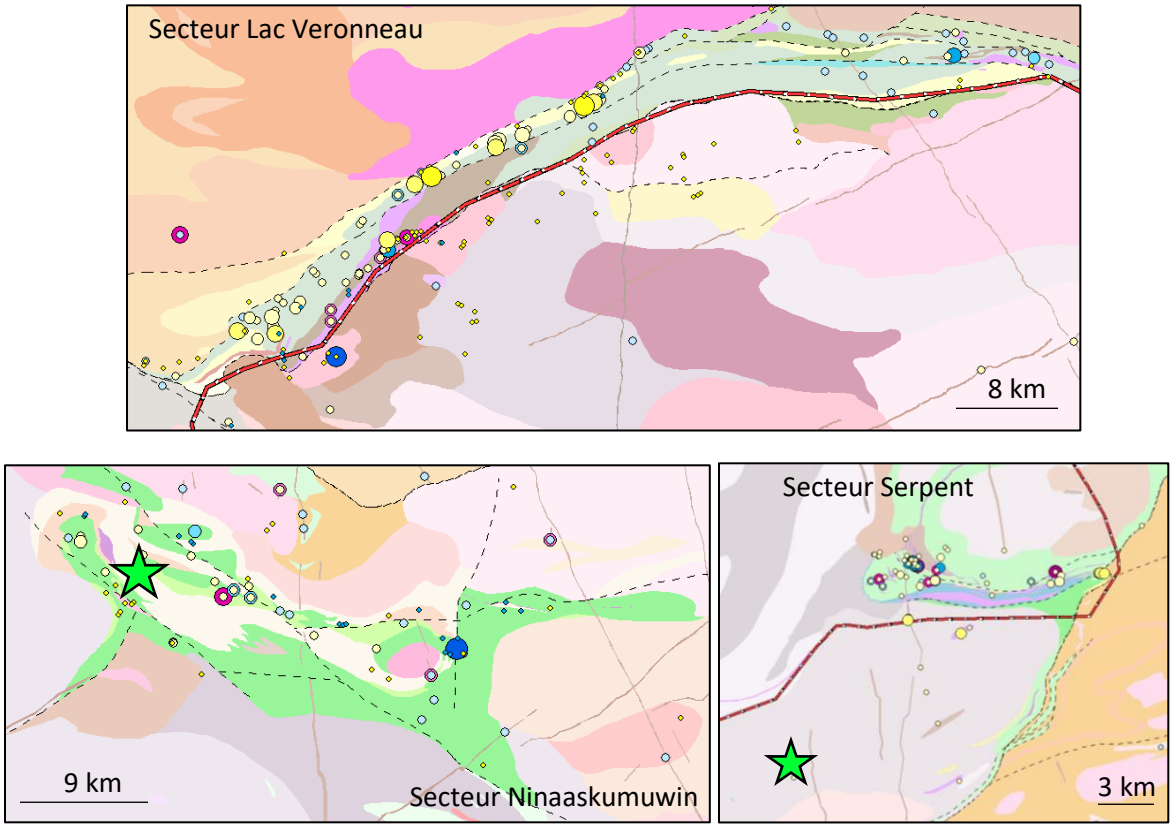



Figure 16. Exemples de secteurs favorables pour les pegmatites lithinifères identifiés avec la combinaison des résultats.

## 7- Conclusions

Ce projet combine les approches géochimiques, minéralogiques, lithologiques, structurales et statistiques afin de développer des outils de vectorisation pour optimiser l'exploration des pegmatites LCT sur le territoire d'Eeyou Istchee Baie-James.

Il existe une relation spatiale entre les paléo-sutures de cratons anciens (présence de failles transcrustales très probable réempruntées), les champs de tourmalines et les pegmatites fertiles à la Baie-James. Les observations préliminaires pointent vers l'importance des contrôles structuraux sur la mise en place des pegmatites à spodumène à toutes les échelles. La chimie de plusieurs échantillons de granites et de pegmatites sur le territoire d'Eeyou Istchee Baie-James a été déjà identifiée comme favorable à partir d'un premier diagramme géochimique de fertilité, lui-même validé sur les pegmatites minéralisées du plus gros gisement de type LCT au monde, celui de Greenbushes (craton Yilgarn).

La distribution géochimique des données du gîte de Corvette, issue des analyses statistiques multivariées, est fortement contrôlée par la minéralogie des pegmatites. Il existe en effet toute une

panoplie de minéraux primaires (magmatiques) et secondaires (hydrothermaux) reliés aux pegmatites lithinifères, participant à la complexité du système minéralisateur et impliquant nécessairement des réflexions métallurgiques en amont.

