

France

# MÉMOIRES

de

UNIVERSITY OF ARIZONA



39001034621485

## Bureau de Recherches Géologiques et Minières



CLAUDE LÉVY

N° 54

### CONTRIBUTION A LA MINÉRALOGIE DES SULFURES DE CUIVRE DU TYPE $Cu_3 X S_4$

OE

1967

1

F7

#54

ÉDITIONS B.R.G.M.

74, rue de la Fédération  
PARIS-XV\*

1967

M É M O I R E S

d u

B U R E A U D E  
R E C H E R C H E S  
G É O L O G I Q U E S  
E T M I N I È R E S

N° 54

**CONTRIBUTION A LA MINÉRALOGIE  
DES SULFURES DE CUIVRE  
DU TYPE  $Cu_3 \cdot XS_4$**

Claude LÉVY

**ÉDITIONS B.R.G.M.**  
74, rue de la Fédération  
PARIS-XV\*



## SOMMAIRE

<b>Résumé</b> .....	5
<b>Introduction</b> .....	7
I. Minéraux étudiés.....	9
II. Propriétés étudiées.....	10
<b>Chap. 1. Méthodes expérimentales</b> .....	13
I. Analyses à la microsonde de Castaing.....	15
II. Etude aux rayons X.....	16
III. Etablissement des courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	17
IV. Etude des propriétés optiques en lumière transmise polarisée infrarouge.....	25
V. Essais thermiques.....	29
<b>Chap. 2. Stannite, stannite jaune, bornite orange, mawsonite, idaïte, köstérite</b> .....	33
I. Historique.....	35
II. Description des minéraux.....	36
III. Composition chimique.....	37
IV. Propriétés structurales.....	45
V. Propriétés optiques.....	49
VI. Transformations par voie thermique.....	68



Chap. 3. Briartite, renierite, germanite, gallite .....	73
I. Historique.....	75
II. Description des minéraux.....	76
III. Composition chimique .....	77
IV. Propriétés structurales.....	83
V. Propriétés optiques.....	84
VI. Transformations par voie thermique .....	93
Chap. 4. Enargite, stibioénargite, luzonite, stibiolumonite, famatinite.....	99
I. Historique.....	101
II. Description des minéraux.....	102
III. Composition chimique .....	102
IV. Propriétés structurales.....	105
V. Propriétés optiques.....	108
VI. Transformations par voie thermique .....	113
Chap. 5. Colusite, sulvanite, goldfieldite, tennantite, tétraédrite.....	125
I. Historique.....	127
II. Description des minéraux.....	128
III. Composition chimique .....	129
IV. Propriétés structurales.....	132
V. Propriétés optiques.....	135
Conclusion.....	145
I. Résumé des résultats.....	147
II. Considérations sur les propriétés optiques des minéraux opaques.....	149
III. Considérations sur les essais de transformations des minéraux par voie thermique....	151
Bibliographie.....	155
Planches photographiques.....	161
Table des illustrations.....	173
Table des matières.....	175

## RÉSUMÉ

Ces minéraux, de formule générale  $\text{Cu}_3 \text{X S}_4$ , sont mal connus, car on ne les trouve généralement qu'en masses hétérogènes ou en inclusions microscopiques : nous en avons établi ou précisé la composition chimique au moyen de la microsonde électronique et les propriétés structurales au moyen de diagrammes Debye-Scherrer. Leur reconnaissance, à l'examen microscopique par réflexion, est extrêmement délicate, car leurs propriétés optiques visuelles sont très proches : nous avons établi des propriétés optiques quantitatives indépendantes de l'observateur sous forme de courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs. Nous avons étudié, par ailleurs, leur domaine de stabilité thermique en utilisant l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermopondérale et l'examen de sections polies chauffées — sous courant d'argon.

## RÉSULTATS

La stannite, la stannite jaune, la bornite orange, la mawsonite, l'idaïte constituent un groupe de formule générale  $(\text{Cu}, \text{Sn})_3 \text{Fe S}_4$  : entre la stannite  $\text{Cu}_2 \text{Sn Fe S}_4$  et l'idaïte  $\text{Cu}_2 \text{Cu Fe S}_4$  s'inscrivent la « stannite jaune » et la « bornite orange » ou mawsonite.

La briartite, la renierite et l'idaïte constituent un groupe parallèle de formule générale  $(\text{Cu}, \text{Ge})_3 \text{Fe S}_4$ . La briartite  $\text{Cu}_2 \text{Ge Fe S}_4$  correspond à la stannite et la renierite à la mawsonite.

La kôstérite a pour formule  $\text{Cu}_2 \text{Sn Zn S}_4$  et la germanite  $\text{Cu}_6 \text{Ge Fe S}_8$ .

Les propriétés structurales de ces minéraux sont extrêmement proches, mais leurs propriétés optiques sont très différentes : la mawsonite, la renierite et l'idaïte présentent le cas, tout à fait exceptionnel, d'inversion du sens de la biréflexion dans le visible.

Par chauffage, la « stannite jaune » et la mawsonite se transforment en stannite et la renierite en briartite.

La luzonite  $\text{Cu}_3 \text{As S}_4$  et la stibioluzonite ou famatinite  $\text{Cu}_3 \text{Sb S}_4$  constituent une série quadratique, mais il n'existe pas de série orthorhombique équivalente entre l'énargite  $\text{Cu}_3 \text{As S}_4$  et la stibioénargite hypothétique.

Par chauffage, la luzonite se transforme en énargite, puis en tennantite, puis en djurléite. A l'inverse, la stibioluzonite se transforme directement en tétraédrite, sans passer par la stibioénargite hypothétique.

La **colusite** a pour formule  $\text{Cu}_3 (\text{Sn}, \text{V}, \text{As})\text{S}_4$  et ne contient pas de tellure. Cet élément est porté, dans le minerai à colusite, par un **minéral nouveau** de formule  $\text{Cu}_3 (\text{Te}, \text{As})\text{S}_4$ . Ce dernier minéral est à rattacher, par ses propriétés structurales, à la série des cuivres gris, de même que la **goldfieldite** de formule  $\text{Cu}_3 (\text{Te}, \text{Sb})\text{S}_4$ .

La courbe de dispersion des pouvoirs réflecteurs de la **sulvanite**  $\text{Cu}_3 \text{V S}_4$  présente des bandes d'absorption qui lui confèrent une allure exceptionnelle.

Les pouvoirs réflecteurs de la **tétraédrite** sont plus élevés que ceux de la **tennantite** de même que ceux des cuivres gris à tellure.

En conclusion, un essai d'interprétation cristallographique de ces résultats a été tenté, afin d'essayer notamment de dégager l'influence du type de liaison sur les propriétés optiques et la stabilité thermique de ces minéraux.

# INTRODUCTION



INTRODUCTION

## INTRODUCTION

### I. MINÉRAUX ÉTUDIÉS

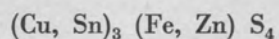
Les minéraux dont nous avons cherché à préciser ou établir les propriétés constituent un « groupe » qui nous a semblé homogène parce qu'ils sont chimiquement et structuralement voisins. Ce groupe est représenté par un certain nombre de sulfures complexes de cuivre dont la ressemblance au microscope est telle que les auteurs russes, qui s'y sont beaucoup intéressés en raison de leur importance économique, les ont naturellement groupés sous l'appellation commune de « sulfures roses ». Leur formule générale peut s'écrire sous la forme  $\text{Cu}_3 \text{X S}_4$ , X étant Fe, Sn, Ge, Ga, As, Sb, Te, V, l'étain et le germanium pouvant de plus occuper la place du cuivre dans la formule.

Quoique appartenant à des systèmes cristallins différents, ces minéraux ont, pour la plupart, une structure atomique du type blende, exceptionnellement du type würtzite.

Nous avons retenu, comme critère de classification, l'analogie de composition chimique et les avons groupés, dans l'exposé qui va suivre, par « famille » qui feront chacune l'objet d'un chapitre.

#### CHAPITRE I.

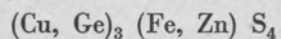
Stannite, « stannite jaune », « bornite orange », mawsonite, idaïte, köstérite dont la formule commune peut s'écrire :



où le rôle déterminant est joué par l'étain.

#### CHAPITRE II.

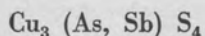
Briartite, renierite, germanite, dont la formule commune peut s'écrire :



où le rôle déterminant est joué par le germanium et auxquels nous avons joint la gallite ( $\text{Cu Ga S}_2$ ) qui leur est fréquemment associée.

#### CHAPITRE III.

Enargite, stibioénargite, luzonite, stibiolumonite, famatinite, dont la formule commune peut s'écrire :



où le rôle déterminant est joué par l'arsenic et l'antimoine.

## CHAPITRE IV.

Colusite, sulvanite, goldfieldite où, dans la formule générale  $Cu_3 X S_4$ , X peut être le vanadium, l'étain, l'arsenic, l'antimoine, le tellure et auxquels nous avons joint la tennantite et la tétraédrite qui leur sont fréquemment associées.

## II. PROPRIÉTÉS ÉTUDIÉES

### A. COMPOSITION CHIMIQUE.

Les minéraux que nous allons décrire n'ont été trouvés, pour la plupart, qu'en masses hétérogènes dont l'examen microscopique a montré qu'ils étaient associés à bon nombre d'autres minéraux. La composition chimique, obtenue par les méthodes classiques de l'analyse chimique globale, n'était donc qu'une composition moyenne.

La microsonde électronique de Castaing offrait la possibilité d'effectuer des analyses « ponctuelles » sur des plages de minéraux dont la pureté pouvait être vérifiée au microscope. Nous avons donc utilisé cette méthode pour analyser systématiquement tous nos échantillons, ce qui nous a permis aussi d'établir la composition d'espèces connues seulement en plages microscopiques. Il nous a été également possible, en utilisant la méthode du « balayage », de constater et de mesurer ensuite l'hétérogénéité chimique de certains minéraux ou d'observer l'association, dans un même échantillon, des termes extrêmes d'une série minéralogiquement continue. En plus de leur intérêt minéralogique, ces dernières observations pouvaient présenter un intérêt métallogénique dans la mesure où elles complétaient l'étude paragenétique du minerai effectuée au microscope.

### B. STRUCTURE.

Nous avons procédé systématiquement à l'examen radiocristallographique de nos échantillons, mais l'exiguïté des plages microscopiques des minéraux ne permettait d'y effectuer qu'un prélèvement juste suffisant pour l'obtention de diagrammes Debye-Scherrer. Ainsi, même dans le cas où nous avons abordé l'étude de minéraux nouveaux, les données structurales que nous présenterons se limiteront à celles déductibles de cette méthode.

### C. PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Nous savons que l'examen microscopique en lumière réfléchie pratiqué sur les minerais est essentiellement subjectif et si nous ne doutons pas qu'un spécialiste entraîné soit à même de reconnaître avec sûreté les minerais qu'il examine — peut-être même de « sentir » des différences de nuances mieux qu'un appareillage ne saurait le faire, en raison de la très haute sensibilité chromatique d'un œil exercé — nous pensons qu'il est nécessaire de remplacer cette reconnaissance subjective, qu'on peut assimiler à un art, par une détermination objective, scientifique. Par ailleurs, si on veut essayer de préciser un jour pour les solides à types de liaisons complexes, que sont les constituants des minerais, les relations existant entre la structure, les éléments présents, les types de liaisons d'une part, et les propriétés optiques d'autre part, il est évident qu'il est nécessaire de rendre quantitatives ces dernières.

Nous avons choisi, parmi les différentes propriétés optiques des minéraux opaques, d'établir les courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs dans le spectre visible, parce que, comme l'ont montré J. ORCEL et L. CAPDECOMME, elles rendent compte par la moyenne des pouvoirs réflecteurs



qu'elles représentent de l'éclat du minéral et par leur forme (c'est-à-dire le rapport des pouvoirs réflecteurs dans chaque longueur d'onde) de la couleur qui devient alors caractéristique du minéral.

Ces courbes, établies en lumière polarisée, rendent compte également de la symétrie cristalline du minéral : à l'ellipsoïde des indices correspond un ovoïde des pouvoirs réflecteurs dont les éléments de symétrie sont les mêmes que ceux de l'ellipsoïde. Il est donc possible d'effectuer sur les minéraux opaques des observations analogues à celles effectuées en lumière transmise, c'est-à-dire d'en établir la biréflexion, le signe optique, etc... Réciproquement, nous avons utilisé ces propriétés pour lever certaines indéterminations lorsque, par exemple, les différences de symétrie entre deux espèces étaient trop faibles pour être observables sur les diagrammes Debye-Scherrer ou, plus simplement, lorsqu'il était impossible d'obtenir ces derniers par suite de l'exiguïté des plages microscopiques étudiées.

Enfin, nous avons abordé l'étude des propriétés optiques de ces minéraux en lumière transmise. En effet, BAILLY a démontré depuis vingt ans que bon nombre de minéraux opaques *dans le visible* sont transparents dans l'infrarouge proche et les observations remarquables qu'il a effectuées en lumière infrarouge polarisée à l'aide d'émulsions photographiques peuvent aujourd'hui être considérablement développées grâce à la mise au point de « convertisseurs d'images » : ceux-ci placés au-dessus de l'oculaire d'un microscope à transmission, permettent d'observer, pour les minéraux dits opaques, les mêmes propriétés que celles des minéraux transparents dans le visible.

On devrait donc, théoriquement, pouvoir étudier ces minéraux en lame mince et en mesurer les indices de réfraction, la biréfringence, l'angle d'axes, etc... La pratique, malheureusement, pose un certain nombre de problèmes qui n'ont pas encore été résolus : les indices de réfraction des sulfures et « sulfosels » sont voisins de 4, leur biréfringence est au moins 5 fois supérieure à celle des minéraux « transparents » les plus biréfringents et ceci nécessite la mise au point de milieux d'indice encore inconnus, de compensateurs à très grand nombre d'ordres, de verres spéciaux pour les segments de platine universelle, etc... La réalisation des lames minces comporte également un certain nombre de difficultés techniques telles que l'obtention d'une épaisseur plus faible que celle des lames « normales », la mesure de cette épaisseur, etc...

Pour cette raison, il ne nous a pas encore été possible de mesurer les constantes des sulfures et « sulfosels » qui, d'ailleurs, ne se sont pas révélés tous transparents dans nos conditions expérimentales. Nous ne pourrions donc présenter ici que les premiers résultats qualitatifs auxquels nous avons pu aboutir, sous forme de quelques microphotographies de lames minces.

#### D. STABILITÉ THERMIQUE.

Nous avons pensé qu'il pourrait être utile d'apporter, à l'aide de la minéralogie expérimentale, une contribution à la connaissance des domaines de stabilité des minéraux, des possibilités de transformation d'une espèce en une autre, etc...

Nous avons soumis les minéraux que nous avons redéfinis à différents traitements thermiques : chaque fois qu'il était possible d'en faire un prélèvement homogène, nous en avons effectué l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale, en opérant sous courant d'argon pour éviter l'oxydation. Parallèlement nous avons chauffé, toujours sous courant d'argon, des sections polies taillées dans les mêmes minéraux, en les maintenant en palier à des températures repères.

Nous avons profité de ces essais pour établir les courbes d'analyses thermiques différentielle et pondérale dans l'air, de ces minéraux.

### III. PLAN D'EXPOSITION

Nous avons suivi, à l'intérieur de chacun des grands chapitres minéralogiques mentionnés plus haut, un plan d'exposition correspondant aux idées présentées dans cette introduction.

L'historique sera immédiatement suivi par la description des propriétés observables à l'examen microscopique visuel. Celui-ci a été, en effet, notre premier moyen d'approche des minéraux et nous avons trouvé logique d'en disjoindre les résultats de ceux de l'étude des pouvoirs réflecteurs qui a suivi la redéfinition des espèces.

Le plan de ces chapitres sera donc le suivant :

- I. Historique.
- II. Description des minéraux.
- III. Composition chimique.
- IV. Propriétés structurales.
- V. Propriétés optiques.
- VI. Transformations par voie thermique.

En ce qui concerne l'ensemble, les quatre chapitres minéralogiques seront précédés d'une description des méthodes et appareillages utilisés et suivis d'une conclusion où sera présentée la synthèse des résultats obtenus.

CHAPITRE PREMIER

**MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

CRISTINA GARCIA  
MÉTODOS EXPERIMENTALES



## MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

### I. ANALYSE A LA MICROSONDE ÉLECTRONIQUE DE CASTAING

#### A. PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

De nombreuses publications ont été consacrées au « Micro-analyseur à sonde électronique » mis au point par R. CASTAING (1952), notamment par C. GUILLEMIN et M. CAPITANT (1962) qui en ont présenté les possibilités d'application aux minéraux. Plutôt que d'en exposer nous-même le principe, nous avons pensé être plus précis en citant simplement des extraits d'un article où R. CASTAING et J. DESCAMPS (1958) rendent compte des analyses effectuées pour la première fois sur des minéraux (il s'agissait déjà de « bornite orange », « stannite jaune », bornite, etc... qu'ils avaient analysés à notre demande). « Une sonde électronique (faisceau d'électrons extrêmement délié) est dirigée sur tel point de la surface d'un échantillon massif dont on désire étudier la composition chimique. Le très petit volume irradié par les électrons, volume qui est de l'ordre du micron-cube, émet sous l'impact de ce bombardement électronique un rayonnement X qui comprend les raies caractéristiques des divers éléments présents au point d'impact de la sonde. L'analyse spectrographique de ce rayonnement permet alors d'obtenir d'une façon très simple les concentrations respectives de ces divers éléments au point analysé. »

« Le pouvoir séparateur (diamètre minimum de la région susceptible d'une analyse quantitative) est d'environ 2 microns. »

Nous ne procéderons pas à la description technique de l'appareillage (qui n'a pas sa place ici) et rappellerons seulement qu'il est équipé d'un microscope optique qui permet d'observer l'échantillon *pendant* l'analyse et donc de garantir l'identité de la plage analysée.

#### B. PRÉCISION DES RÉSULTATS.

L'analyse quantitative, toujours précédée d'une analyse qualitative systématique, avec enregistrement, est effectuée par comparaison du rayonnement émis par l'élément contenu dans l'échantillon problème avec celui émis par un témoin de composition connue. On calcule ensuite la composition chimique définitive en appliquant aux résultats fournis « en première approximation », les calculs de correction d'absorption et de fluorescence nécessaires (sur le détail desquels nous ne pensons pas qu'il convienne d'entrer ici).

En principe, la précision des analyses à la microsonde est de 1 %. Nous verrons néanmoins que si certaines de nos analyses satisfont à cette précision, les erreurs de « bouclage » sont plus généralement voisines de 2 % et peuvent atteindre dans certains cas 4 %. Ces erreurs, qui ne peuvent être réparties proportionnellement à chaque dosage élémentaire, s'expliquent, à notre avis, par les raisons suivantes :

L'échauffement provoqué par l'impact de la sonde électronique est certainement très important : nous avons pu en avoir une idée en constatant — après analyse dans des conditions d'excitation trop intenses — la transformation de la luzonite en tennantite (que nos essais de transformation à la pression atmosphérique ont située, ainsi qu'on le verra, aux alentours de 500°). Il est vraisemblable que, même dans des conditions d'excitation moins intenses, certains minéraux subissent une décomposition progressive entraînant une dispersion des résultats au fur et à mesure des comptages.

Les témoins eux-mêmes peuvent évoluer pour les mêmes raisons. Ils peuvent, par ailleurs, ne pas être fidèles, soit en raison de leur état de surface (difficulté du polissage dû à leur malléabilité), soit en raison de leur oxydabilité (qui, malgré toutes les précautions prises, aboutit à la formation d'une couche d'oxyde superficielle). Ce dernier point semble, en particulier, valable pour le cuivre dont la surestimation est visible dans certaines analyses quand on en compare les résultats avec ceux des autres analyses de la même série : à une augmentation importante de l'erreur, par excès, dans le « bouclage » (valeur nettement supérieure à 100) correspond une augmentation équivalente de la teneur en cuivre.

Enfin, la très grande complexité qualitative des sulfures complexes de cuivre, qui contiennent au moins 4 éléments et fréquemment 6 ou 7, associée à la grande différence des numéros atomiques de ces éléments (51 pour l'antimoine et 16 pour le soufre) rendent approximative la précision des calculs de correction effectués.

## II. ÉTUDE AUX RAYONS X

Les plages des minéraux étaient repérées par examen des sections polies au microscope et encadrées, comme pour les analyses à la microsonde, par rayures au microdurimètre. On en effectuait ensuite le prélèvement sous la loupe binoculaire à l'aide d'une fraise de dentiste (impossible à utiliser sous le microscope en raison de la trop faible distance frontale des objectifs). La poudre obtenue était ensuite collée à l'extrémité d'un bâtonnet de verre (diamètre : 0,1 mm environ) et placée au centre d'une chambre cylindrique de 240 mm de diamètre.

Tous les diagrammes ont été effectués avec anticathode de cuivre et répétés, si le fond continu était important par suite d'une forte teneur en fer, avec anticathode de fer (conditions d'excitation généralement utilisées : 45 KV et 5 mA; temps de pose moyen : 2 h).

L'intensité des raies a été appréciée visuellement mais, pour permettre la comparaison des observations avec les valeurs publiées dans la littérature, nous avons chiffré les dénominations classiques en France (et variables d'un observateur à l'autre) selon le barème suivant :

- 1 : raie à peine visible (apv), à la limite de la détection;
- 2 : raie très très faible (fff);
- 3 : raie très faible (ff);
- 4 : raie faible (f);
- 5 : raie moyenne faible (mf);
- 6 : raie moyenne (m);
- 7 : raie moyenne forte (mF);
- 8 : raie forte (F);
- 9 : raie très forte (FF);
- 10 : raie très très forte (FFF), d'intensité maximale dans le cliché.

### III. ÉTABLISSEMENT DES COURBES DE DISPERSION DES POUVOIRS RÉFLECTEURS

Nous nous étendrons un peu plus longuement sur ce type de mesures moins classiques que les autres et faisant donc appel à des techniques plus originales.

#### A. RAPPEL DE QUELQUES DÉFINITIONS.

Avant d'exposer le principe de la méthode, nous rappellerons la définition du pouvoir réflecteur que J. ORCEL (1935), à la suite des travaux de DRUDE, BERK, CISSARZ, etc... résume ainsi :

« Le pouvoir réflecteur d'une surface plane polie est le rapport entre l'intensité du faisceau lumineux réfléchi  $I_r$  par cette surface et celle du faisceau incident  $I_o$ . Il dépend de l'indice de réfraction  $n$  et de l'indice d'absorption  $K$  du minéral. Il s'exprime, pour l'incidence normale par la relation :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + n^2 K^2}{(n + 1)^2 + n^2 K^2} \quad (\text{dans l'air}).$$

Si cette relation est utilisée telle quelle par différents auteurs, notamment par R. GALOPIN (1947) et T. CAMBON (1949), L. CAPDECOMME (1938), considérant que « dans les corps opaques, l'indice de réfraction qui caractérise les minéraux transparents doit être remplacé par un indice complexe  $(\nu - j\chi)$ ,  $\nu$  portant encore le nom d'indice de réfraction et  $\chi$  étant l'indice d'extinction » lui préfère la formulation suivante :

$$R = \frac{(\nu - 1)^2 + \chi^2}{(\nu + 1)^2 + \chi^2} \quad (\text{dans l'air}).$$

Ces formules peuvent d'ailleurs être considérablement simplifiées pour certains minéraux opaques dont l'indice d'absorption est sensiblement négligeable et auxquels on peut donc appliquer la formule de Fresnel pour les minéraux transparents :

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

La conséquence de ces formules est que, pour un minéral anisotrope, le pouvoir réflecteur qui est fonction des indices de réfraction et d'absorption varie avec la direction dans le cristal. Il existe donc une surface ou indicatrice des pouvoirs réflecteurs qui admet évidemment les éléments de symétrie du cristal et est un ovoïde, ainsi que l'ont établi notamment L. CAPDECOMME et G. JOURAVSKY (1937). Une section polie taillée dans un minéral anisotrope coupera cet ovoïde selon un ovale dont les demi-diamètres représentent les pouvoirs réflecteurs : si on fait tourner cette section polie dans son plan, le pouvoir réflecteur varie entre deux limites  $R_1$  et  $R_2$  qui sont les pouvoirs réflecteurs principaux de la section et permettent de définir, par analogie avec la biréfringence, la biréflexion  $R_1 - R_2$  de la lame cristalline.

L'ovoïde des pouvoirs réflecteurs possède deux ou trois axes de symétrie (correspondant à ceux de l'ellipsoïde des indices) qui permettent de définir les pouvoirs réflecteurs principaux du cristal  $R_g$ ,  $R_m$ ,  $R_p$  et les biréflexions principales du cristal. Si le minéral est uniaxe, l'ovoïde est de révolution et on peut faire correspondre aux indices principaux  $n_o$  et  $n_e$  les pouvoirs réflecteurs principaux  $R_o$  et  $R_e$ . Des sections polies d'orientation quelconque, taillées dans un



minéral uniaxe, présenteront donc un pouvoir réflecteur  $R'e$  différent et un pouvoir réflecteur  $R_o$  constant. Il s'ensuit qu'il est possible, par la simple mesure en lumière « naturelle » des pouvoirs réflecteurs principaux de quelques plages diversement orientées (cas banal des agrégats microcristallins) de déterminer si les pouvoirs réflecteurs  $R'e$  sont plus grands ou plus petits que le pouvoir réflecteur constant  $R_o$  et de connaître ainsi le signe optique — positif ou négatif — du minéral.

Mais les pouvoirs réflecteurs, qui sont fonction des indices de réfraction et d'absorption, varient, comme eux, avec la longueur d'onde de la lumière incidente : il est donc possible de tracer, pour une plage donnée, la courbe de dispersion des pouvoirs réflecteurs qui traduira, par les rapports des valeurs trouvées dans les différentes longueurs d'onde, la couleur présentée par le minéral en lumière blanche. Si le minéral est anisotrope, il sera possible de tracer les courbes de dispersion des deux pouvoirs réflecteurs principaux dont l'écartement variable correspondra aux variations de biréfractance avec la longueur d'onde. Ces courbes peuvent même se croiser, ainsi qu'on le verra pour certains minéraux : ceci signifie que, pour la longueur d'onde où se produit le croisement, la plage considérée est isotrope et que, dans le cas d'un minéral uniaxe, l'ovaloïde des pouvoirs réflecteurs est ramené à une sphère. La direction d'allongement de l'ovaloïde sera différente de part et d'autre du point d'isotropie et le signe optique du minéral aura donc changé.

## B. PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Les pouvoirs réflecteurs peuvent être mesurés par différentes méthodes qui relèvent toutes néanmoins du même principe. « On évalue, pour un même flux lumineux incident issu de l'objectif, le rapport des flux réfléchis successivement par la surface étudiée et par une surface étalon qu'on lui substitue aussi exactement que possible » (J. ORCEL in RINNE, 1949). Nous allons rappeler brièvement, en nous inspirant notamment de l'exposé qu'en ont fait L. CAPDECOMME et J. ORCEL (1941) les différentes méthodes et appareillages utilisés.

On peut classer les microphotomètres en deux grands groupes qui diffèrent par la nature du récepteur utilisé, à savoir simplement l'œil ou bien un récepteur physique. Mais si les récepteurs physiques peuvent mesurer successivement des flux différents, conformément à la définition qu'a donnée J. ORCEL, l'œil ne peut comparer que deux flux lumineux simultanés : tous les microphotomètres visuels sont donc construits de façon à faire apparaître dans l'oculaire du microscope le flux réfléchi à mesurer et un flux repère qui peut être, soit réfléchi directement par l'étalon, soit directement produit par une source lumineuse.

Dans ce groupe, le système le plus simple nous paraît être celui mis au point par E. RAGUIN et G. MACHAIRAS (1956) : ces derniers confectionnent des sections polies-étalons d'épaisseur très faible (supportées par des lames de rasoir) qu'ils glissent ensuite sur la section polie du minéral à déterminer, de façon à faire apparaître les deux minéraux dans le même champ microscopique. Nous ne nous étendrons pas sur cette méthode, certainement très efficace pour la détermination, mais dont nous craignons qu'elle ne soit pas suffisamment précise pour mesurer les pouvoirs réflecteurs.

La caractéristique commune des microphotomètres oculaires est qu'ils sont construits pour être utilisés en méthode de zéro : on fait varier, par divers procédés, l'intensité d'un des deux flux lumineux jusqu'à ce qu'il soit considéré, par examen visuel, comme égal à l'autre. BEREK agissait sur le flux repère (prélevé sur le faisceau issu de la source de microscope et renvoyé ensuite à l'oculaire) au moyen de deux polariseurs dont le croisement, lu sur un quadrant, permettait, après étalonnage, de connaître la valeur du pouvoir réflecteur à mesurer. VOLINSKY et VAKRONEV (in PUDOVKINA, 1957) lui préfèrent la méthode du « coin optique » dont l'opacité progressive est obtenue par augmentation progressive de l'épaisseur ou par expositions successives d'une émulsion photographique. A la différence de BEREK, ils ne comparent plus deux faisceaux différents, mais deux parties du seul faisceau réfléchi par la section polie examinée. Ils introduisent le coin

optique dans l'oculaire de manière à pouvoir obscurcir la moitié du champ observé en s'arrangeant pour que, dans cette moitié, apparaisse l'image d'une plaque étalon, plus réfléchissante que la plaque dont ils veulent mesurer le pouvoir réflecteur. L'enfoncement du coin jusqu'à égalisation des deux flux à comparer permet, par lecture d'une graduation étalonnée, de connaître la valeur du pouvoir réflecteur à mesurer.

Une variante du microphotomètre oculaire de BEREK a été construite par A.-F. HALLIMOND (1953) qui, au lieu d'utiliser comme faisceau repère une partie dérivée du faisceau incident, compare au faisceau réfléchi le faisceau lumineux issu d'une source indépendante. Cette méthode nécessite de disposer de deux sources parfaitement stabilisées et étalonnées l'une par rapport à l'autre, alors que dans celle de BEREK des variations possibles de la source unique sont sans influence sur les mesures, mais elle présente sur le plan pratique un avantage important : l'oculaire photométrique et la source secondaire formant un tout sont adaptables sur n'importe quel microscope.

A partir de cet appareil, A.-F. HALLIMOND (1957) a imaginé un montage extrêmement intéressant, le seul, à notre connaissance, permettant d'effectuer la mesure directe des pouvoirs réflecteurs, sans faire intervenir d'étalons : il dispose sur la platine du microscope, un petit miroir dans une position telle que ce dernier peut envoyer le faisceau lumineux issu de la source, soit vers la plaque réfléchissante dont on veut mesurer le pouvoir réflecteur, soit après rotation de 180°, directement vers l'oculaire du microscope. Cette méthode permet de mesurer directement les pouvoirs réflecteurs en particulier, parce que, à la différence de celle de BEREK, le faisceau repère suit exactement le même trajet optique, par l'intermédiaire du microscope, que le faisceau réfléchi par le minéral problème. A.-F. HALLIMOND a pu mesurer ainsi les pouvoirs réflecteurs d'un certain nombre de minéraux transparents utilisés classiquement comme étalons (diamant, blende, etc...) et la précision de la méthode a été démontrée par les résultats qu'il a obtenus et qui diffèrent au maximum de 1 % de ceux déductibles des indices par le calcul, à l'aide de la formule de Fresnel.

Les appareils les plus utilisés actuellement sont les microphotomètres à récepteur physique qui remplacent la subjectivité d'une appréciation par l'objectivité d'une mesure physique. Ces récepteurs sont des cellules photoélectriques (au sens général du terme) dont on admet que les courants photoélectriques fournis sont proportionnels aux flux lumineux reçus : les deux surfaces à comparer étant exactement substituées l'une à l'autre devant un microscope, le rapport de leurs pouvoirs réflecteurs est celui des courants mesurés. Si l'une des deux surfaces mesurées est celle d'un étalon, on peut en déduire le pouvoir réflecteur d'une surface quelconque.

Le premier appareil de ce genre, construit par J. ORCEL en 1927, était constitué par une cellule photoémissive portée par un « oculaire photoélectrique » de conception originale. P. RAMDOHR et H. EHRENBERG mettaient au point et utilisaient, en 1934, un appareil analogue où la cellule photoémissive était remplacée par une cellule à couche d'arrêt, beaucoup moins sensible, mais peut-être d'un emploi plus commode pour les déterminations courantes. Diverses cellules à couche d'arrêt sont, encore utilisées actuellement, notamment sur les appareillages employés par S.-H.-U. BOWIE (1957) et A.-P. MILLMAN (1962), I.-A. PUDOVIKINA (1957), etc...

La mesure des pouvoirs réflecteurs, par comparaison des flux lumineux réfléchis par deux surfaces placées successivement sous le microscope, suppose que la source lumineuse est restée parfaitement stable pendant l'intervalle de temps nécessaire à l'expérimentation. Afin d'éviter les erreurs pouvant être dues à l'instabilité de la source aussi bien qu'à celle de la cellule photoélectrique, MALMQUIST, reprenant le principe du microphotomètre oculaire de BEREK, imaginait un microphotomètre photoélectrique différentiel. Les deux faisceaux à comparer, réfléchis et dérivés, n'étaient plus envoyés dans l'oculaire du microscope, mais dans deux cellules à couche d'arrêt, montées en opposition : l'égalité des deux faisceaux était constatée quand le galvanomètre de mesure était au zéro. L. CAPDECOMME (1939) réalisait un dispositif basé sur le même principe, mais d'une sensibilité et d'une précision extrêmes, grâce à l'emploi de cellules photoémissives et la mise en application des conclusions qu'il avait tirées auparavant (L. CAPDECOMME, 1938) de l'étude critique des mesures de pouvoirs réflecteurs.

J. ORCEL et L. CAPDECOMME utilisaient des cellules photoémisives en raison de leur grande sensibilité, mais celle-ci ne permettait pas encore la mesure, en lumière monochromatique, des flux réfléchis par des plages microscopiques de faible dimension, ce qui avait amené J. ORCEL à essayer d'amplifier le courant photoélectrique par l'emploi d'une lampe bi-grille. La mise au point récente des photomultiplicateurs, infiniment plus sensibles et plus stables que les cellules, permettait d'augmenter la sensibilité des appareillages et d'effectuer des mesures sur des plages microscopiques de petite dimension (inférieure à 20 microns). J. PROUVOST (1960), reprenant un schéma de montage imaginé par J.-P. OEHMICHEN (1954) pour fournir la haute tension (1 300 volts) stabilisée nécessaire à l'appareil et mesurer, de façon précise le courant photoélectrique, réalisait le premier microphotomètre à photomultiplicateur. Nous avons utilisé un appareillage analogue, en essayant d'en augmenter la sensibilité par l'emploi d'une méthode de « faux zéro » qui sera exposée dans le paragraphe suivant.

### C. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.

Comme pour tout microphotomètre, on peut considérer que notre appareillage est constitué de trois parties distinctes :

- la source lumineuse, dont la stabilité doit être assurée pour pouvoir comparer les mesures effectuées sur les étalons et sur les minéraux dont on veut mesurer les pouvoirs réflecteurs;
- le dispositif optique, c'est-à-dire le microscope, dont les conditions d'utilisation pour des mesures quantitatives sont assez rigoureuses, ainsi que l'a démontré L. CAPDECOMME (1938) dans une étude critique systématique des causes d'erreurs introduites par l'appareil lui même;
- le dispositif de mesure (photomultiplicateur et son asservissement électronique) dont la fidélité et la sensibilité variables avec le temps doivent être systématiquement contrôlées.

Nous allons décrire succinctement chacune de ces trois parties, en insistant plus particulièrement sur les conditions dans lesquelles nous les avons utilisées pour assurer le maximum de précision et de fidélité à nos mesures.

#### 1. Source lumineuse.

Celle-ci est simplement constituée par une lampe basse tension (6 volts), de fabrication commerciale et fonctionnant sous courant continu. Sa stabilisation est assurée par un régulateur de tension précédant une batterie d'accumulateurs cadmium-nickel montée « en tampon » dans le circuit d'utilisation.

La lumière « monochromatique » est fournie par un monochromateur sur la fente d'entrée duquel vient se former l'image du filament de la lampe. Nous avons préféré, en effet, ainsi que l'a fait J. ORCEL (1935) utiliser un monochromateur plutôt que des filtres colorés, pour diverses raisons : d'une part, sa « bande passante » est réglable à volonté et peut être rendue beaucoup plus étroite que celle des filtres colorés; d'autre part, il permet, théoriquement, d'effectuer des mesures continues dans toute l'étendue du spectre analysé et donc, dans le cas de mesures ponctuelles, de resserrer les points autant qu'il paraît nécessaire (pour confirmer, par exemple, la validité d'une zone particulièrement délicate de la courbe obtenue, telle qu'une discontinuité, etc...).

Afin d'avoir la lumière la plus « monochromatique » possible nous avons fermé les fentes du monochromateur au maximum compatible avec l'intensité du flux lumineux à mesurer et la sensibilité du photomultiplicateur : nous avons opéré avec des fentes ouvertes à 40/100 de millimètre, définissant une bande passante de 10 Å à 4 000 Å et de 120 Å à 7 000 Å.



## 2. Microscope.

Le microscope utilisé, de fabrication commerciale, comporte un illuminateur à prisme de BEREK qui, ainsi que l'a démontré L. CAPDECOMME (1938), ne provoque pas de rotation du plan de polarisation de la vibration incidente.

Il comprend, par construction, un système de visée dont le principe est analogue à celui mis au point par J. ORCEL (1930). Le trajet optique s'y effectue verticalement à partir de l'objectif jusqu'à l'extrémité supérieure du tube prévu pour recevoir une chambre photographique et sur lequel nous avons installé le photomultiplicateur, mais il peut être dirigé, à l'aide d'un prisme escamotable vers un oculaire situé à l'extrémité d'un second tube, oblique par rapport au premier.

L'aire réfléchissante mesurée est limitée par un diaphragme de champ « oculaire » situé devant la fenêtre du photomultiplicateur. L'utilisation de ce diaphragme « oculaire » pour limiter le champ, est préférable à celle du diaphragme d'entrée du microscope car pour une même délimitation de champ son diamètre peut être beaucoup plus grand; il élimine, en outre, au maximum la lumière provenant des réflexions parasites\*. Dans notre installation, ce diaphragme d'un diamètre de 0,4 mm environ délimite des plages de 15 microns pour un objectif de grossissement 45.

Ce diaphragme est fixe, aussi bien en dimension qu'en situation: nous avons, en effet, constaté que, malgré l'excellence de la précision mécanique avec laquelle sont construits les microscopes, celle-ci est parfois insuffisante pour des mesures quantitatives. Afin d'assurer la meilleure reproductibilité dans nos mesures, nous avons bloqué, autant qu'il était possible, toutes les parties de notre microscope (prisme de BEREK, objectif, illuminateur, diaphragme à trou au lieu d'un diaphragme iris, etc...) de même que les différentes pièces de l'ensemble de mesure (source lumineuse, monochromateur, microscope, etc...).

Toutes nos mesures ont été effectuées avec le même objectif dont le grossissement assez fort ( $\times 45$ ) a été choisi en raison de la dimension souvent très faible des plages des minéraux que nous désirions étudier. L'ouverture numérique de ces objectifs (0,85) est légèrement supérieure à celle dont L. CAPDECOMME a démontré qu'elle n'introduisait qu'une erreur minime dans la mesure des pouvoirs réflecteurs en incidence normale (0,6): elle peut donc être responsable d'une légère erreur qui reste, néanmoins, négligeable devant celle due à l'état de surface, d'autant plus que nous comparons dans les mêmes conditions la plage à mesurer et celle du minéral étalon.

Nous avons utilisé comme mode d'illumination un éclairage basé sur les principes de KÖHLER: l'image de la source (fente de sortie du monochromateur) est reprise par la lentille de champ de l'illuminateur de façon à être répartie sur la totalité du champ. Cet éclairage présente en outre l'avantage d'être aisément reproductible car il permet de mettre au point simultanément dans le plan de la préparation l'image de la source (fente de sortie du monochromateur) et celle du diaphragme d'entrée et représente ainsi une variante de l'autocollimation proposée par L. CAPDECOMME pour vérifier que la préparation est bien située à la distance frontale de l'objectif. Le monochromateur est placé de telle sorte que les bords de la fente, vus dans le plan de la préparation, soient tangents aux limites du champ du microscope (bords du diaphragme de champ).

Comme nous avons toujours utilisé le même objectif, l'ouverture du faisceau est restée constante.

## 3. Dispositif de mesure.

Nous ne nous étendrons pas longuement sur ce dispositif déjà décrit par J. PROUVOST (1960) qui nous en a aimablement communiqué les plans pour la réalisation. Le flux lumineux à mesurer

\* Le diaphragme de champ de l'illuminateur est, bien entendu, fermé aux limites du champ de l'objectif.

est reçu par un photomultiplicateur (type 931 A) auquel est appliqué une haute tension stabilisée selon un montage imaginé par J.-P. OEHMICHEN (1954) et prévoyant également un voltmètre électronique pour l'amplification et la lecture du courant anodique produit par le flux lumineux.

Nous avons ajouté à ce montage un dispositif de décalage de zéro du voltmètre électronique dans le but d'augmenter la précision de certaines mesures. On sait, en effet, que la réponse du photomultiplicateur pour un même flux lumineux varie considérablement avec la longueur d'onde de ce dernier. Si l'on veut, par conséquent, effectuer à l'aide de la même échelle de lecture la mesure de flux lumineux d'égale intensité, mais de longueurs d'onde différentes, on se trouve dans l'obligation de réduire de façon parfois considérable l'amplification du courant anodique du photomultiplicateur qui se trouve ainsi, en quelque sorte, sous-utilisé dans les longueurs d'onde où il est le plus sensible et où la précision des mesures relatives pourrait être la meilleure. Afin de conserver pour nos mesures les valeurs numériques les plus élevées et pouvoir ainsi diminuer le plus possible les erreurs relatives, nous avons installé sur notre appareillage un dispositif permettant d'effectuer sur les 150 divisions de l'échelle de notre millivoltmètre des lectures correspondant à 1 500 divisions.

Dans l'appareil d'origine (fig. 1 A), le potentiomètre de polarisation de la grille de la triode de référence permettait de ramener le potentiel B à la même valeur que le potentiel A lorsque aucun flux lumineux ne frappait la couche sensible du photomultiplicateur. Dans notre montage, nous avons transformé ce potentiomètre de façon à pouvoir décaler pendant les mesures, l'origine de l'échelle de l'appareil de lecture, en faisant varier le potentiel de polarisation de la grille de la triode de référence (fig. 1 B).

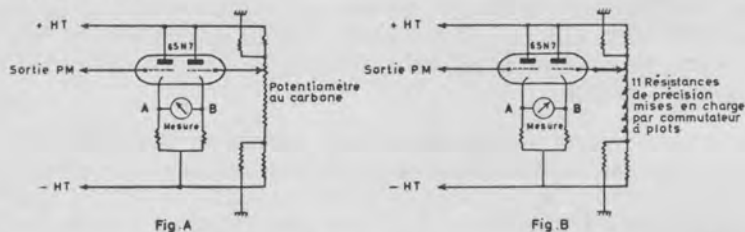


Fig. 1

#### VOLTMETRE ELECTRONIQUE DU MICROPHOTOMETRE

La résistance au carbone de 2 megohms a été remplacée par dix résistances fixes placées entre les plots d'un commutateur de précision, à onze positions. Il est possible, ainsi d'amener le point B à un potentiel voisin du point A par mise en place du commutateur sur la position adéquate, le décalage de tension apporté par le passage d'un plot sur un autre étant déterminé une fois pour toutes ; la mesure s'effectue en additionnant la valeur connue du décalage à celle lue sur l'appareil de mesure.

Nous avons essayé, au moyen de cet artifice, de transformer notre méthode de mesure en méthode de zéro par l'emploi d'une résistance variable graduée, mais il nous a été impossible de nous procurer des résistances dont la graduation soit suffisamment précise pour nos mesures. Nous employons donc une méthode de « faux zéro » dont l'avantage est, néanmoins, en plus de la précision supplémentaire qu'elle permet d'obtenir, de fournir aux grilles des deux triodes du voltmètre électronique des potentiels assez proches pour qu'on soit certain, au cas où leurs pentes ne seraient pas rigoureusement identiques, de comparer des potentiels anodiques en des points situés dans les mêmes régions de ces pentes.

#### D. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

La méthode consiste, comme nous l'avons vu, à comparer les pouvoirs réflecteurs d'un étalon à ceux du minéral problème. Elle se ramène essentiellement à l'exécution des opérations suivantes :

- mise en place de l'étalon;
- mesure des pouvoirs réflecteurs de l'étalon;
- mise en place du minéral étudié;
- mesure des pouvoirs réflecteurs du minéral étudié;
- nouvelle mise en place de l'étalon;
- nouvelle mesure des pouvoirs réflecteurs de l'étalon.

### 1. Mise en place de l'étalon.

La section polie de l'étalon, maintenue sur un support à base plane par l'intermédiaire de pâte à modeler, est rendue rigoureusement parallèle à cette base à l'aide d'une presse de fabrication commerciale dont les plans de référence, parallèles, enserrant la surface de la section et la face inférieure du support. L'ensemble ainsi monté est placé ensuite sur la platine du microscope supposée plane et perpendiculaire à l'axe optique du microscope. Ces deux dernières conditions ne sont, en général, pas rigoureusement remplies, ainsi que l'a montré L. CAPDECOMME (1938) qui a construit pour y remédier, une surplatine orientable. Mais nous avons constaté que, sur notre microscope, l'erreur introduite par le gauchissement de la platine était du même ordre de grandeur que l'erreur de lecture sur notre millivolmètre et avons donc pensé pouvoir, pour simplifier les manipulations, poser directement les supports des sections polies sur la platine du microscope.

Après avoir effectué la mise au point, on vérifie qu'en faisant tourner la platine, le courant fourni par le photomultiplicateur, dans la longueur d'onde où il est le plus sensible, reste constant (ou varie dans l'ordre de grandeur de l'erreur de lecture). Dans le cas contraire, on répète toutes les opérations précédentes jusqu'à obtention du résultat satisfaisant.

Les étalons utilisés sont, en général, des minéraux isotropes et transparents, dont on peut aisément mesurer les indices et calculer les pouvoirs réflecteurs au moyen de la relation de Fresnel. Leurs pouvoirs réflecteurs doivent, dans la mesure du possible, se rapprocher de ceux des minéraux à mesurer car, si on admet que le courant photoélectrique fourni par une cellule est proportionnel au flux lumineux reçu, la courbe de réponse peut n'être pas rigoureusement linéaire sur toute son étendue et l'erreur faite dans les mesures est d'autant plus faible que celles-ci sont effectuées, en des points plus rapprochés de cette courbe. Nous avons, pour cette raison, choisi pour étalon un échantillon de blende de Santander dont J. ORCEL (1935) avait calculé les pouvoirs réflecteurs à partir des indices de réfraction.

La surface de l'étalon avait été polie aussi soigneusement que possible à l'aide de poudres de diamant (maintenues en suspension dans une huile siliconée) de différentes granulométries, selon la méthode mise au point par A.-F. HALLIMOND (1960). Le polissage au diamant qui permet d'obtenir une excellente qualité du « poli » avec une très grande rapidité d'exécution, présente un intérêt particulier par le fait que le relief observable sur les sections polies confectionnées avec des abrasifs moins durs (et dû à la différence de dureté des minéraux associés) n'existe plus, ou bien est au moins considérablement diminué : ainsi la surface des minéraux ne présente plus la courbure produite par les différences de niveau et se rapproche beaucoup plus du « plan » théoriquement désirable.

### 2. Mesure des pouvoirs réflecteurs de l'étalon.

Il ne s'agit pas, en réalité, de la mesure des pouvoirs réflecteurs de l'étalon connus *a priori*, mais des courants photoélectriques correspondant à ces pouvoirs réflecteurs.

Les mesures sont toujours effectuées sur une même plage repérée et ne présentant ni rayures, ni réflexions internes visibles. Si l'on n'est évidemment pas assuré que les pouvoirs réflecteurs de cette plage polie correspondent exactement aux pouvoirs réflecteurs théoriques, on est au moins certain que l'erreur possible est systématique et que les résultats des mesures ultérieures sont comparables entre eux.



Après mise en place de la section polie comme il est indiqué plus haut (y compris le centrage de la plage étalon), le prisme du monochromateur est amené à la position où la longueur d'onde de la bande passante est centrée sur 4 200 Å. Par rotations successives du prisme, on effectue ensuite entre 4 200 Å et 6 400 Å douze mesures ponctuelles, écartées de 200 Å, dans des longueurs d'onde suivantes :

4 200 - 4 400 - 4 600 - 4 800 - 5 000 - 5 200 - 5 400 - 5 600 - 5 800 - 6 000 - 6 200 - 6 400 Å.

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage et la qualité de l'état de surface de l'étalon (que la seule mesure des courants photoélectriques n'aurait pas permis de connaître), nous procédions à un double étalonnage en mesurant les pouvoirs réflecteurs d'une plage de stannite repérée (nous avons choisi la stannite en raison de la proximité de ses pouvoirs réflecteurs avec ceux des minéraux que nous étudions). Si les valeurs des pouvoirs réflecteurs calculés à partir des mesures effectuées sur l'étalon étaient reproductibles (à l'erreur expérimentale près) d'une fois à l'autre, la mesure de nouveaux pouvoirs réflecteurs pouvait alors commencer. Dans le cas contraire, les sections polies de blende et de stannite étaient repolies, jusqu'à obtention de résultats satisfaisants. Il n'était évidemment pas démontré, dans ce dernier cas, que tout était en ordre, puisque les résultats pouvaient être « satisfaisants » par suite d'une compensation d'erreurs, mais cette éventualité était peu probable et aurait, d'ailleurs, été mise en évidence par les mesures ultérieures.

Si, malgré ces essais, les résultats étaient encore mauvais, l'appareillage était systématiquement examiné.

Dans la pratique, ce double étalonnage a parfois été effectué avec d'autres minéraux que la stannite, notamment dans le cas de mesures en série où nous avons jugé plus simple d'utiliser un des minéraux dont les pouvoirs réflecteurs venaient d'être mesurés.

### 3. Mise en place du minéral étudié.

Les échantillons contenant les minéraux dont on voulait mesurer les pouvoirs réflecteurs étaient polis et montés sous le microscope selon les méthodes déjà indiquées pour l'étalon. Si les mesures devaient être effectuées sur des plages de minéraux anisotropes, il fallait de plus en repérer l'orientation des directions principales. La méthode la plus précise, conseillée par L. CAPDECOMME (1938) consiste à mesurer, par rotation de la platine, les courants photoélectriques maximal et minimal produits, en calculer la moyenne arithmétique, rechercher la position correspondant à cette moyenne et retrouver la position des directions principales, par rotation de la platine de 45° de part et d'autre de cette position « moyenne ». Mais nous nous sommes heurtés, en essayant d'appliquer cette méthode, à une difficulté technique due à la sensibilité de notre appareillage : la différence des pouvoirs réflecteurs principaux nous obligeait, en effet, à effectuer des décalages de potentiel nombreux et nous avons craint que l'erreur introduite par l'emploi de conditions expérimentales différentes ne soit supérieure au gain de précision obtenu dans le repérage des directions principales, d'autant plus que la variation des pouvoirs réflecteurs est très faible au voisinage de ces directions. Nous avons donc pensé pouvoir, pour simplifier les manipulations, repérer la position des directions principales par simple recherche successive, dans la longueur d'onde où le photomultiplicateur est le plus sensible, des courants photoélectriques maximal et minimal.

La vérification de la perpendicularité des plages à mesurer par rapport à l'axe optique du microscope se faisait par comparaison des valeurs obtenues par rotation de 180° de la platine. Si ces valeurs étaient différentes, les sections polies étaient démontées, remontées, etc... jusqu'à ce que les nouvelles valeurs trouvées soient identiques ou que leur différence n'excède pas l'erreur expérimentale. Lorsque ce dernier cas se produisait, nous choisissions, par convention, la position où la valeur trouvée était maximale pour chacun des pouvoirs réflecteurs principaux.



#### 4. Mesure des pouvoirs réflecteurs du minéral étudié.

Une fois repérée la position correspondant au pouvoir réflecteur maximal, la mesure était effectuée comme il a été décrit, en jalonnant en douze points la partie du spectre visible compris entre 4 200 Å et 6 400 Å. Le prisme du monochromateur était ensuite ramené dans sa position initiale de façon à ce que pendant les mesures ultérieures, la couche sensible du photomultiplicateur reçoive la même suite de radiations monochromatiques. Après rotation de la platine de 90°, le pouvoir réflecteur minimal était mesuré comme précédemment.