À l'échelle locale, des halos en Cs, Rb et Sn sont présents dans les encaissants mafiques et ultramafiques à proximité des pegmatites minéralisées. Les concentrations augmentent à l'approche du contact pegmatite/encaissant et le facteur d'enrichissement pourrait être lié, voire proportionnel, à l'épaisseur des pegmatites. Cette hypothèse reste néanmoins à valider sur d'autres gîtes à l'échelle du forage. L'arsenic et le gallium sont également deux éléments intéressants dans les contextes lithinifères. L'arsenic est statistiquement associé de près à la combinaison Cs-Li-Rb-Sn-Ta (p. ex. Greenbushes) et fortement mobilisé aux contacts lithologiques, permettant ainsi de marquer l'activité hydrothermale associée aux failles régionales transcrustales. Tout en gardant à l'esprit cette idée de lien entre la mise en place des gîtes d'or orogénique et les pegmatites à lithium, l'utilisation de As permet indirectement de cibler les structures les plus propices, comme le démontrent les résultats de ce projet. Il peut être combiné avec Cs puis Ga. Le gallium se comporte de la même manière que le lithium, d'après les analyses UMAP des pegmatites à Corvette, et permet de vectoriser potentiellement vers les contextes à minéraux alumineux. Il permet également de pallier au problème d'hétérogénéité des méthodes d'analyses pour le lithium.

Enfin, plusieurs secteurs offrant un potentiel lithinifère favorable ressortent à l'échelle régionale, dont certains secteurs aurifères connus (p. ex. Veronneau, Opatica).

La seconde phase du projet prévue pour l'année 2024-2025 a pour objectifs de :

1) poursuivre les analyses des contrôles structuraux sur la mise en place des pegmatites à spodumène associées aux failles majeures;
2) poursuivre les traitements statistiques sur l'ensemble de la compilation de données (p. ex. comparaison Abitibi versus Baie-James);
3) proposer de nouveaux diagrammes de fertilité à l'aide de ratios pertinents mis en évidence par les statistiques multivariées (p. ex. diagramme ternaire) et
4) explorer l'environnement secondaire avec l'utilisation des sédiments de fond de lac (Li, Ga, Sn, Cs, As, etc.).

## 8- Remerciements

Merci à Silvain Rafini pour sa contribution aux réflexions et aux résultats de cette première phase, ainsi qu'à Sylvain Trépanier et Marc Legault pour l'ensemble des discussions constructives. Merci à Darren Smith (Patriot Metals) pour sa confiance et le partage des données confidentielles de la compagnie.

# 9- Références


Ballouard, C., Poujol, M., Boulvais, P., Branquet, Y., Tartèse, R., Vigneresse, J-L. (2016). Nb-Ta fractionation in peraluminous granites: a market of the magmatic-hyrdothermal transition. Geology, 44, 231-234.

Barros, R., Kaeter, D., Menuge, J., Fegan, T., Harrop, J. (2022). Rare element enrichment in lithium pegmatite exomorphic halos and implications for exploration: evidence from the Leinster albite-spodumene pegmatite belt, southeast Ireland. Minerals, 12, 981.

Breaks, F.W., Selway, J., Tindle, A-G. (2005). Fertile peraluminous granites and related rare-element pegmatites, Superior Province of Ontario. Rare-element geochemistry and mineral deposits, GAC short Course notes 17, 87-126.

Daver, L., Jébrak, M., Beaudoin, G., Trumbull, R. (2020). Three-stage formation of greenstone-hosted orogenic gold deposits in the Val d'Or mining district, Abitibi, Canada: Evidence from pyrite and tourmaline. Ore Geology Reviews, 120,103449.

Errandonea-Martin, J., Garate-Olave, I., Roda-Robles, E., Cardoso-Fernandes, J., Lima, A., Dos Anjos Ribeiro, M., Teodoro, A-C., (2022). Metasomatic effect of Li-bearing aplite-pegmatites on psammitic and pelitic metasediments: geochemical constraints on critical- raw material exploration at the Fregeneda-Almendra pegmatite field (Spain and Portugal). Ore Geology reviews, 150, 105155.

Faure, S. et Rafini, S. (2004) Modélisation des paléocontraintes et des paléopressions le long de la Faille Porcupine-Destor : Implication pour la formation de bassins sédimentaires, d'intrusions et de minéralisations aurifères. Rapport du projet CONSOREM 2003-03, 47 p.

Faure, S., Rafini, S., et Trépanier, S. (2009) Paléopressions, perméabilité crustale et hydrothermalisme : implications pour les minéralisations aurifères orogéniques en Abitibi. Rapport 2008-01. 27 p.

Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J., Frost, C.D. (2001). A geochemical classification for granitic rocks. Journal of Petrology, 42, 2033-2048.

Gauthier, M., Trépanier, S., Gardoll, S. (2007). Metamorphic gradient: A regional-scale area selection criterion for gold in the northeastern Superior Province, Eastern Canadian Shield. SEG Newsletter.