La durée de chacune de ces séries de mesures (en douze points) était d'environ trois minutes et on pouvait être à peu près certain que, pendant ce court laps de temps, la dérive du photomultiplicateur avait été nulle ou négligeable. Afin, néanmoins, d'être à l'abri d'une erreur expérimentale possible, les mesures étaient répétées au minimum sur trois plages du minéral choisi et suivies d'une nouvelle série de mesures sur la plage étalon de blende. Les résultats obtenus sur l'étalon étaient, en général identiques à ceux trouvés au début de l'expérience; s'ils en différaient, toutes les mesures faites au cours de l'expérience étaient recommencées.

#### E. PRÉCISION DES MESURES.

On peut considérer que l'erreur faite sur les mesures de pouvoir réflecteur est la somme de trois erreurs :

- l'erreur due à l'appareillage (microphotomètre dans son ensemble), qui reste identique pour toutes les mesures : il s'agit donc d'une erreur systématique;
- l'erreur due à la variation de l'orientation des surfaces à comparer;
- l'erreur due à la non-reproductibilité de l'état de surface dont l'expérience nous a montré qu'elle était de beaucoup la plus importante.

Cette dernière erreur est très difficile à chiffrer, car en mesurant les pouvoirs réflecteurs de surface diversement polies, on introduit nécessairement les deux autres erreurs. Aussi, avons-nous essentiellement cherché à évaluer l'erreur expérimentale afin de définir les limites dans lesquelles nos mesures pouvaient être comparées entre elles.

Nous présentons dans le tableau 1 les résultats obtenus dans 20 mesures du pouvoir réflecteur minimal d'une même plage de stannite (pouvoir réflecteur constant puisque le signe optique de la stannite uniaxe est positif). Ces mesures ont été effectuées à des intervalles de temps différents, après repolissage des sections polies, remise en place de celles-ci sous le microscope, etc... Les différences observées traduisent donc l'erreur globale et maximale.

Les chiffres mentionnés en bas du tableau 1 représentent les écarts moyens calculés à partir des valeurs médianes. Nous présentons, par ailleurs, dans le tableau 2 les valeurs obtenues sur la même plage d'idaïte, et sur la briartite et la germanite après démontage, transport et remontage de notre installation de mesure.

### IV. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES EN LUMIÈRE TRANSMISE POLARISÉE INFRAROUGE

Nous avons déjà indiqué, dans notre introduction, le principe de la méthode et signalé les difficultés expérimentales particulières soulevées par l'étude des sulfures. Il nous faut signaler que si BAILLY en a effectivement lancé l'idée (R. BAILLY, 1947), celle-ci a surtout été mise en application par A. BEUGNIES\* dont l'assistant, G. TOUBEAU (1965) a pu effectuer ainsi l'étude des propriétés optiques en lumière transmise des différents termes de la série des wolframites.

\* Nous ne saurions trop remercier M. le Professeur BEUGNIES (Faculté Polytechnique de Mons, Belgique) qui nous a aimablement communiqué les indications nécessaires à la réalisation de notre appareillage.

TABLEAU I  
*Résultats obtenus dans 20 mesures des pouvoirs réflecteurs d'une même plage de stannite*

	4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	23,0	23,4	24,1	25,5	26,5	27,4	28,3	28,6	28,8	28,4	28,9	27,9
2	23,4	23,6	24,2	25,6	26,9	28,0	29,0	29,3	29,0	28,7	29,0	28,1
3	22,8	23,6	24,7	25,8	27,4	28,4	29,2	29,3	29,5	29,4	29,6	29,1
4	22,8	23,1	24,0	25,2	26,4	27,6	28,5	28,8	28,9	28,2	28,7	27,9
5	22,1	23,2	24,1	25,2	26,5	27,6	28,7	28,9	28,7	28,2	28,2	28,0
6	21,9	22,4	23,5	24,8	26,0	27,1	27,8	28,2	28,2	27,8	28,9	27,4
7	22,8	23,2	24,2	25,4	26,9	27,9	28,7	29,3	29,1	28,8	28,3	27,2
8	22,0	22,7	23,3	25,0	26,1	27,4	27,9	28,5	28,2	27,7	28,2	29,6
9	22,3	23,1	23,3	25,0	26,3	27,4	28,2	28,7	28,4	28,4	28,5	27,8
10	22,0	22,4	23,3	25,0	26,1	27,4	28,3	28,7	28,7	28,3	28,0	27,6
11	22,0	23,6	24,6	26,0	27,4	28,3	29,0	29,4	29,5	29,1	28,9	28,1
12	21,5	22,4	23,3	24,6	25,8	26,8	27,7	28,1	28,2	28,0	28,5	27,5
13	22,4	23,0	23,3	25,0	26,4	27,6	28,4	29,0	28,9	28,8	28,0	28,4
14	21,2	22,6	24,1	25,2	26,7	28,0	28,8	28,9	28,8	28,2	27,7	27,3
15	21,9	22,4	23,4	23,3	25,9	27,2	28,2	28,4	28,5	28,5	28,1	28,1
16	20,9	22,4	24,0	25,2	26,5	27,9	28,8	28,1	28,8	28,7	28,4	27,4
17	21,9	22,4	23,5	24,8	26,3	27,4	27,7	28,4	28,5	27,7	28,8	27,4
18	20,8	22,6	24,0	25,2	26,5	27,9	28,8	28,1	28,6	28,7	28,5	27,5
19	21,9	22,5	23,5	23,6	26,0	27,3	28,4	28,6	28,7	28,4	28,0	28,0
20	20,9	22,6	24,2	25,4	26,6	27,8	28,9	28,2	28,7	28,9	28,5	27,5
valeurs médianes	22,0	22,65	24,0	25,2	26,45	27,6	28,45	28,65	28,7	28,4	28,5	27,85
Ecarts +	0,56	0,60	0,22	0,25	0,34	0,34	0,39	0,38	0,30	0,40	0,33	0,47
moyens —	0,51	0,18	0,56	0,57	0,32	0,30	0,36	0,33	0,20	0,31	0,36	0,42

REMARQUE. — On peut noter que le tracé des courbes permet de mettre en évidence, et donc d'éliminer, les valeurs erratiques, notamment dans les longueurs d'onde extrêmes du spectre visible où l'erreur est la plus forte en raison de la faible sensibilité du photomultiplicateur.

TABLEAU 2

Résultats obtenus par la répétition des mesures des pouvoirs réflecteurs de l'idaïte, la briartite et la germanite.

		4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	R'	15,2	16,6	17,8	18,8	19,9	21,4	23,6	25,6	27,6	29,0	30,4	31,9
	R''	14,4	14,4	17,3	14,8	16,0	18,0	21,0	24,2	27,4	29,7	33,2	33,5
2	R'	15,4	16,7	17,9	18,9	20,1	21,6	23,8	25,7	27,5	29,1	30,5	31,9
	R''	14,4	14,5	17,4	14,9	16,0	18,2	21,3	24,3	27,5	29,7	33,3	33,7
3	R	24,2	25,2	25,8	26,2	27,0	27,3	27,6	27,4	27,4	26,5	26,0	26,0
4	R	24,3	25,3	25,4	26,1	26,9	27,6	27,6	27,2	27,0	26,5	26,2	25,8
5	R	21,6	21,1	20,8	20,0	19,6	19,7	20,1	20,2	20,8	21,8	22,2	22,8
6	R	21,7	21,2	20,6	20,2	19,8	19,7	19,9	20,4	20,9	21,5	22,2	22,9

1 - 2 : Idaïte de Bancaïroun

3 - 4 : Briartite de Kipushi

5 - 6 : Germanite de Tsumeb

Nous n'avons pas eu la chance de pouvoir utiliser, comme l'avait fait A. BEUGNIES, une « caméra infrarouge » commerciale, de fabrication américaine, malheureusement interdite à la vente au moment où nous désirions nous la procurer et avons dû reconstituer complètement l'installation nécessaire, à partir d'un « convertisseur d'images » de fabrication française\*.

Le convertisseur d'images est un tube cathodique dont la photocathode est sensible à l'infrarouge proche chaque fois qu'un photon infrarouge frappe la photocathode, il libère un électron qui, accéléré par une différence de potentiel d'environ 16 kV, poursuit une trajectoire corrigée par des lentilles électrostatiques et vient frapper un écran anode fluorescent.

Cet appareil disposé au-dessus de l'oculaire d'un microscope, reçoit donc sur sa photocathode l'image microscopique infrarouge fournie par la lame mince (et focalisée par un objectif intermédiaire reprenant l'image à l'infini donnée par l'oculaire) et restitue la même image, dans le visible, sur l'écran fluorescent. L'observation de l'image obtenue (d'assez petite dimension et dont la légère distorsion n'est pas trop gênante pour les observations courantes) est rendue plus aisée par l'emploi d'une loupe ( $\times 10$ ).

Le convertisseur doit, pour son montage, être serti dans une forte couche d'isolant, car la tension de fonctionnement à appliquer à ses bornes est de 17 000 volts et sa manipulation pourrait être rendue dangereuse par la présence d'objets métalliques proches tels que l'oculaire et le tube du microscope, etc...

Nous avons utilisé, pour l'observation, un microscope mixte, adapté aussi bien à l'étude en lumière transmise qu'à celle en lumière réfléchie : il était nécessaire, en effet, en raison de la complexité des minerais, de repérer au préalable en lumière réfléchie — et centrer sous l'objectif — les minéraux dont nous voulions étudier les propriétés en lumière transmise.

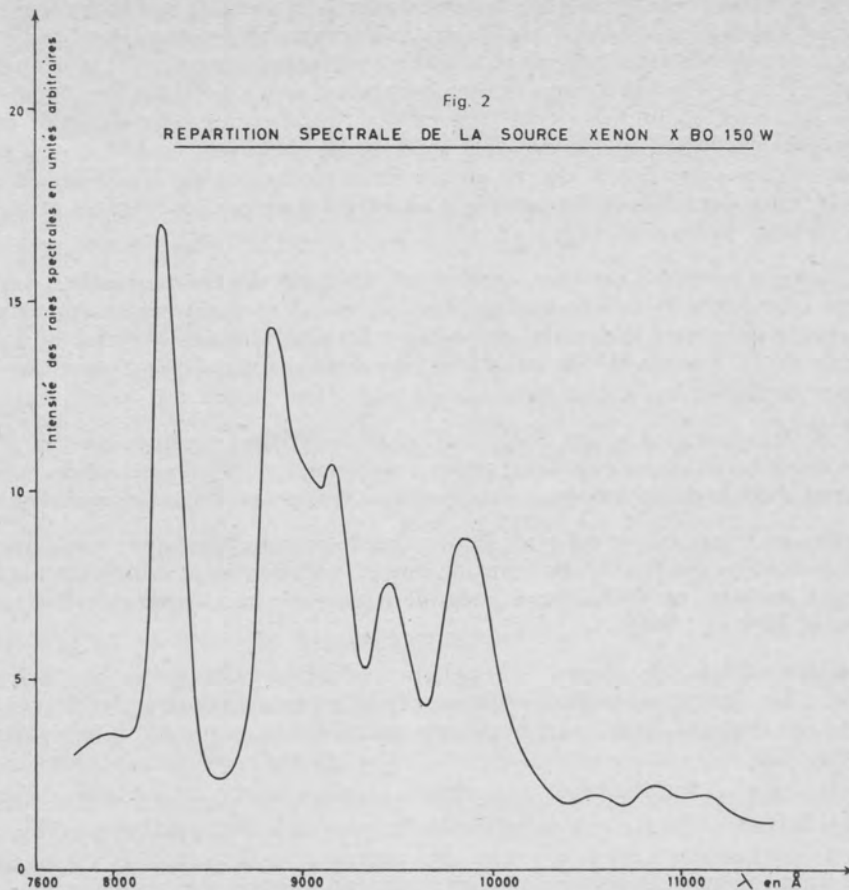
La source de lumière infrarouge devait être assez puissante pour que le flux lumineux émis puisse traverser les lames minces de sulfosels de cuivre (assez peu transparents), mais ne devait pas dépasser une intensité rapidement gênante du fait que les minéraux (et les différentes parties de l'équipement optique) absorbent l'importante énergie calorifique transportée par les radiations infrarouge. Nous avons profité de l'expérience de A. BEUGNIES qui, en employant la lampe à arc du microscope Panphot, s'était vu contraint de refroidir (au moyen d'un courant d'eau) les nicols du microscope et avons cherché une source plus « froide » dont l'énergie calorifique ne serait que celle portée par le rayonnement infrarouge. Nous avons ainsi choisi une lampe (à arc) au xénon, de puissance relativement faible (150 watts) mais dont l'intensité de rayonnement était, de façon heureuse, particulièrement intense dans l'infrarouge proche (voir fig. 2 la courbe de répartition spectrale). L'utilisation que nous faisons de cette source est assez paradoxale puisqu'elle a été conçue pour reproduire le plus fidèlement possible la lumière du jour, grâce à sa répartition spectrale très homogène dans le visible : on l'emploie normalement avec un filtre permettant d'arrêter l'infrarouge gênant (pour les raisons indiquées plus haut), alors que nous utilisons, à l'inverse, un filtre arrêtant tout le visible (dommageable pour la photocathode du convertisseur) mais laissant passer le maximum d'infrarouge.

En ce qui concerne les lames minces taillées dans les minerais, l'expérience nous a montré qu'elles devaient avoir l'épaisseur la plus faible et le parallélisme des faces le meilleur possible. Nous avons, en effet, constaté que des minéraux qu'on aurait pu croire opaques se montraient transparents sur les bords (plus minces) des préparations. Leurs faces doivent être, si possible, polies, car la qualité de l'image observée sur l'écran fluorescent — d'intensité lumineuse assez faible — est améliorée par la disparition des irrégularités de surface qui diffusent la lumière reçue.

---

\* Nous tenons à remercier le Ministère des Armées (dont les convertisseurs sont la propriété commerciale), de nous avoir donné l'autorisation de les utiliser pour nos recherches.





## V. ESSAIS THERMIQUES

### A. ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE.

Nous ne rappellerons pas le principe de la méthode, exposé déjà par de nombreux auteurs, notamment par J. ORCEL (1927) qui a utilisé pour la première fois en France l'analyse thermique différentielle pour l'étude des minéraux et G. SABATIER (1954) qui en a dégagé la signification théorique. La méthode a été appliquée après R.-C. MONCLOVA (1930), par G. SABATIER (1956) et nous-même (C. LÉVY, 1958) à l'étude des constituants des minerais (sulfures) et récemment C. MAUREL (1964) entreprenait l'étude systématique des phases obtenues au cours des processus d'oxydation d'un certain nombre de sulfures. Désireux d'obtenir ici des indications relatives à la stabilité des « sulfures » de cuivre, nous avons cherché, au contraire, à éviter les phénomènes d'oxydation en effectuant nos analyses sous atmosphère contrôlée, afin de repérer les transformations (notamment de décomposition) subies par ces minéraux au cours de leur chauffage.

#### 1. Appareillage.

Les analyses ont été effectuées avec un appareillage de conception assez classique, dérivé d'un prototype que nous avons déjà réalisé (D. FAUQUIER et C. LÉVY, 1959). Un four « cloche »,

guidé par des rails, vient coiffer, par déplacement vertical, un porte-échantillons fixe et se retrouve donc, pour chaque expérience, dans une position reproductible par rapport aux échantillons. Ces derniers, au nombre de trois (référence stable et problème pour la mesure des différences de température, et référence pour la mesure des températures) sont logés dans des alvéoles (chambrées par des cylindres creux en alumine frittée) creusées concentriquement dans un bloc de nickel destiné à homogénéiser les températures. Les soudures des thermocouples, situées au centre des échantillons ne sont pas protégées, afin de conserver le maximum de sensibilité et pouvoir ainsi analyser les minéraux dont il était impossible d'obtenir des prises importantes et qu'il était donc nécessaire de diluer fortement.

L'expérience a montré l'extrême agressivité, vis-à-vis des thermocouples, des gaz dégagés par les sulfures complexes de cuivre (soufre, arsenic, etc...) et il est certainement plus pratique quand l'importance des prises le permet, de protéger les soudures des couples, ainsi que l'ont fait L. CAPDECOMME et R. PULOU (1954) dans leur appareillage d'analyse thermique différentielle sous atmosphère contrôlée.

Entre le four et le « pied », une cloche en inconel constitue l'enceinte étanche (et chauffante) à l'intérieur de laquelle circule un courant d'argon à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique et dont le débit, très lent, est observé à travers un flacon rempli d'eau.

La montée en température est réalisée par simple entraînement, par un moteur synchrone, d'un autotransformateur qui fournit au four une tension régulièrement croissante : la loi de chauffe obtenue, presque linéaire, est suffisamment régulière pour rendre comparables les transformations enregistrées entre 100° et 1 000°.

Les couples utilisés, de chromel-alumel, possèdent une force électromotrice quatre fois supérieure à celle des couples de platine - platine rhodié et ne sont guère plus attaquables que ces derniers par les gaz dégagés. Leur coût, beaucoup moins élevé, en permet le remplacement nécessairement fréquent.

La courbe différentielle et la courbe des températures sont enregistrées graphiquement sur deux appareils (potentiométrique et galvanométrique) en fonction du temps. Nous avons préféré l'emploi de deux enregistreurs séparés à celui de l'enregistreur double X Y, où les deux variables sont intégrées simultanément (comme dans l'enregistreur photographique Saladin - Le Châtelier à prisme de Lissajou), malgré la nécessité de recomposer la courbe définitive (différence des températures en fonction de la température), parce que nous connaissons, pour chaque expérience, la loi de chauffe et évitons ainsi de considérer comme une « transformation » une différence de température due à une variation brutale et accidentelle de la montée en température.

Nous avons essayé d'utiliser l'installation de micro-analyse thermique différentielle mise au point par C. MAZIÈRES (1961) dont nous espérons qu'elle nous permettrait d'analyser les prises extrêmement faibles que nous pouvions seulement obtenir sur les minéraux microscopiques. Sans mettre du tout en cause les qualités remarquables de cet appareillage extrêmement précis et extrêmement sensible, nous avons dû y renoncer en raison de la destruction rapide, par les gaz dégagés, des fils de couple de platine d'un dixième de millimètre de diamètre et de l'impossibilité de réparer nous-même un appareillage aussi minutieux.

## 2. Conditions expérimentales.

Les échantillons ont été, en général, prélevés sur des cristaux ou masses homogènes dont la pureté avait été vérifiée par observation des sections polies au microscope à réflexion; ils ont été quelquefois obtenus par concentration, à partir de masses hétérogènes, du minéral choisi, la pureté du concentré obtenu étant vérifiée, elle aussi, par examen microscopique.

Après chargement des échantillons dans les alvéoles prévues à cet effet, le vide était effectué dans l'enceinte étanche qu'on remplissait ensuite progressivement d'argon jusqu'à obtention

d'une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. L'ouverture des vannes faisant communiquer l'enceinte avec l'extérieur permettait alors l'établissement du courant gazeux sous lequel l'analyse allait être effectuée.

Le courant gazeux était maintenu non seulement pendant la durée de la chauffe, mais aussi pendant le refroidissement postérieur de l'ensemble, afin d'éviter l'oxydation des produits néoformés dont il fallait ensuite effectuer la détermination.

Conditions opératoires : vitesse de chauffe :  $10^{\circ}$  C/min.; masse des prises utilisées : de 50 à 100 mg; granulométrie des poudres : entre 100 et 150 microns.

## B. ANALYSE THERMOPONDÉRALE.

Nous avons utilisé la balance thermique Ugine - Eyraud dont le principe et les détails de construction ont été présentés par M. COGNIAT (1962). Sa sensibilité est de 0,05 mg et il est facile d'apprécier le 1/10 de mg sur l'enregistrement graphique, puisqu'il correspond à 1,5 mm.

Nos analyses ont été effectuées avec des prises de 50 mg et une vitesse de montée en température de  $10^{\circ}$  C/min., sous atmosphère d'argon. Les conditions opératoires étaient donc les mêmes que celles avec lesquelles étaient pratiquées les analyses thermiques différentielles.

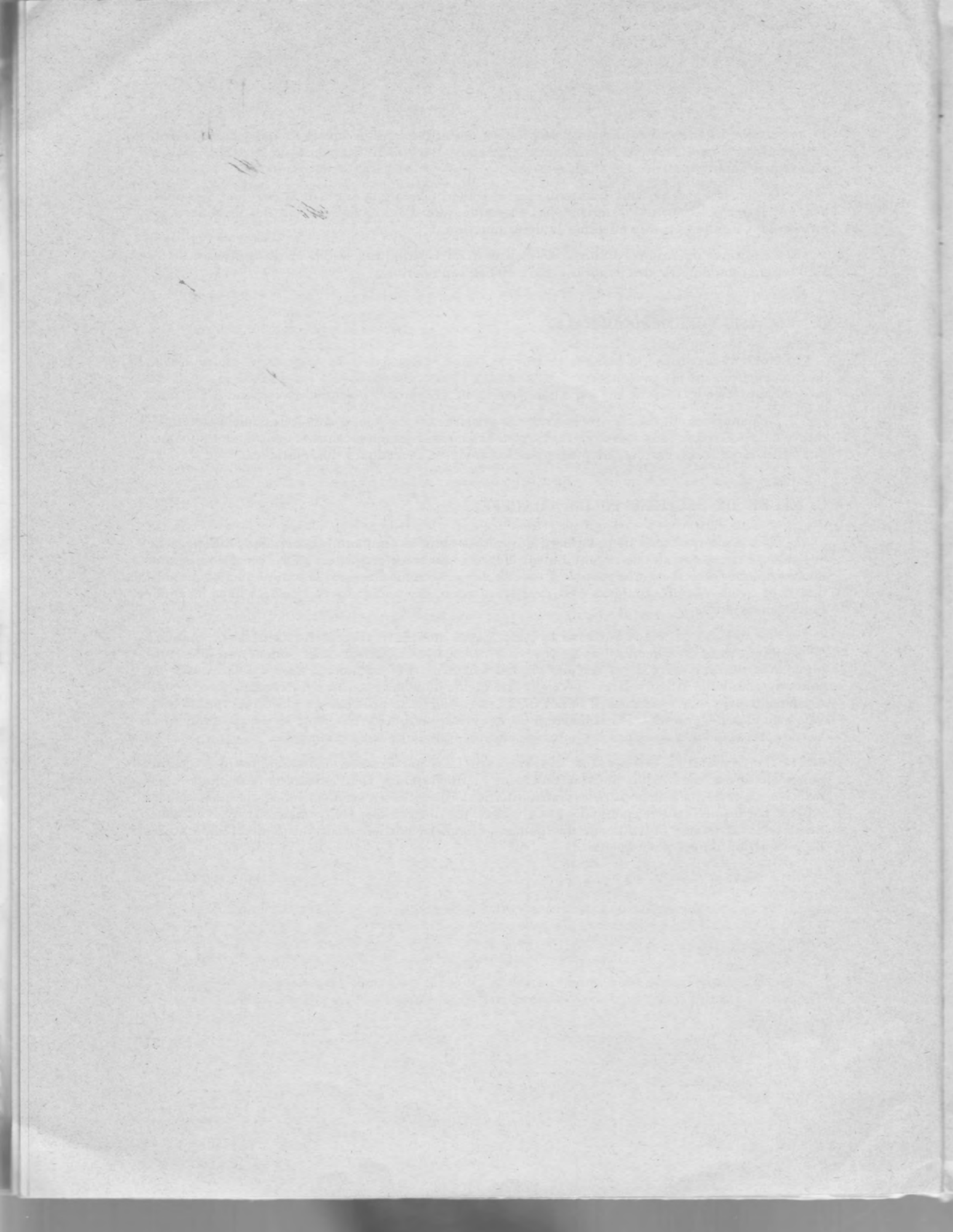
## C. ÉTUDE DE SECTIONS POLIES CHAUFFÉES.

Afin d'interpréter et de contrôler les résultats obtenus par l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale et notamment d'étudier les transformations subies par les minéraux microscopiques dont il était impossible d'obtenir une prise suffisante pour leur appliquer ces méthodes, nous avons chauffé, toujours sous courant d'argon, des sections polies taillées dans les différents échantillons.

Ces sections ont été maintenues en palier, après montée en température (vitesse de chauffe :  $20^{\circ}$  C/min.), pendant 1 heure, tous les  $100^{\circ}$  C. Après chaque chauffage, elles étaient refroidies (toujours sous courant d'argon) et repolies superficiellement. Fréquemment, elles « éclataient » au cours du chauffage et leurs débris devaient être inclus dans un plastique durcissant, puis repolis totalement pour être examinés. Il fallait donc, en raison de la présence du plastique, qui ne pouvait être chauffé, procéder à la confection de nouvelles sections polies pour les essais ultérieurs : la suite des essais n'a donc pas toujours été effectuée sur la même section polie.

L'interprétation des résultats obtenus était faite par examen microscopique des sections polies chauffées, mesure du pouvoir réflecteur et diagrammes Debye-Scherrer des phases néoformées. La correspondance entre les transformations observées sur sections polies et les phénomènes repérés par les deux autres méthodes était vérifiée par diagrammes Debye-Scherrer (et éventuellement sections polies) obtenus sur des poudres chauffées partiellement jusqu'aux températures de production de ces phénomènes.





CHAPITRE II

**STANNITE, STANNITE JAUNE,  
BORNITE ORANGE, MAWSONITE,  
IDAÏTE, KÖSTÉRITE**

NOV 19 1900  
STANLEY STANLEY JAMES  
FRUIT ORANGE MANUFACTURE  
DAVID KOSTERITZ

# STANNITE, STANNITE JAUNE, BORNITE ORANGE, MAWSONITE, IDAÏTE, KÖSTÉRITE

## I. HISTORIQUE

Il s'agira dans ce chapitre, beaucoup moins de stannite classique que d'espèces tout à fait particulières dont l'existence a été signalée pour la première fois par J. ORCEL (1937 et 1943) et ensuite par P. RAMDOHR (1944).

La stannite a pour formule  $\text{Cu}_2\text{SnFeS}_4$  et sa structure a été déterminée par L.-O. BROCKWAY (1934) qui a montré qu'elle est quadratique et que la maille dont il a donné les dimensions est du type blende.

J. ORCEL (1937 et 1943), décrivant la minéralisation du gisement de Vaulry (Haute-Vienne), y observait une variété de stannite, nettement différente de la stannite normale par sa couleur orangée et son anisotropie très vive, et qu'il dénommait la « stannite jaune ». Il lui conservait le nom de stannite, parce que le diagramme Debye-Scherrer qu'il en avait obtenu était identique à celui d'une stannite normale.