Genna, D. (2018). Reconnaissance des halos aurifères en exploration : application en Abitibi. Projet CONSOREM 2017-02, PPT.

Gourcerol, B., Gloaguen, E., Melleton, J., Tuduri, J., Galiegue, X. (2019). Re-assessing the European lithium resource potential – A review of hard-rock resources and metallogeny. Ore Geology Review, 109, 494-519.

Groat, L-A., Giuliani, G., Marshall, D., Turner, D-J. (2014). Emerald. In Groat, L-A. Ed., geology of Gem Deposits, p135-174. Mineralogical Association of Canada 44.

Groves, D. I., Goldfarb, R. J., Knox-Robinson, C. M., Ojala, J., Gardoll, S., Yun, G. Y., & Holyland, P. (2000). Late-kinematic timing of orogenic gold deposits and significance for computer-based exploration techniques with emphasis on the Yilgarn Block, Western Australia. Ore Geology Reviews, 17(1-2), 1-38.

Holyland, P. W., & Ojala, V. J. (1997) Computer-aided structural targeting in mineral exploration: Two-and three-dimensional stress mapping. Australian Journal of Earth Sciences, 44(4), 421-432.

Koopmans, L., Martins, T., Linnen, R., Gardiner, N-J., Breasley, C-M., Palin., R-M., Groat, L-A., Silva, D., Robb, L-J. (2023). The formation of lithium-rich pegmatites through multi-stage melting. Geology, 52, 7-11.

Large, R-R., Gemmel, J-B., Paulick, H., Huston, D-L. (2001). The alteration box plot: a simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and lithogeochemistry associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits. Economic Geology, 96, 957-971.

Lavoie, J., Trépanier, S., Goutier, J., Lambert, M. (2022). Synthèse métallogénique, métamorphique, géochronologique et structurale D'Eeyou Istchee Baie-James – phases I et II. Projet CONSOREM 2020-03 et 2021-03, Rapport, p51.

Mair, J. L., Ojala, V. J., Salier, B. P., Groves, D. I., & Brown, S. M. (2000) Application of stress mapping in cross-section to understanding ore geometry, predicting ore zones and development of drilling strategies. Australian Journal of Earth Sciences, 47(5), 895-912.

Martins, T. (2024). Classifying the production of lithium, caesium and tantalum from the Tanco Mine, Manitoba, Canada, according to the United Nations Framework classification for ressources- A case study. Technical report in Economic and Social Council, Expert Group on Resource Management, 15ieme session, Genève, 22-26 avril 2024.

McLellan, J. G., O'Sullivan R., Miller, B. & Taylor, D. (2014) Geomechanical Modelling of the Mount Isa Copper Deposit – Predicting Mineralisation.

McNeil., A-G., Linnen, R-L., Flemming, R-L., Fayek, M. (2020). An experimental approach to examine fluid-melt interaction and mineralization in rare-metal pegmatites. American Mineralogist, 105, 1078-1087.

Middlemost, E.A.K. (1985). Magmas and magmatic rocks. An introduction to igneous petrology. Longman Group Ltd., London, New York, p.266.

Monnier, L., Salvi, S., Melleton, J., Lach, P., Pochon, A., Bailly, L., Béziat, D., De Parseval., P. (2022). Mica trace-element signatures: highlighting superimposed W-Sn mineralizations and fluid sources. Chemical Geology, 600, 120866.

Rafini, S., Faure, S., Trépanier, S., (2009). Paléopressions, perméabilité crustale et hydrothermalisme : implications pour les minéralisations aurifères orogéniques en Abitibi. Rapport CONSOREM 2008-01a, p31.

Rafini, S. (2010). Impact de la direction de compression régionale sur les modèles de paléopressions en Abitibi. Rapport CONSOREM 2008-01b, p69.

Rafini, S., Trépanier, S. (2024). Utilisation des méthodes statistiques multivariées en géochimie de l'exploration- phase 2 : analyse non linéaire. Projet CONSOREM 2023-05, in prep.

Tkachev, A.V. (2011). Evolution of Metallogeny of Granitic Pegmatites Associated with Orogens Throughout Geological Time; Geological Society Special Publication: London, UK, 2011; Volume 350, pp. 7–24

Van Lichtervelde, M. (2006). Métallogénie du tantale : application aux différents styles de minéralisations en tantale dans la pegmatite de Tanco, Manitoba, Canada. Manuscrit de thèse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 250p.

Van Lichtervelde, M., Linnen, R-L., Salvi, S., Beziat, D. (2006). The role of metagabbro rafts on tantalum mineralization in the Tanco granitic pegmatite, Manitoba. The Canadian Mineralogist, 44, 625-644.