P. RAMDOHR (1944), reprenant dans une publication importante toutes les observations qu'il avait pu effectuer sur des stannites, définissait quatre variétés nouvelles qu'il décrivait ainsi :

- stannite « I ? », minéral brun noir, très anisotrope et pléochroïque;
- stannite « II ? », minéral isotrope et gris brun au microscope (couleur intermédiaire entre stannite et blende);
- stannite « III ? », minéral très ressemblant au minéral « I ? » par sa couleur, mais faiblement anisotrope;
- stannite « IV ? », minéral ressemblant au « II ? », mais légèrement anisotrope.

P. RAMDOHR n'avait pu, pas plus que J. ORCEL, fournir de données sur la composition chimique de ces variétés, toutes microscopiques, mais les diagrammes Debye-Scherrer qu'il avait faits avec trois d'entre elles, l'avaient conduit à des conclusions nouvelles. Les variétés « I ? » et « III ? », très analogues cristallographiquement sont considérées comme hexagonales et possèdent une structure du type würtzite; ils constituent donc des minéraux nettement différents de la stannite normale.

Si on considère que, par la description qu'en fait P. RAMDOHR, la stannite « I ? » ressemble le plus à la « stannite jaune » de Vaulry, les conclusions de cet auteur étaient en contradiction



avec celles de J. ORCEL confirmées par nous-même (C. LÉVY, 1956) pour qui le diagramme Debye-Scherrer de la stannite jaune était si proche de celui de la stannite normale qu'on ne pouvait réellement en faire un minéral nouveau.

Il était possible également que le minéral « I ? » de RAMDOHR corresponde, non pas à la « stannite jaune », mais à la « bornite orange » associée à la « stannite jaune » dans le minerai de Vaulry, tant l'appréciation visuelle du pléochroïsme et de l'intensité de l'anisotropie est subjective. Il peut paraître étonnant, à ce sujet, qu'il soit question dans ce chapitre, de bornite orange : en réalité, la « bornite orange » n'a de bornite que le nom. Le terme a été créé par J. MURDOCH (1916) pour décrire « un groupe de minéraux inconnus comprenant des couleurs allant du jaune au brun jaune éclatant, se présentant en petits grains dans les minerais de bornite ». A cause de cette description sommaire (J. MURDOCH ne disposait à l'époque ni de rayons X pour en faire l'étude radiocristallographique, ni même de lumière polarisée lui permettant d'en observer l'anisotropie), le nom a été donné par différents auteurs à des minéraux différents. THOREAU (1928), LEGRAYE (1933) ont cru le retrouver dans le minerai de Kipushi sous l'aspect d'un minéral que J.-F. VAES (1948) a démontré ensuite être un sulfure de cuivre, de germanium et de fer et qu'il a appelé renierite.

J. ORCEL et RIVIERA-PLAZA (1928) ont cru aussi le reconnaître dans un minerai du Pérou d'abord, puis de Vaulry, associé ou non à de la stannite jaune. Ne pouvant l'analyser, ni même en faire un prélèvement pour diagramme Debye-Scherrer, ils lui ont conservé le nom de « bornite orange ». G. HARCOURT (1937) a fait de même pour un minéral qu'il a découvert aussi dans un minerai du Pérou, bien que l'analyse spectrographique et le diagramme Debye-Scherrer qu'il avait pu en effectuer aient montré qu'il contenait de l'étain et que sa structure était différente de celle de la bornite. En réalité, nous savons maintenant que les « bornites orange », qu'elles soient germanifères ou stannifères, ne présentent aucun point commun avec la bornite : leur structure, notamment, est du type blende, comme celle de la stannite, et la bornite orange figure en bonne place parmi les minéraux que nous allons étudier ici.

Parmi les publications récentes, ni H. STRUNZ (1957) dans ses tables, ni P. RAMDOHR (1961) dans la dernière édition de son traité, n'apportent d'élément nouveau. H. STRUNZ mentionne seulement, à côté de la stannite classique, l'existence possible d'une « isostannite » cubique (minéral « II ? » de RAMDOHR), et P. RAMDOHR résume son article sur le « problème de la stannite » en dénommant cette fois-ci « hexastannite » la variété « I ? » décrite en 1944.

La composition de l'hexastannite a été fournie par G. MOH et J. OTTEMANN (1962) qui, complétant les travaux déjà entrepris par G. MOH (1960), ont essayé d'obtenir, par voie de synthèse, les différentes variétés observées par P. RAMDOHR, en étudiant par fusion sèche ou en présence d'halogénures alcalins le système  $\text{CuS} - \text{SnS} - \text{FeS}$ . Si ces auteurs n'ont pu, en effet, analyser l'hexastannite naturelle, en raison de la très faible dimension de ses plages, ils ont réussi à préparer de l'hexastannite artificielle à qui ils attribuent une composition variable passant de la formule  $\text{Cu}_0 \text{Fe Sn S}_8$  à  $\text{Cu}_8 \text{Fe Sn S}_{10}$ .

## II. DESCRIPTION DES MINÉRAUX

La stannite jaune se distingue (J. ORCEL, 1943; C. LEVY, 1956) de la stannite normale par sa couleur orangée et son anisotropie très vive. Alors que la stannite normale est gris olivâtre (gris vert olive pour P. RAMDOHR, 1961) en lumière naturelle et que son pléochroïsme est si discret qu'il est pratiquement invisible, la stannite jaune est brun jaunâtre ou brun orangé selon l'orientation et présente donc un pléochroïsme nettement visible. Les couleurs des deux minéraux sont si différentes que même s'ils ne sont pas associés, ils ne peuvent être confondus.

Entre nicols croisés, la différence est encore plus frappante : la stannite normale passe du gris sombre au mauve net pour P. RAMDOHR (1961), alors que la stannite jaune passe par des teintes très vives, lie de vin, bleu, vert, beaucoup plus contrastées à l'œil, que celles de la stannite normale.

Ces propriétés « qualitatives » de la stannite jaune ne sont pas, en réalité, constantes. Nous avons déjà signalé (C. LÉVY, 1956) avoir observé des stannites jaunes à anisotropie croissante (compte tenu, bien entendu, des différences d'orientation des grains) dont la couleur même en lumière naturelle semblait passer de celle de la stannite normale à celle de la stannite « jaune » la plus... orange, ce qui amenait à penser que la stannite jaune pouvait constituer une série. A l'extrémité de cette série, « la bornite orange » présente les mêmes propriétés optiques que la stannite jaune, mais en plus accentuées : teintes nettement plus orangées, pléochroïsme plus fort, et surtout, couleurs d'anisotropie (entre nicols croisés) beaucoup plus contrastées, du jaune vif au bleu très pur (C. LÉVY, 1956), ou du vert vif à l'orange brillant.

Les différences entre les propriétés optiques visuelles de la bornite orange et celles de la stannite jaune sont suffisamment nettes pour qu'on ne confonde par les deux minéraux, même s'ils ne sont pas associés.

### III. COMPOSITION CHIMIQUE

#### A. STANNITE JAUNE ET BORNITE ORANGE.

La composition chimique de ces minéraux ne pouvait être connue que par une méthode d'analyse ponctuelle, excluant tout prélèvement; ils constituent un cas type pour la microsonde électronique de Castaing et certains d'entre eux furent d'ailleurs parmi les premiers minéraux analysés par cet appareil (R. CASTAING et J. DESCAMPS, 1958).

14 échantillons de Vaulry ont été analysés à la microsonde ainsi que quelques échantillons de provenance différente : Pérou, Chizeuil, Tsumeb, Mauritanie, Montmins (ce qui montre d'ailleurs que la « stannite jaune » est moins rare qu'on ne le pensait). Au total, compte tenu de quelques échantillons de stannite classique de Cornouailles, utilisés à titre de référence, 23 échantillons ont été analysés pour étain, cuivre, fer, soufre — le zinc, l'arsenic et l'antimoine étant dosés quand ils avaient été décelés qualitativement.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3, classés selon la teneur décroissante en étain des échantillons.

La première observation qui se dégage de l'examen du tableau est qu'à partir de la teneur de 26 %, en Sn qui caractérise la stannite classique (Cornouailles), il existe une série continue de teneurs décroissant jusqu'à 7 %. A priori, rien n'indique que cette teneur de 7 % soit une limite, et que l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons ne l'amènerait pas plus bas, si ce n'est à zéro.

Immédiatement après, on constate que les teneurs en Cu croissent quand décroissent les teneurs en Sn. On passe ainsi d'une valeur moyenne de 30 % en Cu pour les stannites de Cornouailles à des valeurs situées entre 43 et 45 %. On en présume qu'en gros, chimiquement parlant, le cuivre remplace l'étain.

Les variations en fer et en zinc sont moins nettes, de même que celle en soufre dont la teneur semble rester relativement constante.

Afin de mieux saisir le sens des variations de composition chimique, nous avons calculé les diverses teneurs en nombre d'atomes. Compte tenu des valences différentes que peut posséder

chacun des métaux présents dans ces composés, nous avons effectué ce calcul sur la base de quatre atomes de soufre par unité formulaire. L'examen des sommes des nombres d'atomes des métaux calculés ainsi pour chaque minéral a montré que ces dernières variaient dans d'assez fortes proportions, rendant ainsi difficile la comparaison des formules de ces minéraux.

Nous avons alors essayé un nouveau mode de calcul, non plus basé sur le postulat de quatre atomes de soufre par unité formulaire, mais sur celui de huit atomes au total par unité formulaire. Les résultats sont présentés dans le tableau 3 bis.

On voit que pour les stannites de Cornouailles la correspondance entre les résultats calculés et la formule théorique, sans être parfaite, est satisfaisante (rappelons que la précision des analyses à la microsonde est de 2 %).

Afin d'établir la formule des autres minéraux, et compte tenu que le cuivre semble remplacer l'étain (bien qu'il soit probable que ces deux éléments soient présents sous plusieurs valences), nous avons calculé la somme  $\text{Cu} + \text{Sn}$  afin de voir si elle restait constante. Nous avons fait de même pour Fe et Zn, car il est bien connu que le fer remplace fréquemment le zinc dans le réseau des minéraux (blende, par exemple).

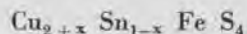
Les valeurs obtenues, montrent que le fer est remplacé par le zinc, et l'étain par le cuivre :

- la somme  $\text{Fe} + \text{Zn}$  oscille autour de 1 (0,9 à 1,1, écart maximum 10 %);
- la somme  $\text{Cu} + \text{Sn}$  oscille autour de 3 (2,9 à 3,3, écart maximum 10 %).

Le nombre d'atomes de soufre oscille autour de 4, dans les mêmes limites (10 %) mais il faut noter que pour la plupart des analyses de « stannite jaune » et de « bornite orange », il est inférieur à cette valeur, alors qu'il en est très proche (et même légèrement supérieur) pour celles de la stannite normale. Bien que les erreurs inhérentes à la méthode d'analyse ne permettent pas d'accorder une signification définitive à cette observation, on peut néanmoins penser qu'il existe un léger déficit en soufre dans le réseau de la stannite jaune et de la bornite orange. La diminution des distances interréticulaires observée pour la bornite orange par rapport à la stannite (voir paragraphe suivant) pourrait corroborer cette hypothèse.

### Conclusion.

Nous pensons pouvoir conclure de ces différents résultats qu'une formule générale, valable pour la stannite, la « stannite jaune » et la « bornite orange » peut s'écrire, en négligeant les teneurs ordinairement faibles en zinc :



G. MOH (1960) avait établi un diagramme triangulaire pour y placer les différents produits de synthèse qu'il avait obtenus à partir de  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{SnS}$ . Nous y avons placé les « stannites jaunes » et « bornites orange », en bloquant sous la dénomination « Fe » la somme  $\text{Zn} + \text{Fe}$ .

Ainsi qu'on le voit sur la figure 3, ces minéraux s'alignent le long d'une droite allant d'un composé exempt d'étain  $\text{Cu}_3 \text{Fe} \text{S}_4$  à la stannite normale  $\text{Cu}_2 \text{Fe} \text{Sn} \text{S}_4$  (ce qui était d'ailleurs prévisible, puisque Fe ou  $\text{Fe} + \text{Zn}$  était constant).

En ce qui concerne les valeurs de x, on peut noter que :

- pour la stannite normale, de formule  $\text{Cu}_2 \text{Sn} \text{Fe} \text{S}_4$ ,  $x = 0$ ;
- pour la stannite jaune, les valeurs de x observées varient entre 0 et 0,44 alors que pour la bornite orange, elles varient entre 0,44 et 0,53.

On peut donc placer les limites entre stannite normale et « stannite jaune » pour  $x = 0$  et entre « stannite jaune » et « bornite orange » pour  $x = 0,5$  environ.

## Stannite, stannite

## Composition

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sn.....	27,2	27,0	27,0	26,3	26,1	24,1	23,6	21,0	20,3	19,4	18,5
Cu.....	32,3	30,8	28,9	27,8	29,4	37,4	29,7	38,8	38,2	39,4	35,5
Fe.....	10,8	13,8	10,7	10,3	9,1	10,4	18,7	10,5	12,1	10,8	16,5
Zn.....	3,6	—	4,3	2,9	5,2	2,9	2,2	3,2	3,1	2,0	2,5
S.....	30,1	30,0	29,9	30,0	30,1	27,9	28,7	29,9	29,8	30,0	30,0
TOTAL.....	104,0	101,6	100,8	97,3	99,9	102,7	102,9	103,4	103,5	101,6	97,5

1 à 5 : stannite normale

1-2-3 : Cornouailles.

4-5 : Vaulry.

6 à 14 : « stannite jaune ».

6-7-8-9-10-11-13 : Vaulry.

12 : Mauritanie.

14 : Montmins.

## TABLE

## Stannite, stannite ja

## Composition chimique en

	1	2	3	4	5	6	7 (1)	8	9	10	11
Sn.....	0,94	0,94	0,96	0,96	0,94	0,98	0,82	0,72	0,69	0,67	0,6
Cu.....	2,12	2,06	1,94	1,92	1,97	2,32	1,93	2,49	2,43	2,53	2,5
Fe.....	0,79	1,00	0,82	0,81	0,70	0,81	1,39	0,77	0,89	0,80	0,8
Zn.....	0,22	—	0,28	0,18	0,33	0,17	0,13	0,19	0,19	0,12	0,1
S.....	3,93	4,00	4,00	4,13	4,06	3,72	3,73	3,83	3,80	3,88	3,9

Sn + Cu...	3,06	3,00	2,90	2,88	2,91	3,30	2,75	3,21	3,12	3,20	3,0
Fe + Zn...	1,01	1,00	1,10	0,99	1,03	0,98	1,52	0,96	1,08	0,92	0,9

## Stannite normale

Sn : 0,95 environ

Cu : 1,9 à 2,1

## Stannite jaune

Sn : 0,98 à 0,56

Cu : 2,32 à 2,62

(1) Ne s'inscrit pas dans la série (teneur exceptionnelle en Fe).  
Se distingue optiquement des autres minéraux par des macles très fines pouvant masquer les impuretés.



TABLEAU 3

te jaune et bornite orange

n chimique centésimale

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
19,2	18,9	18,2	16,4	16,2	15,9	15,1	14,7	14,2	14,1	13,9	13,1	7,2
35,5	37,7	41,5	39,5	41,8	43,5	44,7	43,9	45,0	44,2	43,0	43,6	42,6
10,7	9,1	11,0	13,3	13,7	11,9	15,4	14,6	14,9	14,5	13,3	9,7	13,6
2,3	4,6	3,6	0,4	—	—	—	—	—	—	—	0,7	—
30,0	30,2	29,8	32,0	30,0	29,9	28,4	29,8	28,1	29,9	30,2	30,9	31,5
97,7	100,5	104,1	101,6	101,7	101,2	103,6	103,0	102,2	102,7	100,4	102,4	100,3

15 à 21 : « bornite orange ».

15-16-18-19-20 : Vaulry.

17 : Pérou.

21 : Tsumeb.

22 : stannite jaune (Chizeuil avec 2,7 As et 1,7 Sb).

23 : bornite orange (Chizeuil avec 3,7 As et 1,7 Sb).

TABLEAU 3 bis

e jaune et bornite orange

en nombre d'atomes (somme 8).

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22 (2)	23 (2)
0,68	0,69	0,61	0,56	0,54	0,56	0,50	0,49	0,48	0,47	0,47	0,44	0,24
2,36	2,19	2,62	2,54	2,65	2,78	2,81	2,74	2,86	2,75	2,72	2,73	2,68
0,82	0,70	0,80	0,90	0,99	0,87	1,11	1,05	1,08	1,04	0,98	0,68	0,96
0,15	0,29	0,21	0,02	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—
3,99	4,13	3,76	3,98	3,82	3,79	3,58	3,72	3,58	3,74	3,83	3,87	3,92
3,04	2,88	3,23	3,10	3,19	3,34	3,31	3,23	3,34	3,22	3,19	3,17	2,92
0,97	0,99	1,01	0,92	0,99	0,87	1,11	1,05	1,08	1,04	0,98	0,72	0,96

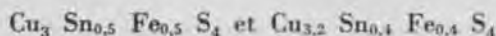
*Bornite orange*

Sn : 0,56 à 0,47

Cu : 2,65 à 2,86

(2) Ne peuvent être intégrés dans la série (présence de As et Sb voir tableau précédent).

La formule que nous avons établie pour ces minéraux, notamment pour la « stannite jaune » diffère de celles établies par G. MOH et J. OTTEMANN (1962) pour l'hexastannite. Si l'on calcule, en effet, sur la base de 8 atomes par unité formulaire les formules établies par ces auteurs, on trouve :



Selon ces formules l'augmentation du nombre d'atomes de cuivre par rapport à celui présent dans la stannite normale est compensée par une diminution simultanée du nombre d'atomes d'étain et de fer, alors que nous avons constaté que, si le nombre d'atomes d'étain diminuait, celui des atomes de fer (ou de fer + zinc) restait constant.

S'il semble démontré que la stannite jaune constitue une série, il n'en est pas de même pour la bornite orange dont la variation se situe entre des limites trop étroites. Nous allons voir que la mawsonite nous suggère fortement qu'elle constitue une série se prolongeant vers le composé sans étain  $\text{Cu}_3 \text{Fe S}_4$ .

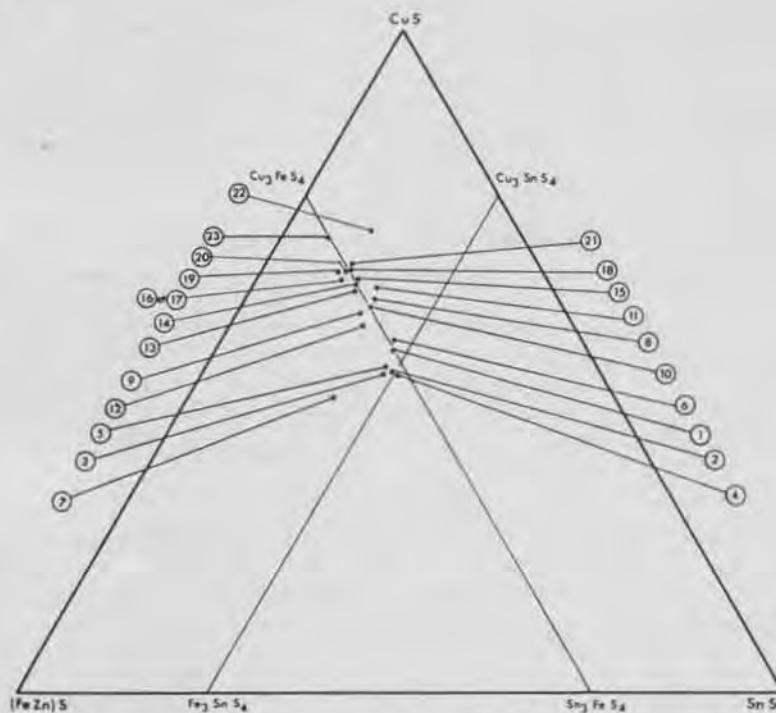


Fig. 3

STANNITE, STANNITE JAUNE ET BORNITE ORANGE  
COMPOSITION CHIMIQUE

## B. MAWSONITE.

En 1965, N.-L. MARKHAM et L.-J. LAWRENCE découvraient dans des échantillons de minerai de cuivre provenant du Mont-Lyell (Tasmanie) et de Tingha (New South Wales) un minéral dont les propriétés optiques visuelles paraissaient, par leur description, identiques à celles de la bornite orange. Ayant eu la chance de l'y trouver en plages de dimension exceptionnellement grande (atteignant jusqu'à 2 mm, alors que les plages des échantillons que nous avons étudiés n'excé-

daient jamais 50 microns) ils pouvaient en faire l'étude complète et créaient, sous le nom de « mawsonite », un nouveau sulfure de cuivre-fer-étain, isostructural avec la « renierite », donc à structure type blende. Les analyses qu'ils avaient fait effectuer sur une microsonde électronique les avaient amenés à attribuer à ce minéral la formule  $Cu_7 Fe_2 Sn S_{10}$ .

Nous avons eu la chance de pouvoir observer un échantillon de Mont-Lyell que N.-L. MARKHAM avait bien voulu faire parvenir à P. SAINFELD\*. Un examen rapide au microscope de la section polie déjà confectionnée ayant confirmé que les inclusions qu'il contenait étaient bien identiques à celles de bornite orange que nous avons étudiées, nous avons fait analyser une de ces inclusions afin de pouvoir comparer, de façon certaine, sa composition chimique avec celle des autres échantillons de bornite orange déjà analysés par nous.

Nous présentons dans le tableau 4 les résultats de cette analyse et ceux obtenus par N.-L. MARKHAM et L.-J. LAWRENCE sur un échantillon de Mont-Lyell auxquels nous joignons, pour comparaison, ceux déjà obtenus sur un échantillon de « bornite orange » de Tsumeb.

Afin de pouvoir mieux en dégager la signification — et notamment faciliter la comparaison des compositions chimiques de la mawsonite avec celles des bornites orange, nous avons converti les pourcentages pondéraux en nombre d'atomes, sur la base de 8 atomes par unité formulaire.

TABLEAU 4

Mawsonite

Composition chimique centésimale.

	1	2	3	4
Sn.....	13,9	13,8	10,4	11,8
Cu.....	43,0	44,9	44,3	45,0
Fe.....	13,3	12,6	12,5	11,8
S.....	30,2	31,2	33,0	30,3
TOTAL.....	100,4	102,5	100,2	98,9

Nombre d'atomes (somme 8).

Sn.....	0,47	0,46	0,34	0,40
Cu.....	2,72	2,79	2,73	2,84
Fe.....	0,98	0,89	0,87	0,85
S.....	3,83	3,86	4,05	3,91
Sn + Cu.....	3,19	3,25	3,07	3,24

- 1 : Bornite orange de Tsumeb (éch. n° 21).
- 2 : Mawsonite de Mont-Lyell.
- 3 : Mawsonite de Mont-Lyell (in MARKHAM et LAWRENCE, 1965).
- 4 : Mawsonite de Tingha (in MARKHAM et LAWRENCE, 1965).

\* Nous remercions très vivement N.-L. MARKHAM d'avoir bien voulu nous faire parvenir cet échantillon.

Un examen rapide permet de constater que ces différentes compositions chimiques sont très voisines et que la mawsonite peut donc, au moins du point de vue chimique, être assimilée à la bornite orange. Mais on peut également constater qu'il existe certaines divergences entre les résultats obtenus en France et en Australie sur la mawsonite de Mont-Lyell, notamment dans la teneur en étain (10,4 % et 13,8 %), divergences sur l'origine desquelles il est possible de formuler deux hypothèses :

1. Les résultats des analyses effectuées sur la mawsonite de Mont-Lyell devraient être identiques et les divergences constatées sont dues à des erreurs analytiques, sans qu'on puisse savoir, d'ailleurs, si ces erreurs ont été faites à Canberra ou (et ?) à Paris.

Dans ce cas, si on veut comparer la composition chimique de la mawsonite à celle de la bornite orange, il faut tenir compte de l'analyse faite à Paris (col. 2). Le calcul en nombre d'atomes montrerait alors que la formule de la mawsonite serait la même que celle de la bornite orange la moins riche en étain.

2. Les analyses sont exactes et ont été effectuées sur des minéraux de composition différente. Cette hypothèse est corroborée par l'analyse faite sur l'échantillon de Tingha dont la teneur en étain est différente de celle de l'échantillon de Mont-Lyell (col. 3 et 4). Il s'agit là, en effet, de deux analyses faites à Canberra par le même opérateur dont il est donc possible de comparer les résultats (il faut noter, de plus, que la différence observable dans le « bouclage » des analyses ne peut que confirmer cette hypothèse, la différence des teneurs en étain augmentant si on ramène les sommes à la même valeur).

Dans ce cas, la mawsonite posséderait une composition chimique variable et pourrait être représentée par des termes différents à l'intérieur d'un même gisement, ainsi qu'on l'avait constaté pour la stannite jaune dans le gisement de Vaulry.

Nous penchons plus pour cette dernière hypothèse et considérons que la composition de la mawsonite représente un argument supplémentaire pour penser que la bornite orange constitue une série. En effet, dans la formule générale  $Cu_{2+x} Sn_{1-x} Fe S_4$ , la variation de  $x$  qui, pour la bornite orange se situait entre 0,44 et 0,53, se trouve repoussée à 0,66.

### C. IDAÏTE.

G. FRENZEL (1959) étudiant des bornites naturelles en voie de décomposition, observait qu'elles se transformaient en un minéral dont les plages microscopiques étaient bien trop petites pour être analysées, mais dont les propriétés optiques visuelles et la structure étaient telles qu'on pouvait l'assimiler à un composé synthétique découvert par H.-E. MERWYN et R.-H. LOMBARD (1937) et plus récemment synthétisé par E.-H. ROSEBOOM (1958). Il attribuait donc par déduction à ce nouveau minéral (qu'il appelait « idaïte ») la formule  $Cu_5 Fe S_6$ .

Nous nous sommes intéressés à l'idaïte, parce que ses propriétés optiques visuelles, pour autant qu'on puisse en juger, étaient proches de celles de la « bornite orange » (mêmes couleurs de pléochroïsme, couleurs d'anisotropie voisines) et que la composition chimique qu'on lui attribuait par voie de déduction ne nous paraissait pas absolument démontrée.

Nous avons donc pensé à l'analyser à la microsonde électronique, mais il nous a été extrêmement difficile de trouver des plages pures, même à l'échelle du micron (diamètre de la sonde au point d'impact). Non seulement les plages d'idaïte sont microscopiques, mais elles se présentent sous forme de lamelles très fines (moins d'un micron) dans les clivages de la bornite, associées à la chalcopyrite, la covellite, etc...



Dans un échantillon d'idaïte, signalée dans la bornite du gisement de Bancaïroun par P. PICOT, P. SAINFELD et J. VERNET (1963), nous avons réussi à localiser avec l'objectif  $\times 200$  (grossissement 2 000) des plages de quelques microns, dont la pureté semblait être démontrée par le fait qu'elles prenaient une teinte uniforme entre nicols croisés. Non seulement en lumière naturelle, on n'observait que des lamelles d'idaïte, mais l'extinction commune de ces lamelles amenait à conclure qu'elles étaient exemptes de minéral étranger, dont les teintes de polarisation auraient tranché sur celles de l'idaïte (notamment de covellite dont les couleurs sont très différentes de celles de l'idaïte entre nicols croisés).

Les résultats des analyses, obtenus sur deux points sont présentés dans les col. 4 et 5 du tableau 5. Une troisième analyse faite au hasard, au voisinage de ces deux points, a donné les résul-

TABLEAU 5

Idaïte

Composition chimique centésimale.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu . . . . .	50,9	50,6	50,3	50,3	48,2	54,5	48,5	43,7	56,1
Fe . . . . .	14,9	14,2	15,9	15,5	14,7	15,3	12,7	20,2	9,9
S . . . . .	34,2	34,1	34,4	34,7	35,2	31,9	35,0	35,2	34,0
TOTAL..	100,0	98,9	100,6	100,5	98,1	101,7	96,2	99,1	100,0

Composition chimique en nombre d'atomes (somme 8).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu . . . . .	3,00	3,01	2,95	2,96	2,86	3,23	2,93	2,59	3,33
Fe . . . . .	1,00	0,96	1,06	1,02	1,00	1,03	0,87	1,34	0,66
S . . . . .	4,00	4,03	3,99	4,02	4,14	3,74	4,20	4,07	4,00

- 1 :  $Cu_3 Fe S_4$  : valeurs théoriques.  
 2-3 : Cerro-Huemul - Mendoza (Argentine) :  
     2 : grande plage.  
     3 : « frange » très pure.  
 4-5-6-7-8 : Bancaïroun (France) :  
     4-5-6 : plages pures.  
     7 : idaïte avec covellite.  
     8 : idaïte avec chalcopyrite.  
 9 :  $Cu_5 Fe S_6$  : valeurs théoriques (calculées sur la base de huit atomes par unité formulaire).

tats présentés en col. 6. Par la suite, P. SAINFELD ayant heureusement reçu un échantillon d'idaïte, adressé par G. FRENZEL lui-même et provenant de Cerro Huemul (Argentine), nous avons pu faire analyser deux nouvelles plages dont l'une en particulier (« frange » presque monocristalline) paraissait très pure (col. 2 et 3).

Les résultats de ces analyses, calculés en nombre d'atomes sur la base de huit atomes par unité formulaire ont abouti à la formule  $\text{Cu}_3 \text{Fe S}_4$  et non  $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_6$  contrairement à l'hypothèse de G. FRENZEL exposée plus haut.

On trouvera par ailleurs col. 7 l'analyse d'une plage où on pouvait observer un mélange d'idaïte et de covellite. Cette analyse avait pour but de vérifier d'une autre façon que le rapport Cu/Fe de l'idaïte était inférieur à 5/1 : la présence de covellite (qui ne contient pas de fer) ne pouvait qu'augmenter le rapport Cu/Fe du mélange. Ce rapport ayant été trouvé égal à 3,2 donc inférieur à 5 même dans ce cas, confirme l'inexactitude de la formule  $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_6$  et la validité de celle  $\text{Cu}_3 \text{Fe S}_4$ .

La composition d'une plage plus riche en fer (col. 8) correspondant curieusement à la formule  $\text{Cu}_2 \text{Fe S}_3$ , nous avons soigneusement examiné, après analyse, la plage correspondante.

Celle-ci se compose d'une association de chalcopyrite et de covellite dans l'idaïte : le point analysé était vraisemblablement situé au contact de la chalcopyrite et de l'idaïte, ou de la chalcopyrite et de la covellite.

#### Conclusion.

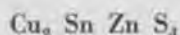
L'idaïte, dont la formule est  $\text{Cu}_3 \text{Fe S}_4$ , représente, du point de vue chimique tout au moins, le terme extrême pour  $x = 1$  des stannite, stannite jaune, bornite orange et mawsonite dont la formule générale est  $\text{Cu}_{2+x} \text{Sn}_{1-x} \text{Fe S}_4$ . Il est à noter, néanmoins, qu'on n'a pas observé de minéral de composition intermédiaire entre celle de la mawsonite du Mont-Lyell ( $x = 0,66$ ) et celle de l'idaïte ( $x = 1$ ).

#### D. KÖSTÉRITE.

Nous avons signalé (C. LÉVY, 1956) la présence, dans le minerai du gisement de Vaulry, d'une stannite « presque isotrope » dont les propriétés optiques un peu aberrantes se remarquaient surtout par comparaison avec celles de la stannite normale qui lui était associée. Nous pensions que ce minéral pouvait être rapporté à l'« isostannite » découverte par P. RAMDOHR (1944) et ne différant de la stannite que par sa symétrie cubique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait analyser ce minéral à la microsonde électronique.

Les résultats de l'analyse, convertis également en nombre d'atomes (sur la base de huit atomes par unité formulaire) sont présentés dans le tableau 6 (lignes 1).

Comme on peut le voir, la composition chimique de ce minéral, bien qu'analogue à celle de la stannite (et de l'isostannite) en diffère par la très grande quantité de zinc qui remplace presque complètement le fer. Sa formule diffère donc de celle de la stannite ( $\text{Cu}_2 \text{Sn Fe S}_4$ ) et peut s'écrire :



A.-I. KISSELEV (1948) avait découvert dans le minerai provenant du gisement de Köster (Yakoutie) un minéral dont la composition chimique est presque identique à celle de la « stannite presque isotrope » de Vaulry (tableau 6, lignes 2) et auquel V.-N. SOBOLEVA avait attribué le nom de « köstérite ». Ce minéral avait été discrédité ensuite par V.-V. IVANOV et Y.-A. PYATENKO

(1956) qui, sans mettre en doute les résultats établis, considéraient qu'il n'y avait pas lieu de faire une nouvelle espèce d'une simple variété de « stannite zincifère ». Nous ne partageons pas ce point de vue, qui consisterait à attribuer le même nom à tous les termes d'une série isomorphe, quelle que soit leur composition chimique, et considérons que, puisque le rapport Fe/Zn est inférieur à 1 dans la formule du minéral, ce dernier constitue bien une espèce différente de la stannite. Nous pensons donc que le terme de köstérite doit être conservé (mises à part les confusions possibles dans la nomenclature) et que le terme de « stannite zincifère » doit être réservé aux stannites pour lesquelles le rapport Fe/Zn reste supérieur à 1.

Pour terminer, nous croyons utile de rappeler que la köstérite de Vaulry est presque isotrope et que nous l'avions confondue avec l'isostannite : il n'est pas impossible que certaines « isostannites » signalées ne soient, en réalité, que des variétés de köstérite qui pourrait être ainsi moins rare qu'on ne le suppose.

TABLEAU 6

**Köstérite.**

*Composition chimique centésimale.*

	Cu	Sn	Fe	Zn	Sb	S	Total
1	29,2	27,5	2,8	11,8	—	29,5	100,8
2	30,6	25,2	1,7	11,2	0,9	28,4	98,0

*Nombre d'atomes (somme 8).*

1	1,99	1,04	0,21	0,78	—	3,98
			0,99			
2	2,17	0,96	0,13	0,76	0,03	3,95
			0,92			

1 : Köstérite de Vaulry (Haute-Vienne).

2 : Köstérite de Köster (Yakoutie) (W. IVANOV et Y.-A. PYATENKO, 1956).

## IV. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Après avoir établi qu'il existait un groupe de minéraux dont la composition allait de celle de la stannite normale ( $\text{Cu}_2 \text{Fe Sn S}_4$ ) à celle de l'idaïte ( $\text{Cu}_3 \text{Fe S}_4$ ), nous avons essayé de voir comment s'organisaient, du point de vue structural, les différents termes de ce groupe.

Si la structure de la stannite normale, quadratique, est connue depuis longtemps (L.-O. BROCKWAY, 1934), il n'en est pas de même de celle des stannites jaunes et bornites orange. P. RAMDOHR (1944) attribue à la variété «I» qu'il a découverte (et que nous supposons être la stannite jaune), la symétrie hexagonale et une structure du type würtzite. N.-L. MARKHAM et L.-J. LAWRENCE (1965) ayant indiqué dans le système cubique le diagramme Debye-Scherrer de la mawsonite, considèrent ce minéral comme pseudocubique en raison de son anisotropie optique. En ce qui concerne l'idaïte, G. FRENZEL (1959), toujours par analogie avec le composé synthétique  $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_6$ , lui attribue la symétrie hexagonale avec une maille du type covellite.

Il ne pouvait être question d'envisager une véritable étude cristallographique de ces minéraux, puisqu'il n'en existe aucun cristal. Mais nous avons essayé de voir, à l'aide de diagrammes Debye-Scherrer, si aux variations de composition chimique correspondaient des variations dans les propriétés structurales, autrement dit, si les stannites jaunes et les bornites orange (avec la mawsonite) constituaient des espèces différenciées, ainsi que leurs propriétés visuelles et les données radiocristallographiques citées ci-dessus semblaient l'indiquer.

### A. BORNITE ORANGE ET MAWSONITE.

Nous présentons dans le tableau 7, les résultats du dépouillement des diagrammes effectués sur la bornite orange et la mawsonite (après déduction des raies attribuables au quartz — pour la bornite orange — et à la bornite — pour la mawsonite, minéraux dans lesquels elles étaient respectivement incluses).

Ces résultats concordent entre eux et avec ceux obtenus par N.-L. MARKHAM et L.-J. LAWRENCE (si l'on excepte quelques raies supplémentaires dues probablement à des impuretés). Nous pensons pouvoir conclure de cette analogie structurale (qui s'ajoute à l'analogie chimique) que la bornite orange et la mawsonite ne constituent qu'une seule et même espèce.

### B. STANNITE, STANNITE JAUNE ET MAWSONITE.

Nous présentons dans le tableau 8, les résultats du dépouillement des diagrammes effectués sur la stannite, la stannite jaune et la mawsonite. On voit que ceux-ci ne présentent que de légères différences.

Les doublets caractéristiques de la symétrie quadratique (312 - 116, 400 - 008, 424 - 228) ne sont pas apparus sur les clichés de stannite jaune et de mawsonite, mais nous avons remarqué qu'ils étaient parfois absents des clichés de stannite (ce qui indiquerait qu'il existe des termes de stannite intermédiaires entre le type quadratique défini par BROCKWAY et le terme cubique défini par RAMDOHR; on peut noter, à ce sujet, que certains échantillons d'isostannite présentent une légère anisotropie à l'examen microscopique).

Il existe un certain nombre de raies d'intensité faible qui peuvent aussi bien être dues à des impuretés qu'être significatives d'un changement de symétrie. Leur interprétation est donc délicate et ne permet pas d'observer si la stannite jaune possède une structure du type würtzite, ainsi que P. RAMDOHR (1944) l'affirme pour l'hexastannite.



TABLEAU 7

## Bornite orange et mawsonite

## Diagrammes Debye-Scherrer.

1		2		3		
I	d	I	d	I	d	hkl
3	5,4	2	5,37	2	5,37	002
1	4,4	2	4,37	2	4,37	112
		1	3,80	1	3,80	022
		1	3,34	1	3,34	013
10	3,1	10	3,09	10	3,09	222
		1	2,96			
3	2,85	1	2,87	2	2,875	123
5	2,68	5	2,68	5	2,680	004
4	2,64					
1	2,58					
1	2,51					
1	2,38	3	2,39	1	2,395	024
		1	2,28	1	2,287	233
		1	2,19	0,5	2,185	224
1	2,04	1	2,03	0,5	2,098	015
				0,5	1,959	125
3	1,933					
9	1,899	9	1,895	8	1,895	044
				0,5	1,788	006
0,5	1,76			0,5	1,739	116
7	1,619	8	1,617	6	1,618	226
		1	1,548	1	1,547	444
1	1,495					
				0,5	1,460	127
1	1,416					
1	1,342	3	1,340	2	1,343	008
2	1,231	4	1,231	3	1,232	266
1	1,201	1	1,201	0,5	1,201	048
4	1,095	5	1,102			
				5	1,065	1 110
1	1,032	1	1,032	2	1,036	2 210
1	0,949			2	0,950	088
				2	0,908	2 610

1 : Bornite orange de Vaulry.

2 : Mawsonite de Mont-Lyell.

3 : Mawsonite de Mont-Lyell (MARKHAM et LAWRENCE, 1965).

TABLEAU 8

Stannite, stannite jaune et mawsonite

Diagrammes Debye-Scherrer.

1		2		3	
I	d	I	d	I	d
		1	11		
		1	5,4	2	5,37
		1	5,1		
		2	4,8	2	4,37
		1	4,1		
		1	3,7	1	3,34
2	3,5				
2	3,2				
10	3,1	10	3,1	10	3,09
		1	3,0	1	2,96
				1	2,87
		1	2,80		
		2	2,69	5	2,68
		1	2,39	3	2,39
				1	2,28
				1	2,19
1	2,71				
				1	2,03
1	2,116			9	1,895
5	1,918	9	1,901		
		1	1,79		
		1	1,69		
4	1,644	5	1,621	8	1,617
4	1,627				
1	1,568				
		2	1,554	1	1,548
		2	1,344	3	1,340
1	1,249	3	1,234	4	1,231
1	1,243				
		1	1,204	1	1,201
				1	1,15
3	1,111	4	1,098	5	1,102
3	1,104				
		1	1,03	1	1,032
		1	0,950		

- 1 : Stannite de Cornouailles.  
 2 : Stannite jaune de Vaulry.  
 3 : Mawsonite de Mont-Lyell.

Les distances interréticulaires de la stannite sont plus grandes que celles de la stannite jaune, elles-mêmes plus grandes que celles de la mawsonite. Ceci pourrait être dû au déficit en soufre ou à l'augmentation de la teneur en cuivre constatés à l'analyse (en raison de la dimension du rayon atomique du cuivre, 1,28, plus faible que celle de l'étain, 1,40).

### C. IDAÏTE.

Nous avons déjà signalé qu'il nous avait été extrêmement difficile de trouver des plages pures (de quelques microns) pour analyser ce minéral à la microsonde électronique. Il nous a donc été impossible, *a fortiori*, d'en trouver de dimension suffisante pour en faire un prélèvement pour diagramme Debye-Scherrer.

G. FRENZEL (1959) on s'en souvient, attribuait à l'idaïte la formule du composé synthétique ( $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_6$ ), parce que le diagramme Debye-Scherrer qu'il avait pu obtenir sur le minéral naturel était identique à celui du minéral synthétique, hexagonal, à structure type covellite (coïncidence des 12 raies du diagramme de l'idaïte à certaines des 33 raies du diagramme du composé synthétique).

Il se peut que l'idaïte ait la structure de la covellite mais si l'on compare son diagramme à celui de la mawsonite, on constate la coïncidence de plusieurs raies des deux minéraux, les autres raies d'intensité faible correspondant à celles de la covellite qu'on trouve toujours, mélangée de façon intime à l'idaïte. Sans vouloir considérer qu'en raison de cette coïncidence, l'idaïte a la même structure que la mawsonite, nous pensons que cette possibilité existe, d'autant plus que la composition chimique et les propriétés optiques (ainsi que nous le verrons plus loin) le confirmeraient.

### D. KÖSTÉRITE.

Nous présentons dans le tableau 9 les résultats du dépouillement du diagramme effectué sur la köstérite de Vaulry, auquel nous avons joint ceux obtenus par V.-V. IVANOV et Y.-A. PYATENKO (1956) et ceux obtenus sur une stannite (Tasmanie).

Ainsi qu'on peut le voir, les doublets 312-116 et 400 - 008 caractéristiques de la symétrie quadratique ne sont pas apparus sur le cliché de la köstérite, ce qui signifierait que ce minéral possède la symétrie cubique ou, au moins, pseudocubique (puisque il présente une légère anisotropie optique). Ceci pourrait s'expliquer par la substitution du fer par le zinc dans le réseau du minéral le rayon atomique du zinc (1,33) étant plus proche de celui de l'étain (1,40) que celui du fer (1,24).

Il serait intéressant, à ce sujet, d'effectuer une nouvelle étude de l'isostannite dont la composition chimique n'a pas été, à notre connaissance, définitivement établie. P. RAMDOHR (1944) n'avait pu en effectuer l'analyse chimique et il est possible que la köstérite et l'isostannite ne constituent qu'un seul et même minéral.

TABLEAU 9

## Köstérite.

## Diagramme Debye-Scherrer

1			2		3		
hkl	I	d	I	d	I	d	hkl
			1	4,8	1	5,4	002
112	9	3,14	10	3,15	2	3,7	
004	2	2,72	3	2,72	10	3,13	112
			3	2,61	5	2,71	004
			3	2,54			
			2	2,42	1	2,43	022
211	1	2,37	3	2,35			
					1	2,20	114
105	1	2,02					
204	10	1,922	9	1,926	10	1,913	024
			1	1,861			
312	8	1,638	8	1,641	8	1,641	132
116					5	1,629	116
224	1	1,566	1	1,568	2	1,562	224
305	1	1,390					
400	2	1,357	1	1,359	3	1,363	040
008					2	1,342	008
411	1	1,308					
322	4	1,246	3	1,246	7	1,240	143
420	1	1,213					
424	4	1,107	4	1,108	7	1,110	244
228					5	1,101	228

1 : Köstérite in V.-V. IVANOV et Y.-A. PYATENKO (1956).

2 : Köstérite de Vaulry.

3 : Stannite de Tasmanie.

## V. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

La stannite jaune, nous l'avons vu, se distingue de la stannite normale par sa couleur jaune orangé, et son anisotropie très vive. La mawsonite présente les mêmes propriétés, mais en plus accentué : couleur nettement orange et anisotropie exceptionnellement vive.

Nous avons voulu préciser ces propriétés, en mesurant les pouvoirs réflecteurs de ces minéraux. Notre but était, en particulier, d'essayer de voir s'il existait une discontinuité dans les propriétés physiques de ces minéraux, ce que l'insuffisance de nos données radiocristallographiques ne nous avait pas permis de préciser.



Cette discontinuité pouvait être mise en évidence par la forme différente des courbes de pouvoirs réflecteurs, mais pouvait surtout apparaître si la symétrie des propriétés optiques variait.

#### A. STANNITE.

Nous avons mesuré les pouvoirs réflecteurs de deux échantillons de stannite normale (éch. 1 et 2 du tabl. 3) dont la forme des courbes était d'ailleurs déjà connue (C. LÉVY, 1956). Les résultats obtenus sur sept plages différentes sont présentés dans le tableau 10 et exprimés par les courbes des figures 4 et 5.

L'examen des courbes permet d'abord de constater que leur forme, analogue à celle déjà publiée, correspond bien à la couleur gris olivâtre du minéral (maximum dans le « vert », vers 5 500 Å). Elle diffère légèrement pour chacun des deux échantillons par la retombée plus ou moins rapide dans les grandes longueurs d'onde. Malgré la faible sensibilité du photomultiplicateur aux extrémités du spectre, nous pensons que cette retombée est réelle, car elle a été vérifiée par la répétition de nombreuses mesures. Peut-être la légère différence observée est-elle due au fait que l'échantillon 1 contient du zinc alors que l'échantillon 2 n'en contient pas.

La symétrie optique du minéral apparaît bien sur les figures. La courbe pointillée du bas (fig. 4) représente les mesures d'un des deux pouvoirs réflecteurs effectuées sur quatre plages (dont l'une est isotrope) mesures qui se confondent et qui montrent que le minéral est bien uniaxe (comme on pouvait s'y attendre, puisqu'il est quadratique) et que son signe est positif ( $R_o < R_e$ ).

Les courbes du haut représentent les valeurs de  $R'e$  obtenues sur les trois plages, autres que celle isotrope, dont deux possédaient la même biréflexion.

Il en est de même pour l'autre échantillon de stannite : la courbe du bas (fig. 5) représente les mesures d'un des deux pouvoirs réflecteurs de trois plages, mesures qui se confondent. Les deux courbes du haut représentent la variation de biréflexion (cette dernière étant identique pour deux des plages examinées).

#### B. STANNITE JAUNE.

Les premières mesures que nous avons effectuées sur la stannite jaune ne nous avaient pas permis de constater l'existence d'un pouvoir réflecteur commun et nous avaient donc amené à conclure que ce minéral était biaxe (C. LÉVY, 1965). Mais après avoir établi (ainsi que nous le verrons) que la mawsonite était uniaxe, nous avons voulu vérifier que la stannite jaune possédait bien des éléments de symétrie optique différents. Nous avons alors constaté, par un nouvel examen microscopique de nos échantillons que la surface des plages que nous avons mesurées était convexe, ce qui pouvait causer une variation supplémentaire accidentelle du flux lumineux reçu par le photomultiplicateur.

Nous avons procédé à de nouvelles mesures sur deux échantillons (n° 11 et 12 voir tabl. 3) : les résultats obtenus sur sept plages différentes sont présentés dans le tableau 11 et exprimés sous forme de courbes sur les figures 6 et 7.

L'examen des courbes permet d'abord de constater que leur forme, analogue à celle déjà publiée (C. LÉVY, 1956) correspond à la couleur nettement jaune du minéral et se différencie bien de celle des courbes de stannites par la croissance régulière des pouvoirs réflecteurs à partir du « bleu » (petites longueurs d'onde) jusqu'au « rouge » (grandes longueurs d'onde).

La symétrie optique du minéral apparaît bien sur les courbes : la courbe du bas (fig. 6) représente les mesures d'un des deux pouvoirs réflecteurs effectués sur trois plages (dont l'une isotrope) d'un même échantillon, mesures qui se confondent et qui montrent que le minéral est uniaxe et que son signe optique est positif ( $R_o < R'e$ ). Il en est de même pour l'autre échantillon de stannite jaune dont quatre plages ont été mesurées.

TABLEAU 10

## Stannite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

		4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600	5800	6000	6200	6400
1	R'e	22,2	24,0	25,4	26,2	27,2	27,8	28,8	29,1	29,4	29,0	28,2	28,0
	Ro	22,2	22,5	24,0	24,8	26,3	27,2	28,2	28,6	28,8	28,6	28,2	28,0
2	Ro	22,2	22,8	24,0	25,2	26,2	27,2	28,2	28,7	28,8	28,7	28,2	28,0
	Ro	22,2	22,5	23,8	24,8	26,1	27,0	28,0	28,6	28,7	28,6	28,2	28,0
3	R'e	22,2	24,0	25,2	26,2	27,2	27,8	28,7	29,0	29,5	29,0	28,2	28,0
	Ro	22,2	22,8	24,0	25,2	26,2	27,2	28,2	28,7	28,8	28,7	28,2	28,0
4	R'e	23,5	24,7	25,8	26,7	28,2	28,6	29,3	29,4	29,5	29,6	29,0	28,6
	Ro	22,2	22,5	23,6	24,8	26,2	27,2	28,0	28,6	28,8	28,6	28,2	28,0
5	R'e	21,1	23,2	24,0	25,7	26,7	27,2	28,2	28,7	29,0	29,2	29,2	29,0
	Ro	21,6	21,6	22,6	24,5	25,6	26,2	27,4	27,8	28,0	28,8	29,2	27,9
6	R'e	22,7	23,7	24,3	26,1	27,2	27,9	27,4	28,8	29,2	30,2	29,7	29,8
	Ro	20,6	21,9	22,7	24,4	25,6	26,8	27,5	27,9	28,2	28,9	28,9	29,4
7	R'e	22,8	23,8	24,3	26,1	27,2	27,9	28,5	28,9	29,3	30,3	29,7	29,8
	Ro	20,7	21,4	22,3	24,4	25,5	26,5	27,5	27,9	27,9	28,9	29,0	29,5

1-2-3-4 : Echantillon n° 2 Saint-Agnès (Cornouailles).

5-6-7 : Echantillon n° 1 Cornouailles (sans précision suppl.).

2 : Plage isotrope.

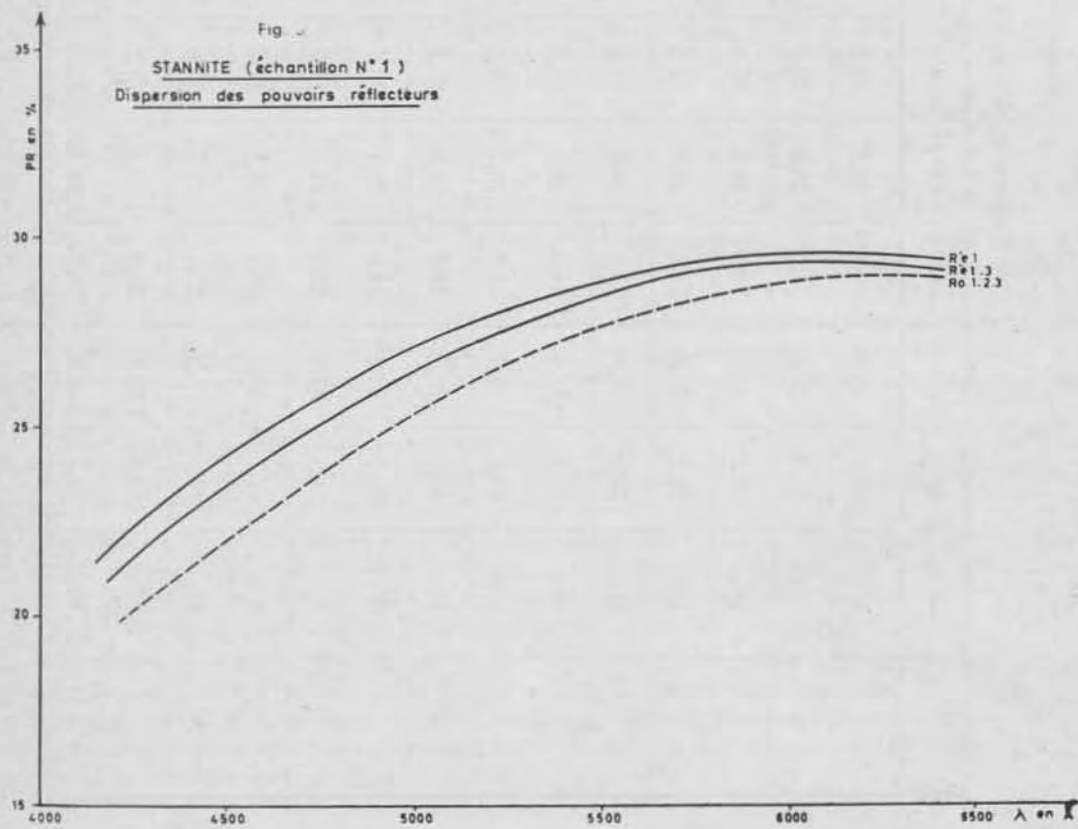
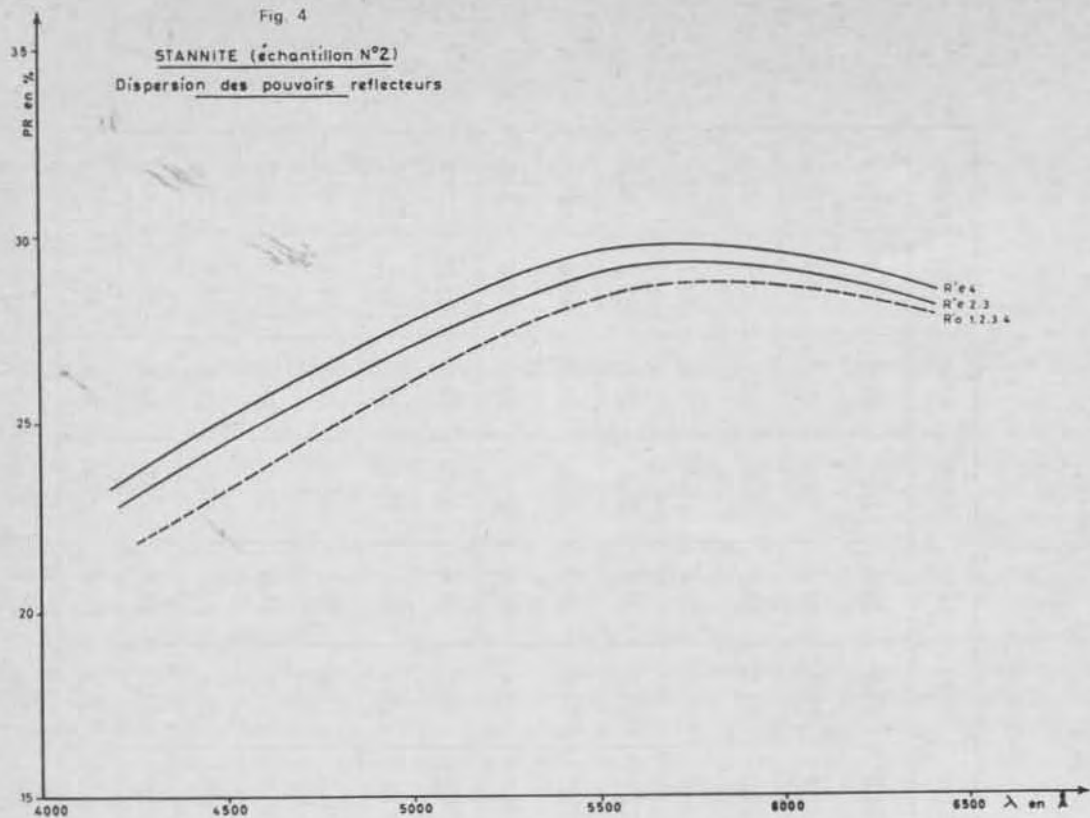


TABLEAU 11

## Stannite jaune

*Dispersion des pouvoirs réflecteurs.*

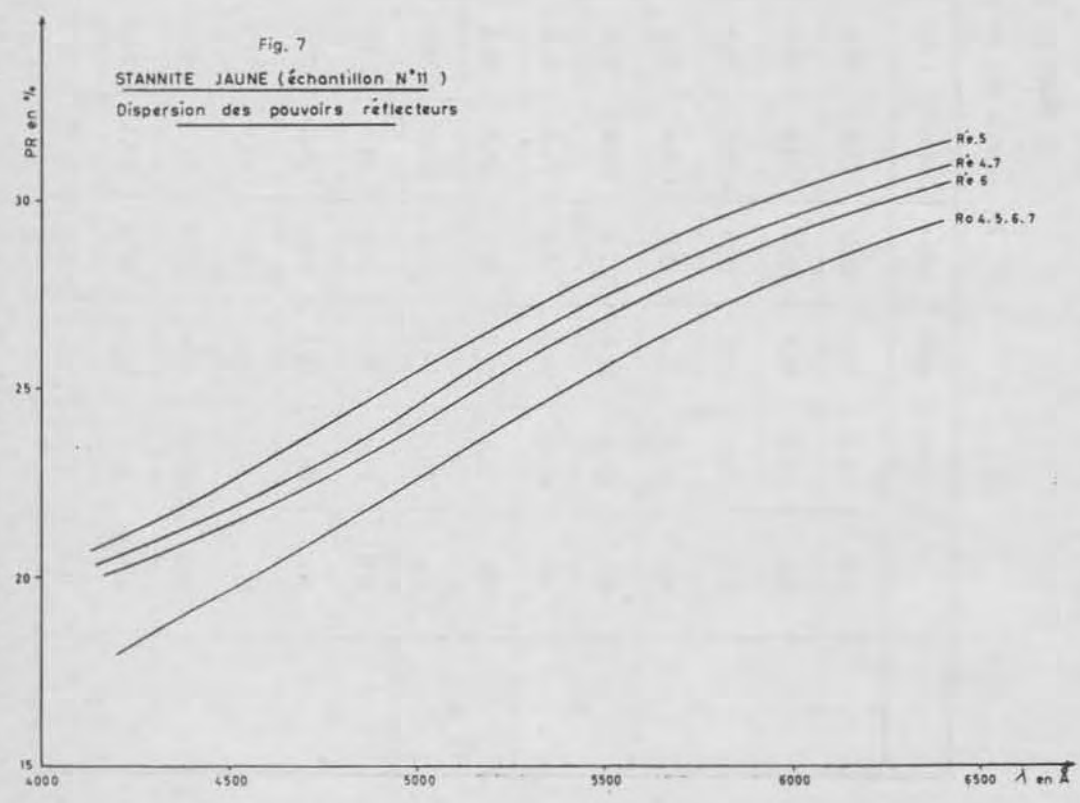
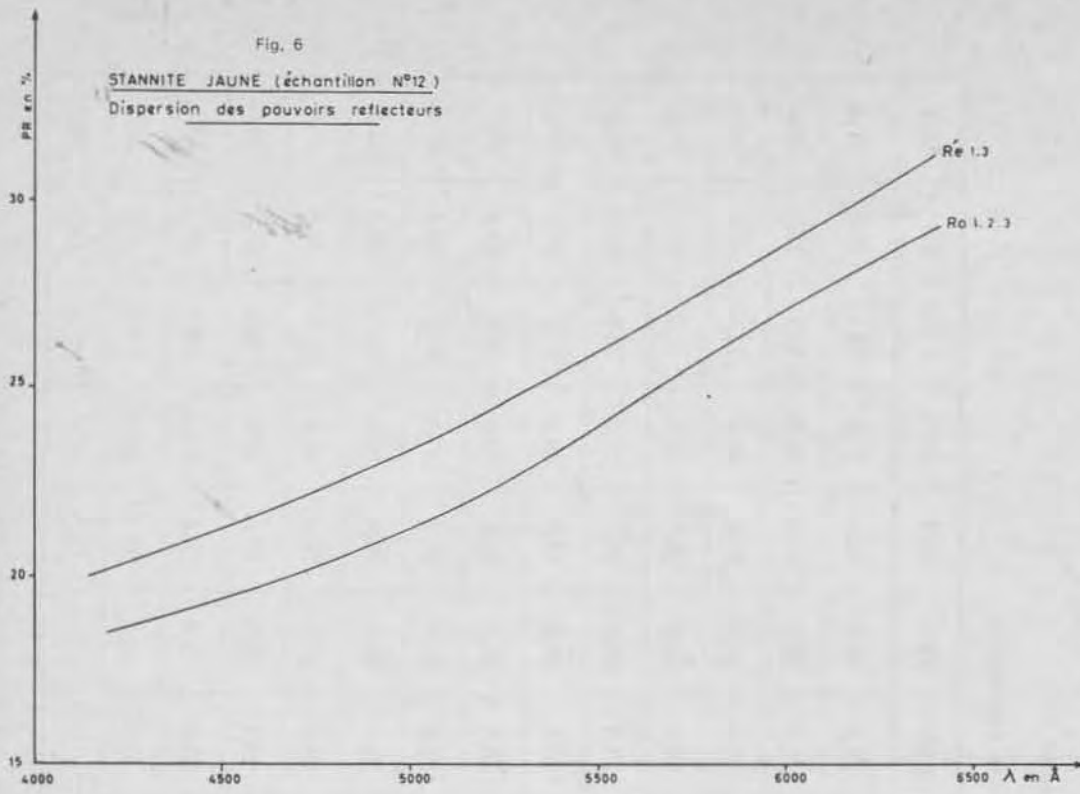
		4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600	5800	6000	6200	6400
1	R'e	21,0	20,9	21,9	22,2	23,4	24,5	25,2	26,8	27,4	28,5	29,0	31,4
	Ro	20,2	18,8	19,55	20,0	21,4	22,6	23,3	25,0	26,2	27,4	27,9	29,6
2	Ro	19,4	19,5	19,9	20,2	21,2	22,2	22,7	24,4	25,2	27,0	27,2	29,0
	Ro	19,4	19,5	19,9	20,4	21,6	22,6	23,0	24,7	25,6	27,2	27,5	29,6
3	R'e	21,0	21,6	22,6	22,8	23,8	24,5	25,6	27,2	27,8	28,8	29,5	31,9
	Ro	19,45	19,5	19,5	20,2	21,2	22,6	23,0	24,9	25,6	27,2	27,7	29,6
4	R'e	20,8	21,3	22,7	23,4	24,6	26,0	26,8	28,2	28,6	29,3	29,6	30,7
	Ro	20,0	19,2	20,2	21,05	22,4	23,8	24,8	26,4	27,1	28,2	28,4	29,0
5	R'e	21,2	22,0	23,3	24,4	25,2	26,7	27,5	28,9	29,4	30,0	30,5	31,9
	Ro	20,5	19,3	20,5	21,2	22,6	23,9	25,0	26,6	27,3	28,2	28,6	29,0
6	R'e	20,5	20,8	22,2	22,9	24,0	25,4	26,3	27,6	28,0	28,8	28,9	30,0
	Ro	20,4	19,4	20,3	21,0	22,5	23,8	24,8	26,4	27,2	28,0	28,5	29,5
7	R'e	20,7	21,2	22,9	23,5	24,5	25,9	26,5	28,4	28,7	29,4	29,5	30,2
	Ro	20,0	19,0	20,0	21,0	22,2	23,5	24,5	26,0	27,2	28,1	28,2	28,8

1-2-3 : Echantillon n° 12 Vaulry.

4-5-6-7 : Echantillon n° 11 Vaulry.

2 : Plage isotrope.





Le fait que la stannite jaune soit uniaxe correspond à une symétrie quadratique comme la stannite dont le diagramme Debye-Scherrer est voisin, ou hexagonale comme le suggère RAMDOHR pour l'hexastannite.

Nous avons cherché à établir la variation des pouvoirs réflecteurs de la stannite jaune en fonction de sa composition chimique.

Les résultats obtenus ont montré que le pouvoir réflecteur croissait avec la teneur en étain, la forme des courbes restant, par ailleurs, à peu près constante.

### C. BORNITE ORANGE ET MAWSONITE.

Nous présentons dans le tableau 12 les résultats obtenus par la mesure des pouvoirs réflecteurs de treize plages choisies sur quatre échantillons de bornite orange. Nous avons exprimé sous forme de courbes (fig. 8 et 9) les résultats obtenus sur les échantillons n° 15 (analogues à ceux de l'éch. n° 17) et n° 18 (analogues à ceux de l'éch. n° 16).

Comme on le voit, la bornite orange présente des courbes tout à fait caractéristiques de sa couleur : croissance extrêmement rapide des pouvoirs réflecteurs avec la longueur d'onde (maximum dans le « rouge »). Mais l'aspect tout à fait exceptionnel est dû à l'inversion du sens de la biréflectence avec la longueur d'onde (croisement des courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs mesurés dans les positions extrêmes), le minéral devenant isotrope vers 5 500 Å.

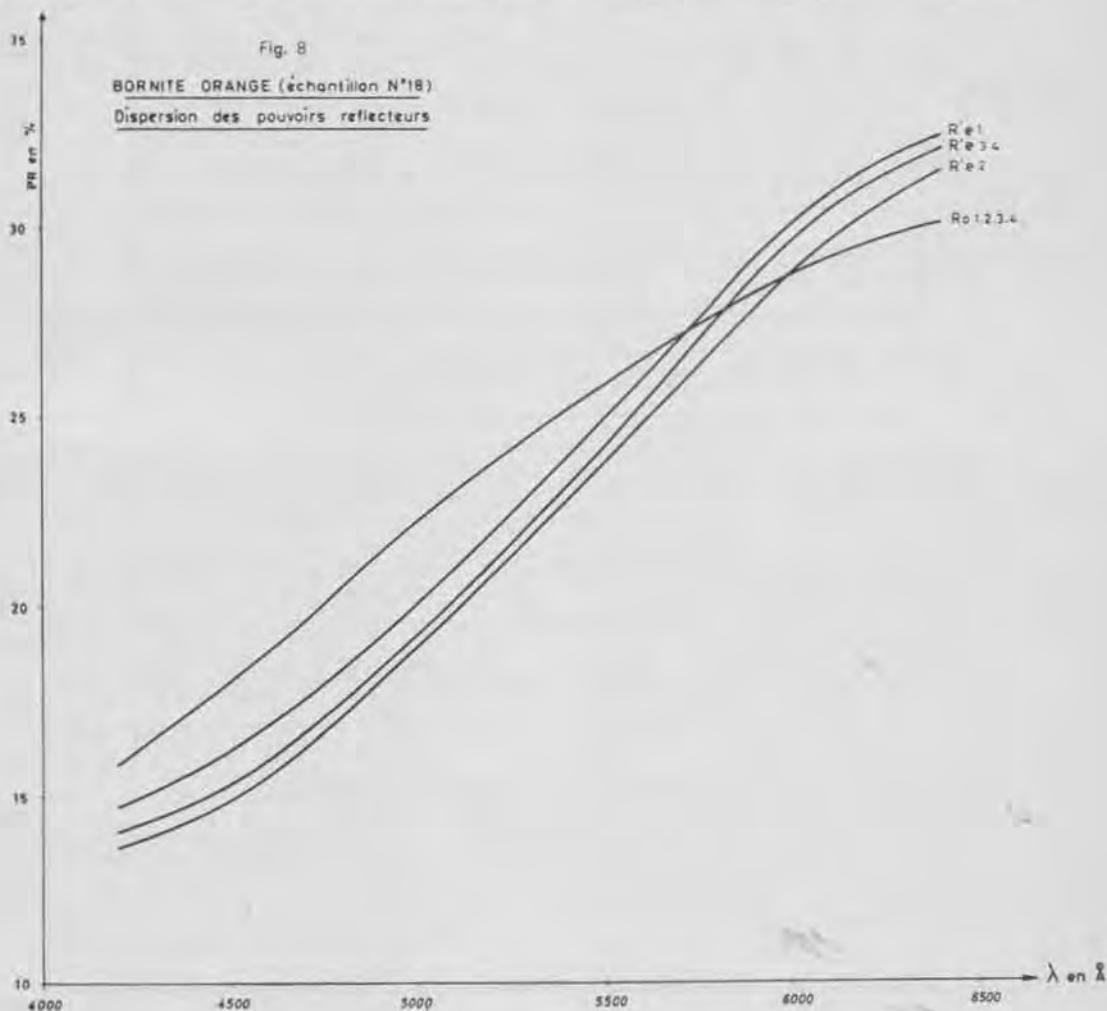


TABLEAU 12

## Bornite orange et mawsonite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

		4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600	5800	6000	6200	6400
1	Ro	15,7	16,85	18,9	20,6	22,6	23,8	25,2	26,5	27,6	29,0	30,0	29,6
	R'e	14,7	15,6	16,7	18,2	20,1	21,8	24,0	26,0	28,2	30,4	31,1	32,5
2	Ro	16,6	16,85	18,7	20,5	22,4	23,4	25,1	26,4	27,6	28,7	29,5	30,1
	R'e	13,7	14,3	15,8	17,15	18,9	20,6	22,7	24,8	27,0	29,0	30,7	30,5
3	Ro	16,6	16,85	18,7	20,15	22,2	23,15	25,9	26,2	27,5	28,5	30,0	29,6
	R'e	15,7	15,1	16,0	17,4	19,35	21,0	23,2	25,3	27,6	29,7	31,4	32,5
4	Ro	15,7	16,85	18,9	20,6	22,6	23,8	25,2	26,5	27,6	29,0	30,0	29,6
	R'e	15,5	14,0	15,8	17,6	20,2	21,2	23,6	25,2	27,7	29,6	31,8	32,5
5	Ro	15,6	16,5	18,4	20,6	21,9	23,2	24,8	26,2	27,1	28,3	30,0	30,7
	R'e	13,95	14,4	15,9	17,7	19,5	21,3	23,3	25,4	27,3	29,1	31,4	33,0
6	Ro	15,7	16,85	18,9	20,6	22,6	23,8	25,2	26,5	27,6	28,9	29,8	29,4
	R'e	14,8	15,7	16,8	18,1	20,0	21,9	24,1	26,2	28,2	30,3	31,0	32,4
7	Ro	16,6	16,8	18,7	20,5	22,4	23,4	25,1	26,4	27,6	28,7	29,5	30,1
	R'e	13,9	14,2	15,7	17,3	18,7	20,5	22,6	24,9	27,1	29,1	30,7	30,5
8	Ro	16,6	16,8	18,7	20,3	22,3	23,7	25,3	26,3	27,6	28,8	30,0	29,6
	R'e	15,7	15,0	16,0	17,3	19,3	21,0	23,2	25,2	27,6	29,6	31,8	32,3

1-2-3-4 : Vaulry (éch. n° 18).

5-6-7-8 : Vaulry (éch. n° 16).

TABLEAU 12 (suite)

		4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600	5800	6000	6200	6400
9	Ro	14,0	14,9	16,65	18,7	20,2	21,6	23,3	24,7	25,9	27,1	27,8	28,4
	R'e	13,4	14,4	16,4	18,55	20,0	21,7	23,3	24,8	26,05	27,6	27,6	28,4
10	Ro	13,4	14,4	16,2	18,4	19,8	21,4	22,9	24,4	25,8	26,8	27,8	28,4
	R'e	11,35	12,6	14,1	15,7	17,4	19,45	21,8	24,2	26,7	29,3	30,7	33,5
11	Ro	13,4	14,4	16,2	18,25	19,9	21,5	23,1	24,6	25,9	27,4	28,2	30,4
	R'e	11,35	12,1	13,6	14,85	16,65	18,4	20,7	23,0	25,4	28,4	29,9	32,5
12	Ro	13,4	14,2	16,0	17,6	19,9	21,4	23,2	24,4	25,8	26,6	28,2	28,4
	R'e	11,4	13,0	14,0	15,9	17,75	20,1	21,8	23,9	26,5	28,8	30,7	33,0
13	Ro	14,9	15,6	17,3	18,5	20,2	20,8	22,2	23,4	24,6	25,6	27,6	28,6
	R'e	12,7	12,2	12,9	13,6	15,4	16,85	18,9	21,4	24,6	27,7	30,7	31,8
14	Ro	17,1	18,5	19,9	20,8	22,4	23,2	24,5	25,7	26,6	27,8	28,5	29,0
	R'e	14,9	16,4	17,5	19,0	20,5	21,8	24,1	26,2	28,2	29,8	31,9	33,0
15	Ro	17,1	18,5	20,1	20,9	22,5	23,5	24,7	25,8	26,6	27,8	28,7	29,3
	R'e	17,3	18,3	20,0	20,8	22,2	23,2	24,4	25,7	26,6	27,7	28,5	29,0
16	Ro	17,2	18,4	20,0	20,7	22,3	23,2	24,5	25,5	26,4	27,6	28,5	29,0
	R'e	14,9	16,2	17,2	18,5	20,0	21,3	23,6	25,7	27,7	29,3	31,4	32,2

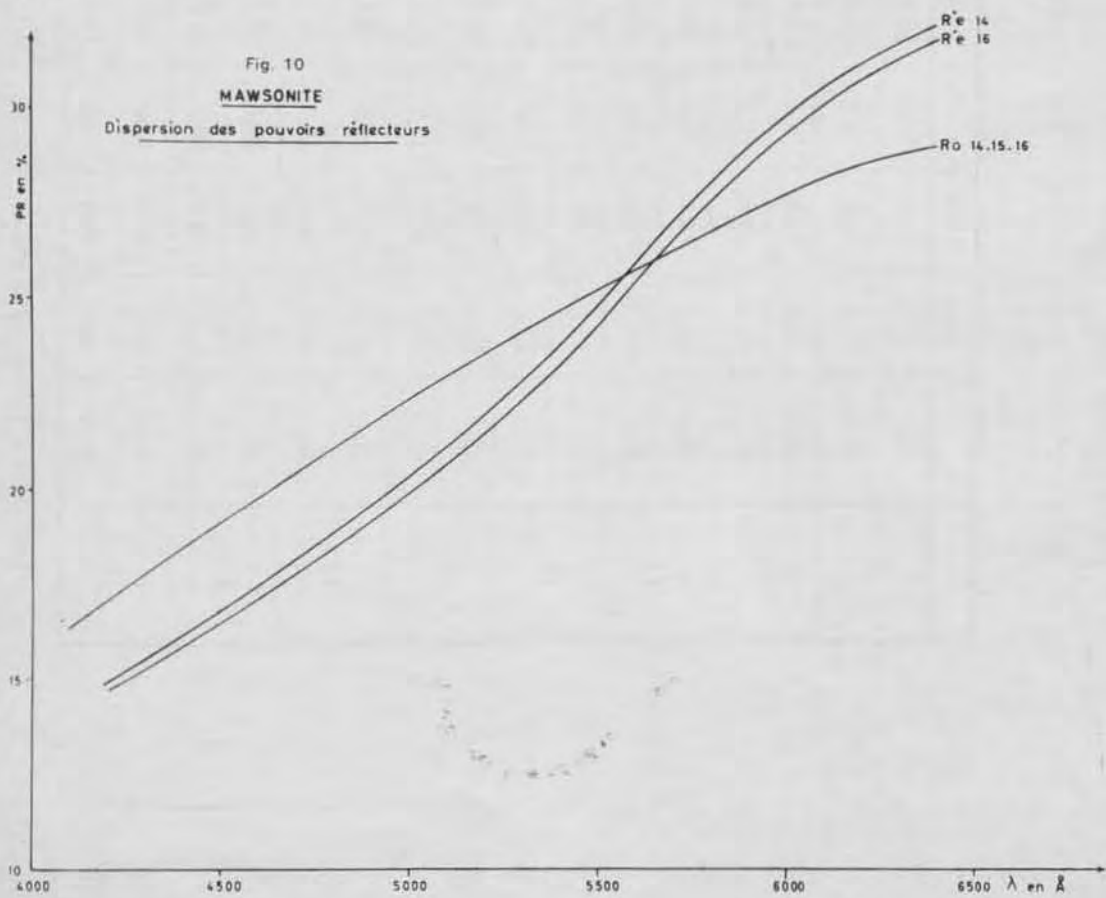
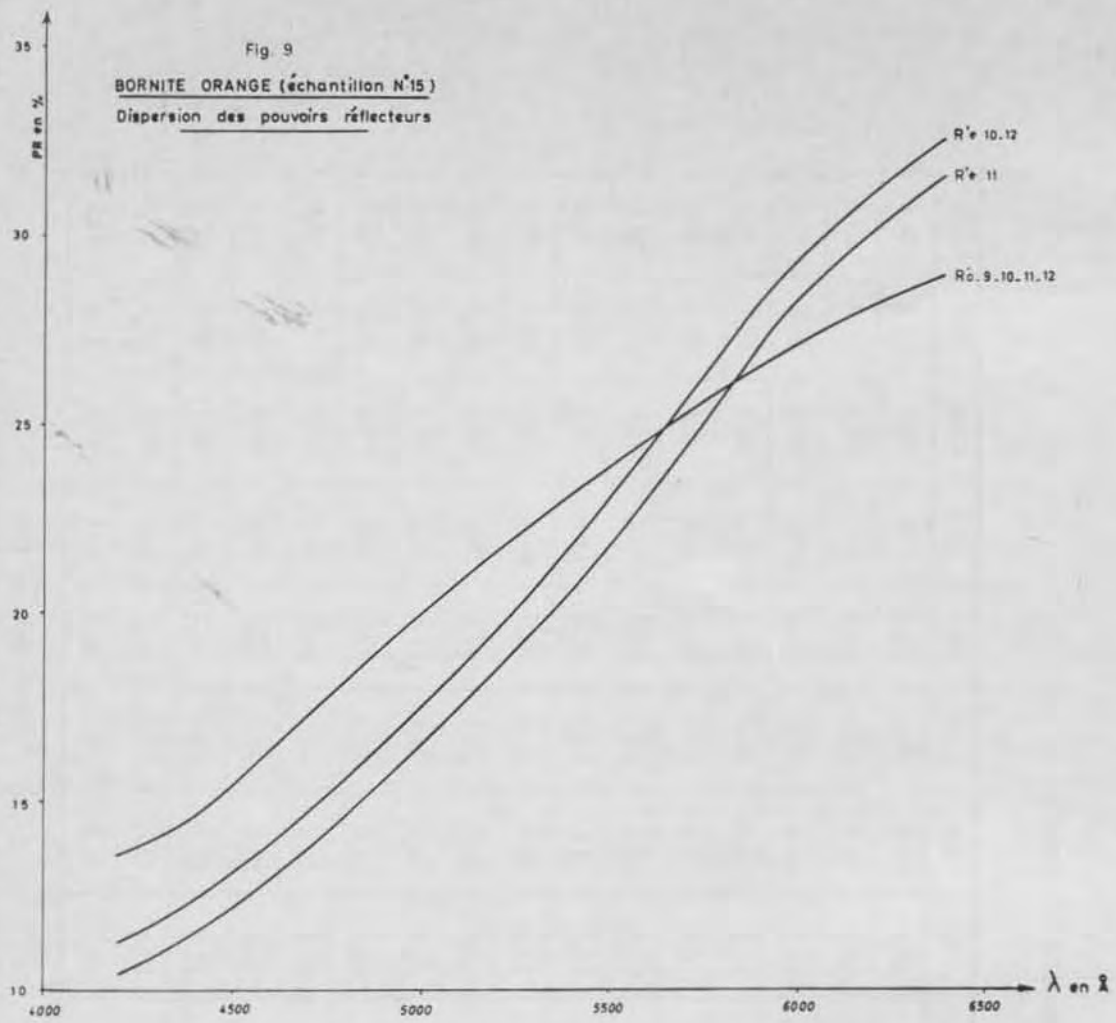
9-10-11-12 : Vaulry (éch. n° 15).

9 : Plage isotrope.

13 : Pérou (éch. n° 17).

14-15-16 : Mawsonite de Mont-Lyell.





Les mesures effectuées sur quatre plages de l'échantillon n° 18 dont l'une était isotrope, ont permis de constater que ces dernières présentaient un pouvoir réflecteur commun (courbe la moins ascendante). Il en a été de même pour quatre plages de l'échantillon n° 15, ce qui signifie que le minéral est uniaxe. Son signe est négatif jusqu'au point de croisement ( $R_o > R'e$ ) et devient positif ensuite ( $R_o < R'e$ ).

Les courbes les plus ascendantes représentent les valeurs de  $R'e$  obtenues sur les plages anisotropes dont deux, pour chacun des échantillons, possédaient la même biréflexence.

Un fait reste néanmoins inexpliqué : la variation de la biréflexence se traduit par une translation des courbes  $R'e$ , alors qu'elle devrait produire une rotation de ces courbes autour du point d'anisotropie. Ceci est peut-être dû au fait que le minéral est très légèrement biaxe, mais peut-être aussi à une conception trop simplifiée de la surface des pouvoirs réflecteurs qu'est l'ovaloïde sur lequel nous avons trop tendance à raisonner sur le modèle de l'ellipsoïde des corps transparents. Cette surface est peut-être beaucoup plus complexe, ainsi que l'estiment K.-V. GEHLEN et H. PILLER (1964).

Les résultats obtenus sur trois plages de mawsonite sont présentés dans le tableau 12 et exprimés sous forme de courbes sur la figure 10. Comme on le voit, ces courbes sont identiques à celles de la bornite orange et présentent, en particulier, le même aspect exceptionnel dû à l'inversion du sens de la biréflexence. Elles confirment donc bien que la mawsonite et la bornite orange ne constituent qu'une seule et même espèce.

N.-L. MARKHAM et L.-J. LAWRENCE (1965) avaient mesuré les pouvoirs réflecteurs de la mawsonite en utilisant trois filtres, « vert », « orange » et « rouge » et les valeurs qu'ils avaient trouvées sont très proches des nôtres (25,5 - 27,3; 26,1 - 37,1; 27,3 - 38,3). Le fait que ces trois mesures ne leur aient pas permis d'observer le changement de signe optique de part et d'autre de 5 500 Å confirme l'intérêt présenté par l'établissement des courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs dans tout le spectre visible.

#### D. IDAÏTE.

L'idaïte pouvant être considérée, par sa composition chimique, comme une « mawsonite sans étain », nous avons essayé d'en mesurer les pouvoirs réflecteurs afin de voir si la forme des courbes qui s'en dégagerait, se montrerait analogue à celle des courbes de bornite orange. L'expérience était d'autant plus intéressante qu'il nous était possible de mesurer simultanément les pouvoirs réflecteurs du composé synthétique  $Cu_5 Fe S_6$  obtenu par H.-E. MERWIN et R.-H. LOMBARD (1957)\*.

Il était impossible d'opérer sur des plages monocristallines puisque, comme nous l'avons vu, l'idaïte se présente en lamelles extrêmement fines, et il était donc impossible de mesurer les pouvoirs réflecteurs vrais du minéral. Nous avons cherché des plages prenant des teintes uniformes pour une certaine position de la platine du microscope, car on pouvait penser que ces teintes uniformes étaient dues à une même orientation des lamelles, et on pouvait alors espérer mesurer des pouvoirs réflecteurs se rapprochant de ceux présentés par des plages monocristallines.

Les résultats des mesures sont présentés dans le tableau 13. Les lignes 1 et 2 présentent les pouvoirs réflecteurs d'une même plage de l'échantillon de Bancaïroun, mesurés à quinze jours d'intervalle. Il est intéressant de noter que les résultats sont très proches (à l'erreur expérimentale près), alors qu'il n'est évidemment pas certain qu'il s'agisse de la même plage. La ligne 3 présente les pouvoirs réflecteurs de l'échantillon de Saint-Véran (dont nous avons calculé la moyenne car il

\* Nous remercions très vivement M. J. ORCEL qui nous a aimablement communiqué l'échantillon rarissime que lui avaient adressé MERWIN et LOMBARD.

TABLEAU 13

## Idaïte

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

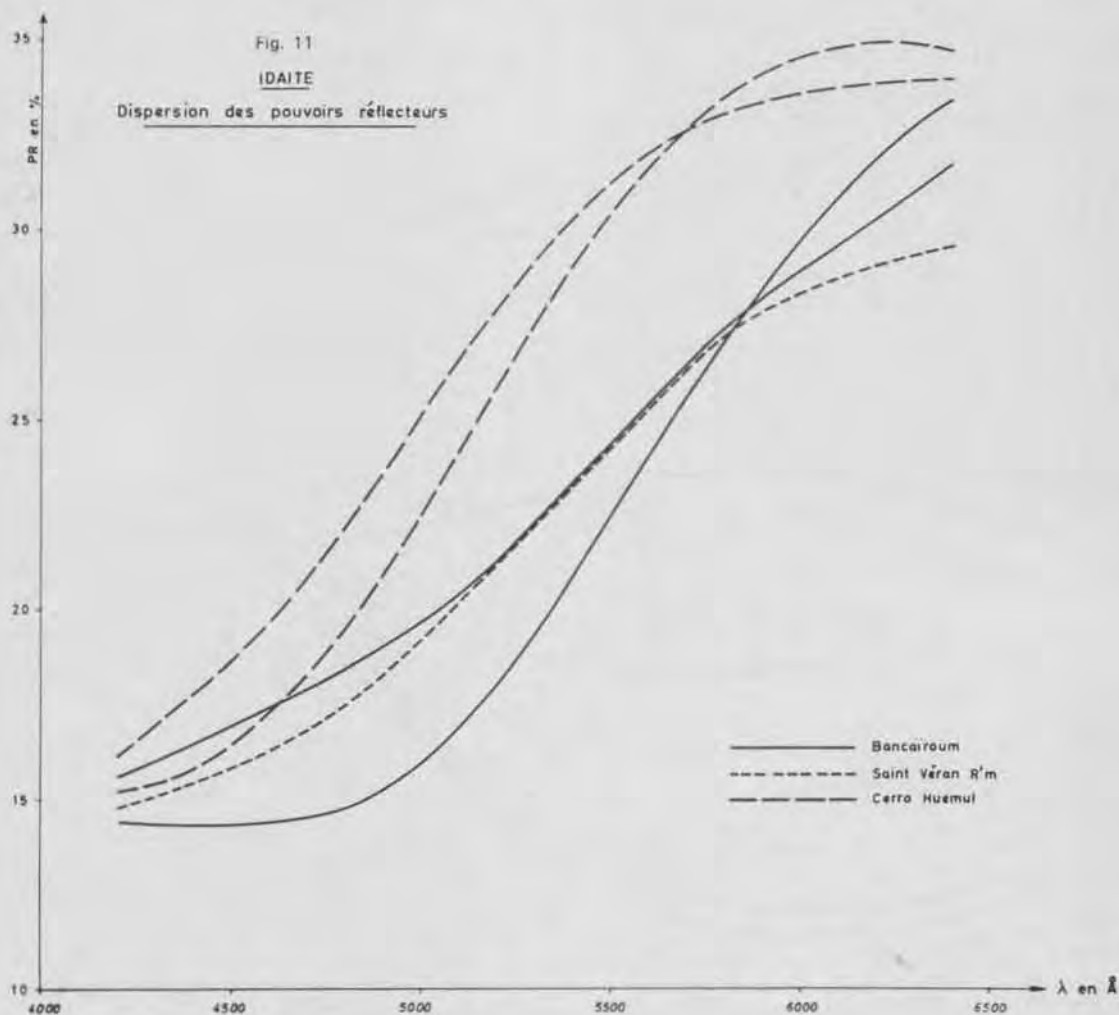
	Å	4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600	5800	6000	6200	6400
1	R'	15,2	16,6	17,8	18,8	19,9	21,4	23,6	25,6	27,6	29,0	30,4	31,9
	R''	14,4	14,4	14,3	14,8	16,0	18,0	21,0	24,2	27,4	29,7	33,2	33,5
2	R'	15,4	16,7	17,9	18,9	20,1	21,6	23,8	25,7	27,5	29,1	30,5	31,9
	R''	14,4	14,5	14,4	14,9	16,0	18,2	21,3	24,3	27,5	29,7	33,3	33,7
3	R'	14,9	15,7	16,4	17,9	20,0	21,9	24,2	26,0	27,8	28,5	28,8	29,6
	R''	14,9	15,2	16,1	17,0	18,9	20,8	22,9	25,0	27,0	28,4	28,9	29,6
	Moyenne	14,9	15,5	16,3	17,4	19,5	21,3	23,5	25,5	27,4	28,4	28,8	29,6
4	R'	16,4	18,3	20,8	22,9	26,1	29,0	31,2	33,1	33,4	33,2	34,8	35,1
	R''	15,5	16,0	17,8	19,8	22,9	25,9	29,2	32,2	33,4	33,9	35,1	35,9
5	R'	16,2	17,7	20,0	22,4	25,2	28,0	30,4	31,9	33,2	33,6	33,9	34,2
	R''	15,3	15,8	17,6	19,7	22,6	25,9	29,1	31,6	33,6	34,5	35,0	34,9
6	R'	17,6	18,1	20,3	22,0	24,8	26,8	28,6	30,2	30,6	30,6	31,7	31,6
	R''	13,8	14,7	16,0	17,4	19,6	22,3	25,1	28,1	29,8	30,6	32,0	32,5

1-2 : Bancaïroun.

3 : Saint-Véran.

4-5-6 : Cerro Huemul.

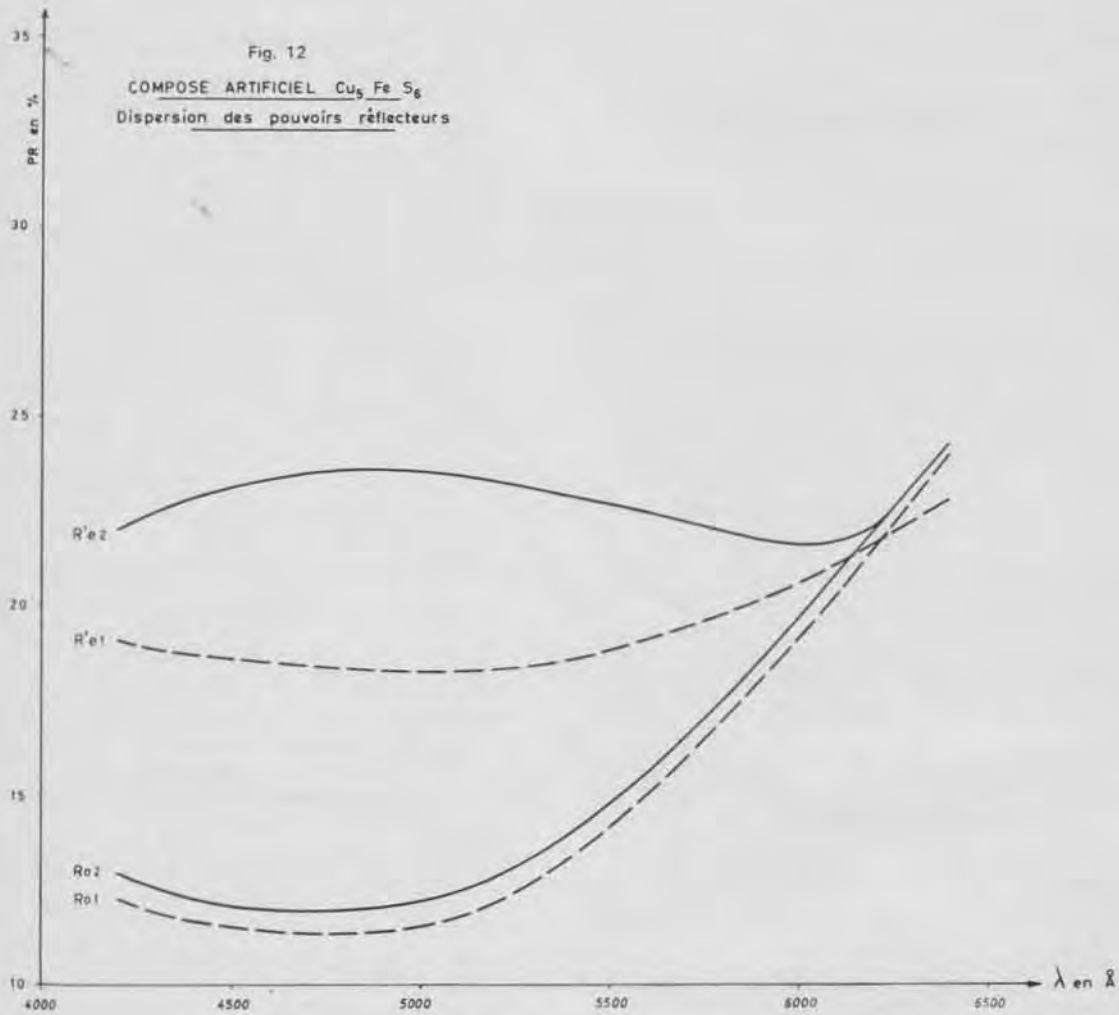
était nettement visible que les lamelles n'avaient pas la même orientation). Les lignes 4, 5 et 6 présentent les pouvoirs réflecteurs de l'échantillon de Cerro Huemul : la dernière plage était particulièrement intéressante parce que monocristalline, mais, malheureusement, elle était si exigüe qu'elle n'occupait pas tout le champ laissé libre par le diaphragme oculaire et qu'une certaine partie de « gangue » était visible dans ce champ.



Nous présentons sur la figure 11 les courbes obtenues à partir des valeurs des pouvoirs réflecteurs d'un échantillon de Bancaïroum (plage 1), de l'échantillon de Saint-Vêran (valeur moyenne) et d'un échantillon de Cerro Huemul (plage 5). Comme on peut le voir, si les formes de courbes restent les mêmes, une certaine divergence existe entre celle de l'échantillon de Bancaïroum et celle de l'échantillon de Cerro Huemul dont les valeurs absolues sont plus fortes. Ceci s'explique sans doute par le fait que les plages n'étaient ni monocristallines, ni peut-être absolument pures, mais surtout, à notre avis, par une différence dans l'état de surface : le polissage de ces échantillons finement lamellaires est, en effet, très délicat.



Les pouvoirs réflecteurs de quatre plages du composé synthétique  $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$  ont été par ailleurs mesurés. Les résultats sont présentés dans le tableau 14 et exprimés par les courbes de la figure 12 (où sont seulement représentés, pour ne pas surcharger, les courbes des deux plages présentant les biréflexences les plus différentes).



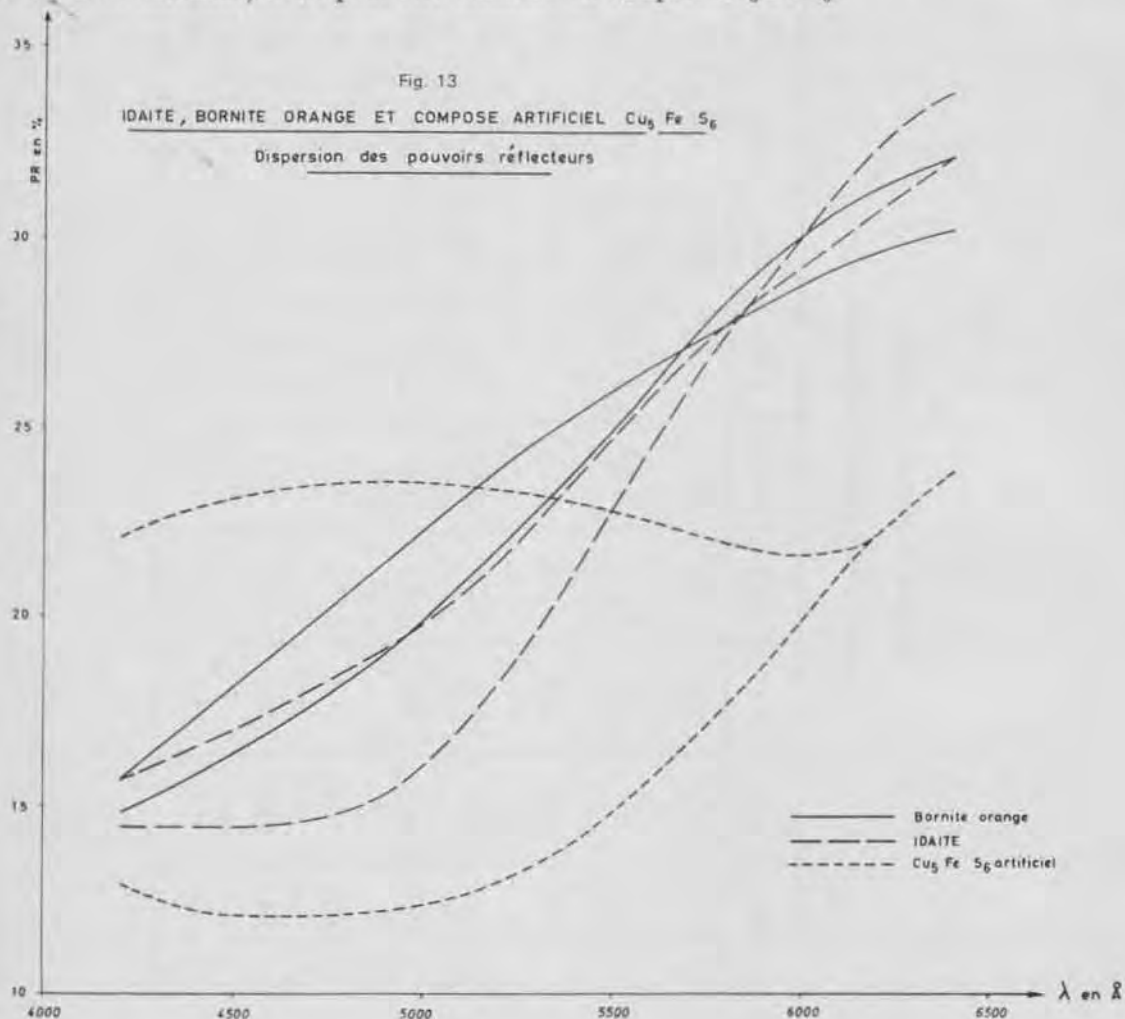
On voit immédiatement que la forme des courbes diffère nettement de celle des courbes d'idaïte. Pour une des positions du minéral, le pouvoir réflecteur est presque constant (à l'inverse de l'idaïte), ce qui était déjà prévisible à l'examen visuel où le minéral apparaissait nettement gris. Pour l'autre position, la courbe est beaucoup plus ascendante et correspond tout à fait à la couleur rougeâtre (plus rouge que celle de l'idaïte) visible à l'observation. Un fait extrêmement marquant est la biréflexence énorme du minéral, nettement supérieure à celle de la plupart des minéraux connus.

TABLEAU 14

Composé artificiel  $\text{Cu}_5 \text{FeS}_6$ *Dispersion des pouvoirs réflecteurs.*

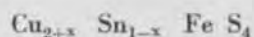
	4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600	5800	6000	6200	6400
1	22,2	23,3	23,2	23,6	23,8	23,2	23,0	22,3	21,9	21,4	22,1	23,8
	12,9	12,1	12,1	12,2	12,8	12,8	14,1	15,6	17,6	18,9	22,1	23,8
2	19,6	19,1	19,3	19,7	19,9	19,5	19,8	20,2	20,7	20,6	22,5	23,8
	12,9	12,1	12,1	11,9	12,3	12,8	14,1	15,5	17,5	18,7	21,6	22,8
3	19,1	19,1	18,3	18,3	18,0	18,2	18,7	19,2	20,0	20,0	22,1	22,2
	11,7	11,9	11,6	11,4	11,5	12,1	13,5	15,2	17,3	19,0	21,6	24,4
4	20,0	21,4	22,6	23,2	23,4	22,1	22,8	22,2	22,2	21,5	23,4	23,8
	12,9	12,9	12,8	12,7	13,2	13,6	15,0	16,6	18,4	19,9	22,5	23,8

Nous avons reporté sur la figure 13 les courbes de l'idaïte de Bancaïroun (page 1), de la page 1 du composé  $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_6$  et d'une mawsonite (Mont-Lyell). Si les courbes de mawsonite et d'idaïte présentent certaines divergences dans les valeurs absolues, elles présentent la même forme, notamment le même croisement tout à fait exceptionnel, comme nous l'avons vu; les longueurs d'onde pour lesquelles les deux minéraux sont isotropes sont de plus très voisines. Elles sont par contre très nettement différentes de celles du composé  $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_6$ . Ceci nous paraît être la confirmation que l'idaïte constitue bien le terme extrême des « bornites orange » ou mawsonite (l'absence d'étain expliquant peut-être les légères différences observables entre les courbes de ces deux minéraux) et ne peut être assimilée au composé  $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_6$ .



#### E. DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Les analyses effectuées à la microsonde nous avaient amenés à conclure que la stannite, la « stannite jaune », la « bornite orange », la mawsonite et l'idaïte constituaient un groupe de minéraux de formule générale :

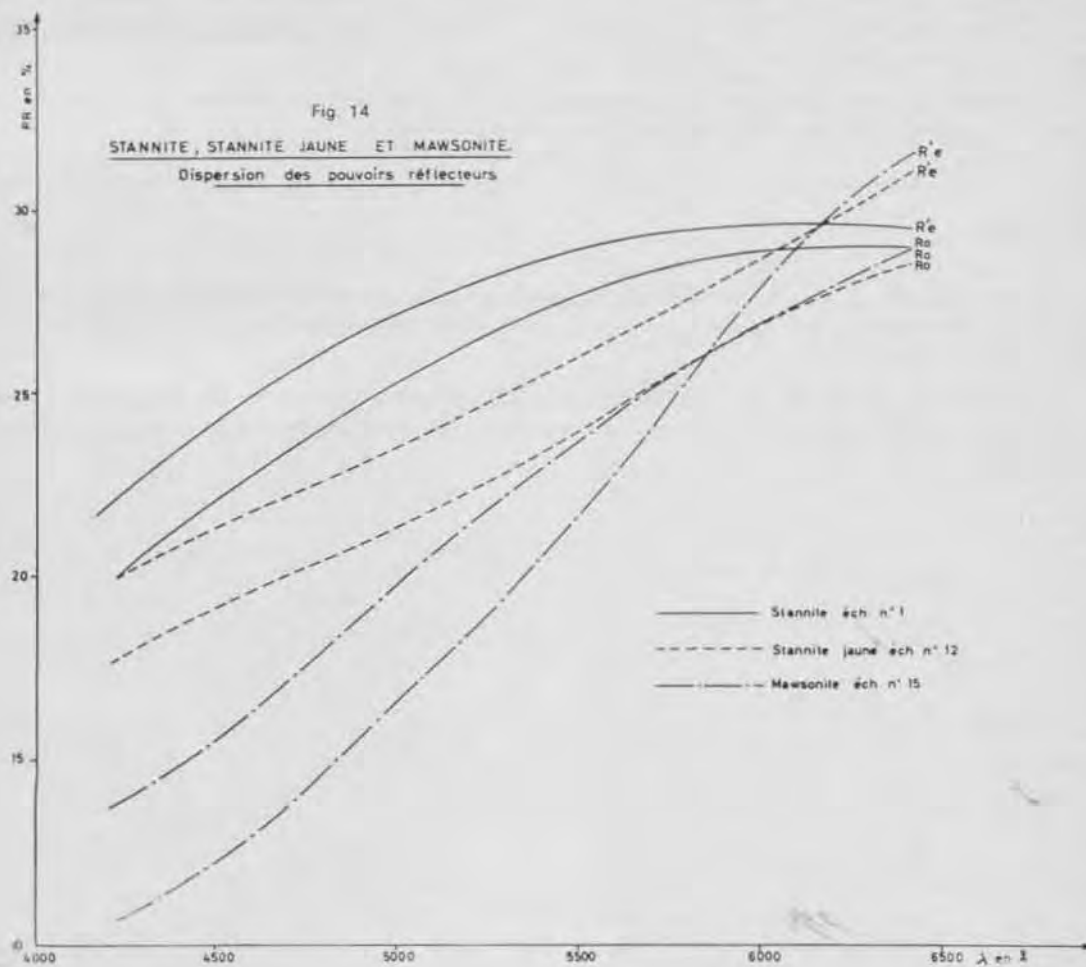


L'étude aux rayons X n'avait pas permis, en raison de la dimension trop faible des échantillons, d'observer des différences suffisamment nettes entre les diagrammes Debye-Scherrer obtenus pour qu'on puisse savoir si ces minéraux constituaient une série continue ou bien des espèces différentes.

Nous allons essayer de voir si l'étude de leurs propriétés optiques permet de tirer quelques conclusions à ce sujet :

### 1. Stannite jaune et mawsonite.

La stannite jaune est uniaxe et son signe optique est positif. La mawsonite (ou bornite orange) est également uniaxe (ou pseudobiauxe), mais son signe optique est négatif jusqu'à 5 500 Å et positif ensuite. Cette différence très nette entre la symétrie optique des 2 minéraux, de même que la différence très nette entre la forme de leurs courbes (voir fig. 14) nous amène à penser que la symétrie cristalline de la stannite jaune et de la mawsonite est différente et que ces deux minéraux constituent donc des espèces différentes.





Du point de vue chimique, la limite entre les deux espèces se situe pour une valeur de  $x \simeq 0,5$  sans qu'il soit possible de savoir actuellement si les légères oscillations autour de cette valeur sont dues à des erreurs analytiques ou à un recouvrement dû à la présence d'éléments accessoires (Zn, As, etc...).

L'analogie des formes de courbes de la mawsonite et de l'idaïte suggère que ces deux minéraux constituent une série (pour laquelle  $0,5 \leq x \leq 1$ ), cette série pouvant être, par ailleurs discontinue.

## 2. Stannite et stannite jaune.

Ces deux minéraux sont uniaxes et leur signe optique est positif. Ils possèdent donc la même symétrie optique et diffèrent seulement par la forme de leurs courbes (voir fig. 14).

Cette différence nette n'exclut pas la possibilité qu'on puisse passer d'une forme de courbe à l'autre de façon continue, autrement dit que des échantillons de stannite et de stannite jaune de composition chimique très voisine puissent avoir des courbes de forme très semblable. Il n'est donc pas impossible que ces deux minéraux constituent une série continue, mais nous penchons plus pour l'hypothèse selon laquelle ils constituent des espèces différentes. Leurs propriétés optiques visuelles (quelle que soit la composition chimique du terme examiné) sont, en effet, si nettement différentes que nous n'avons jamais hésité, à l'examen microscopique, à classer une plage examinée dans une catégorie déterminée.

Du point de vue chimique, la limite entre les deux espèces se situerait pour une valeur de  $x = 0$ , la stannite jaune constituant une série pour laquelle  $0 < x \leq 0,5$ .

## F. KÖSTÉRITE.

Nous présentons dans le tableau 15 les résultats obtenus sur la köstérite et sur la fig. 15 la courbe qui les exprime, à laquelle nous avons joint, pour pouvoir les comparer, une des courbes obtenues sur la stannite.

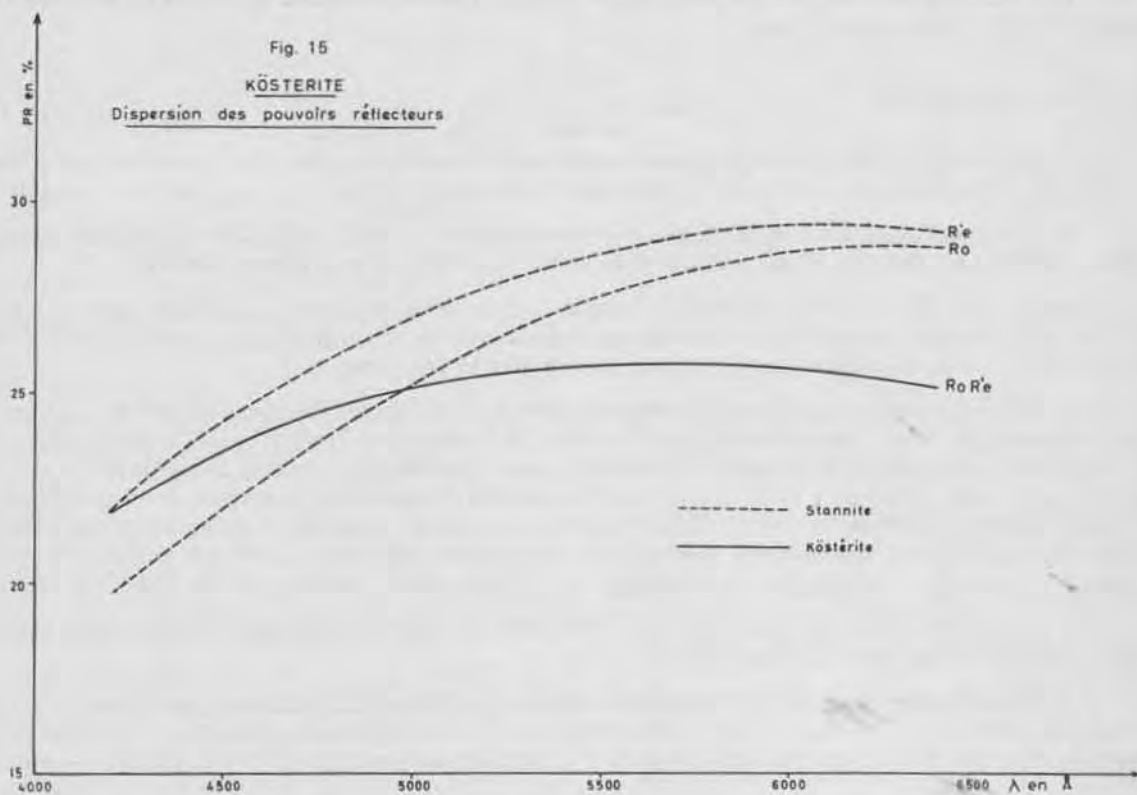
La forme de la courbe de la köstérite, bien équilibrée dans toutes les longueurs d'onde, représente bien la teinte grise qui apparaît à l'examen visuel par rapport à la teinte gris olivâtre de la stannite.

TABLEAU 15

Köstérite

Dispersion des pouvoirs réflecteurs.

	4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600	5800	6000	6200	6400
1	22,1	22,5	24,4	24,8	25,2	25,6	25,8	25,5	25,8	25,4	25,5	25,4
	22,6	22,9	24,6	24,8	25,2	25,5	25,7	25,4	25,7	25,4	25,1	24,9
2	22,2	22,5	24,4	24,7	25,2	25,6	25,7	25,5	25,7	25,4	25,5	25,4
	22,6	22,7	24,6	24,7	25,2	25,7	25,8	25,5	25,7	25,5	25,5	25,4
3	22,2	22,5	24,4	24,9	25,2	25,6	25,8	25,6	25,7	25,3	25,5	25,4
	22,6	22,9	24,6	24,8	25,4	25,6	25,8	25,6	25,7	25,4	25,4	25,2 <sub>1</sub>



## VI. TRANSFORMATIONS PAR VOIE THERMIQUE

### A. STANNITE.

La méthode la plus directe, pour repérer les transformations éventuelles, était l'analyse thermique différentielle. Nous n'avons malheureusement pu utiliser cette méthode que pour la stannite normale, les plages des autres minéraux étant vraiment trop petites pour en permettre le prélèvement, même pour une micro-analyse thermique différentielle.

La courbe obtenue, sous courant d'argon (pour éviter l'oxydation), est présentée sur la figure 16.

On voit qu'aucune transformation n'apparaît avant 740°, température à laquelle débute un pic endothermique net, correspondant vraisemblablement à la décomposition du minéral.

Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi en chauffant, sous courant d'argon, une section polie de stannite de Cornouailles en la maintenant en palier à 600°, 700°, 800°. Après chaque palier, la section polie était refroidie (toujours sous courant d'argon) et observée au microscope. Aucune transformation n'a pu être observée après les deux premiers essais; par contre, après 800°, la stannite était totalement décomposée. L'échantillon avait un aspect bulleux, évoquant une fusion avec départ de phase gazeuse (ce qui avait effectivement eu lieu, comme en témoignait le noircissement intense du tube de quartz dans lequel se faisaient les expériences). Après repolissage, on pouvait observer un mélange de phases artificielles, non reconnaissables au microscope. Un diagramme Debye-Scherrer tenté sur ce mélange ne nous a pas non plus permis d'en déterminer les composants.

On trouvera sur la figure 16 la courbe d'analyse thermopondérale effectuée (sous courant d'argon) sur le même échantillon.

### B. STANNITE JAUNE.

Nous avons chauffé, dans les mêmes conditions, des sections polies de stannite jaune, mais en opérant cette fois-ci de 100° à 800°, avec palier, refroidissement et observation tous les 100°.

Après chauffage à 100° et 200°, aucune transformation n'était visible. Il en était de même après chauffage à 300°, la stannite jaune paraissant peut-être un peu plus colorée.

Après chauffage à 400°, une légère transformation était visible : les couleurs, entre nicols croisés, de la stannite jaune, tiraient nettement vers le « lie de vin ». Mais même avec un très fort grossissement, il était impossible d'observer la moindre exsolution.

Celles-ci sont apparues après chauffage à 500°. Bien qu'observable seulement à un très fort grossissement ( $\times 1000$ ), leur présence était indiscutable (voir photo 1, planche I). La détermination en était aisée, en raison de leur couleur pourpre violacé, tranchant nettement sur celle de la stannite : il s'agissait de bornite. Elles étaient contenues dans un minéral présentant la couleur de la stannite normale (bien que ce soit difficile à préciser, en raison même de la présence de ces inclusions qui empêchaient, par ailleurs, toute mesure de pouvoir réflecteur), mais qui restait isotrope entre nicols croisés. Il s'agissait vraisemblablement d'une forme cubique de la stannite.

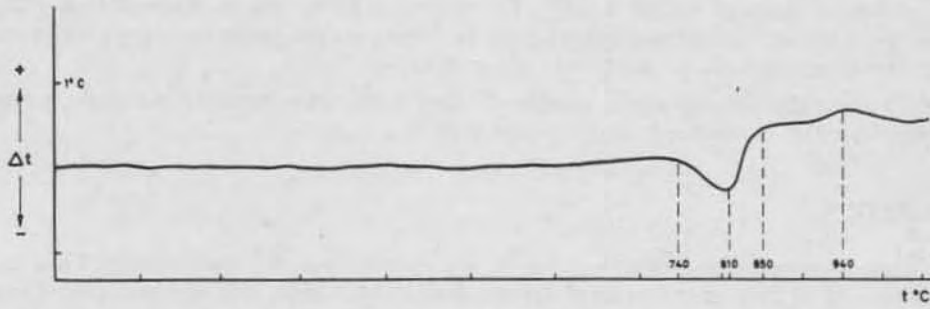
Un nouveau chauffage, pendant 4 h à 500°, effectué dans l'espoir de faire grossir les exsolutions, aboutit à un résultat identique.

Après chauffage à 600°, les exsolutions de bornite étaient inchangées, mais l'isostannite s'était transformée en devenant légèrement anisotrope. Ses couleurs de polarisation n'étaient pas exactement celles de la stannite normale (mauve) mais tiraient nettement vers le pourpre violacé.

Fig. 16

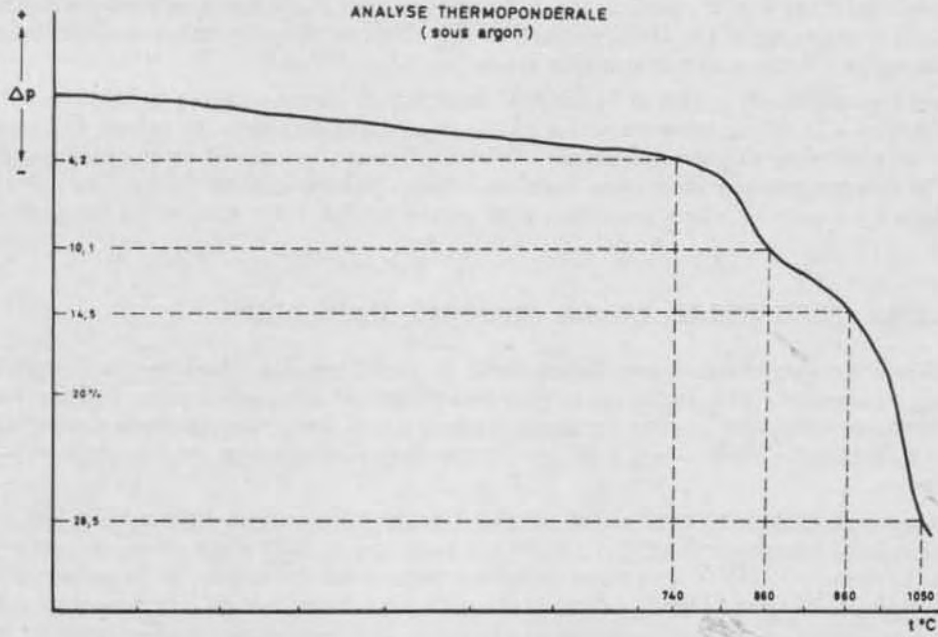
**STANNITE**

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE  
(sous argon)



**STANNITE**

ANALYSE THERMOPONDERALE  
(sous argon)





On pouvait faire l'hypothèse (tout prélèvement pour diagramme Debye-Scherrer était impossible) que l'isostannite s'était transformée en stannite normale, la différence de teinte (pourpre-violacé) étant due à la présence de la bornite.

Après chauffage à 700°, la section polie n'avait plus changé.

Après chauffage à 800°, l'ensemble s'était décomposé et transformé en un mélange analogue à celui obtenu, à la même température, à partir de stannite normale. Un diagramme Debye-Scherrer a confirmé d'ailleurs l'identité des réactions produites (en dehors, peut-être, d'une légère variation dans la quantité respective des phases en présence).

Il semble que, de ces essais, on puisse tirer les résultats suivants. La stannite jaune se démixte à 500° — donc à une température inférieure à celle de la décomposition de la stannite normale — en deux minéraux. L'un d'eux, le plus important, présente l'aspect de la stannite mais il est isotrope il s'agit vraisemblablement d'isostannite. L'autre (5 à 10 % du mélange?) est de la bornite.

Il faut noter que cette démixtion ne se produit vraisemblablement pas à une température fixe, mais devient seulement visible à 500°. La couleur « lie de vin » observable à 400° est sans doute due à des exsolutions submicroscopiques de bornite, déjà présentes et qu'un grossissement encore plus élevé permettrait peut-être de discerner.

À 600°, l'isostannite supposée semble évoluer vers une stannite normale, ce qui serait possible, puisque cette dernière est stable jusqu'à 800°.

### C. MAWSONITE.

Il n'a pas été possible d'effectuer sur la mawsonite tous les essais réalisés sur la stannite jaune, en raison de la très grande rareté du minéral. Néanmoins, des sections polies ont pu être chauffées de 100° à 500°, avec paliers et observations tous les 100°.

Les résultats ont été à peu près identiques à ceux obtenus sur la stannite jaune : aucune transformation n'a pu être observée jusqu'à 400°.

Après chauffage à 500°, par contre, la bornite orange était devenue presque isotrope et un examen à fort grossissement ( $\times 1000$ ) permettait d'y observer des exsolutions de bornite très nettes, analogues à celles obtenues sur la stannite jaune.

Il est impossible de savoir si le minéral dans lequel s'est exsolutée la bornite, est le même que celui obtenu à la même température à partir de la stannite jaune, en raison de l'impossibilité d'effectuer un prélèvement pour diagramme Debye-Scherrer. Son aspect au microscope, en lumière naturelle, le montre presque identique; mais en lumière polarisée, il en diffère par une légère anisotropie dans les « tons » de la mawsonite, tons peut-être dus à des résidus du minéral non transformé.

### D. ANALYSES THERMIQUES DE LA STANNITE DANS L'AIR.

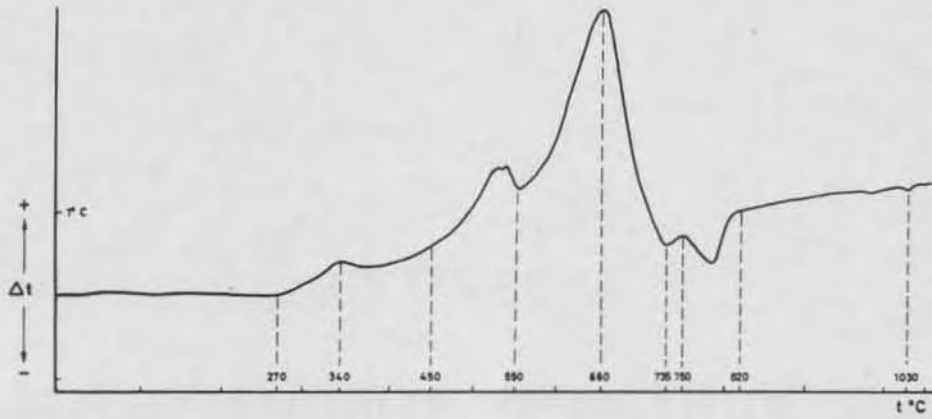
Celles-ci ne concernaient pas directement le problème des relations génétiques que nous avons essayé d'aborder. Nous les avons néanmoins effectuées afin de connaître l'allure des courbes. Nous n'avons pas interprété les transformations produites et ne savons donc pas dans quels groupes définis par C. MAUREL (1964) — qui a analysé thermiquement des minéraux cuprifères — on pourrait les classer.

Nous avons seulement noté sur la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. 17) la présence de pics endothermiques à 800° et 1 020° que nous avons déjà observés pour quatre minéraux cuprifères (C. LÉVY, 1958) et que nous pensions donc caractéristiques de la présence du cuivre dans les sulfures. C. MAUREL (1964) a démontré que le pic à 800° était dû à la dissociation du  $\text{Cu SO}_4$  formé par oxydation, ce qui est confirmé par la perte de poids observée effectivement à la même température sur la courbe d'analyse thermopondérale.

Fig. 17

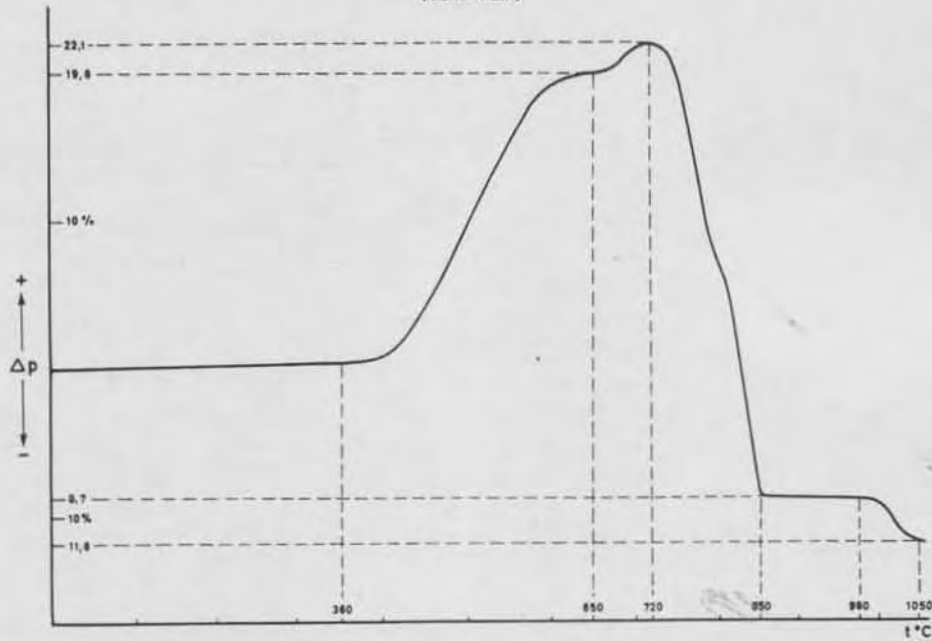
**STANNITE**

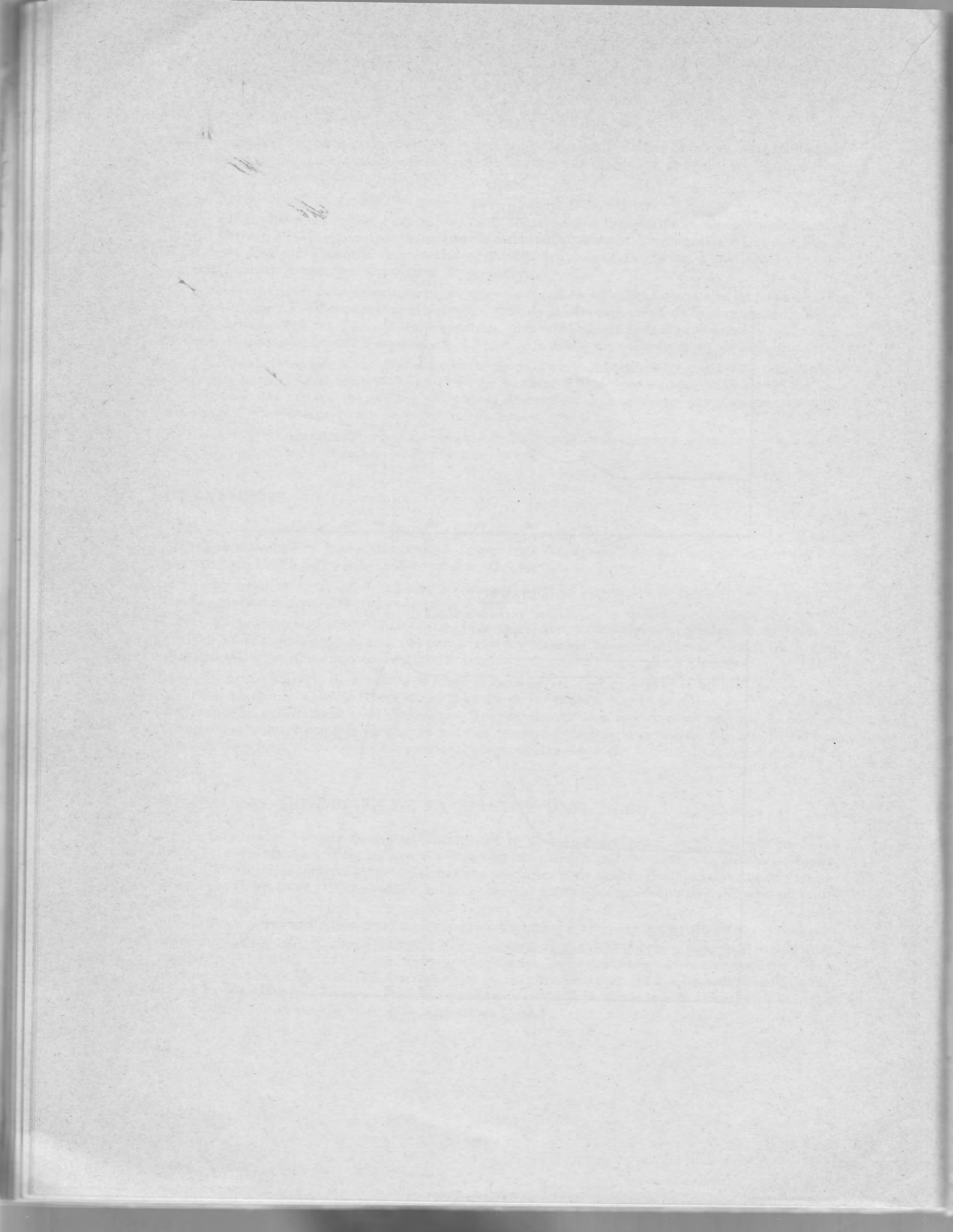
ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE  
(dans l'air)



**STANNITE**

ANALYSE THERMOPONDERALE  
(dans l'air)





CHAPITRE III

**BRIARTITE, RENIERITE, GERMANITE, GALLITE**



CHAPITRE III

ASPARAGITE, RENIERITE, GERMANITE, GALLIE

INDEX

# BRIARTITE, RENIERITE, GERMANITE, GALLITE

## I. HISTORIQUE

Les minéraux de germanium sont rarissimes : on en connaît seulement quelques espèces dont les plus fréquentes sont la germanite et la renierite, trouvées dans un très petit nombre de gisements. Ces minéraux sont d'identification récente : le plus ancien, la germanite, a été décrit pour la première fois par PUFÄHL en 1922; la renierite beaucoup plus « jeune » date seulement de 1948.

Pour cette raison, il n'est pas question, dans le Dana's (1958) de la renierite. La germanite y est décrite comme un minéral cubique, de formule  $\text{Cu}_3 \text{Ge S}_4$  ? ou  $(\text{Cu}, \text{Ge}) (\text{S}, \text{As})$ . L'hésitation sur la formule tient au fait qu'aucune des analyses publiées n'a été effectuée sur du matériel pur; toutes ont dû être corrigées en tenant compte des impuretés visibles au microscope et qui, pour bon nombre d'entre elles, contiennent les mêmes éléments que la germanite. W.-F. DE JONGH (1930) lui-même, qui a établi la structure du minéral, lui donne comme formule « vraisemblable »  $\text{Cu}_3 (\text{Fe}, \text{Ge}) \text{S}_4$ , avec une structure type blende. La maille a pour dimension  $a_0 = 5,29 \text{ \AA}$  mais « le paramètre pourrait être doublé ». Sans doute parce que W.-F. DE JONGH (1930) classe la germanite dans le groupe de l'énergite, dont le premier terme est la sulvanite ( $\text{Cu}_3 \text{V S}_4$ ), la germanite est classée dans le Dana's dans le groupe de la sulvanite.

H. STRUNZ (1957), classe la germanite dans le groupe de la tétraédrite en lui attribuant la formule  $\text{Cu}_3 (\text{Fe}, \text{Ge}) \text{S}_4$  et donne comme paramètre de la maille  $10,58 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire la valeur doublée de W.-F. DE JONGH (1930), telle que la calcule J. MURDOCH (1953). La renierite est, pour H. STRUNZ, une variété riche en fer de germanite, ainsi que le pensait M. FLEISCHER (1950) qui l'avait considérée comme espèce discréditée, peu après sa création.

La renierite a été découverte et dénommée par J.-F. VAES en 1948 : il avait, en effet, rencontré pour la première fois dans le minerai de Kipushi (Katanga) des masses et cristaux d'une ancienne « bornite orange »\* en quantité suffisante pour pouvoir en faire l'analyse. Qualitativement, la renierite a la même composition que la germanite et quantitativement elle en diffère seulement par une teneur un peu plus faible en germanium (7 % au lieu de 10 %) et une teneur un peu plus forte en fer (13 % au lieu de 8 %). Notons déjà que la signification de ces faibles différences est discutable, puisqu'il n'a jamais été possible, comme nous l'avons vu, d'analyser de la germanite pure. Des quatre analyses de germanite publiées dans le Dana's, trois présentent des teneurs en germanium allant de 6 % à 8,7 %; une seule atteint 10 % sur « du matériel supposé pur avec une certaine quantité de galène présente ». En ce qui concerne la renierite, les quatre analyses publiées par J.-F. VAES (1948) sont plus constantes, mais la teneur en zinc (3,5 à 4 %) par exemple, est sujette

\* Nous rappelons que des minéraux différents, tels que la mawsonite, la renierite, la luzonite, etc... ont été décrits sous la même appellation erronée de « bornite orange ».

à caution puisqu'il a fallu, avant l'analyse « traiter par H. Cl... pour éliminer les dernières traces de blende » restant après triage. Finalement « la formule la plus probable de la renierite est (Cu, Fe, Ge, Zn, As, Sn) S ».

Du point de vue cristallographique, J.-F. VAES n'a pas utilisé les rayons X, mais a décrit, par contre, des cristaux parfaitement cubiques; H. LAMBOT (1950) publiant les premiers diagrammes Debye-Scherrer établis sur la renierite concluait que « rien ne permettait d'écarter la renierite de la symétrie cubique ». J. MURDOCH (1953) comparant les diagrammes de la germanite et de la renierite les indiquait dans le système cubique, tout en admettant qu'ils devaient être pseudocubiques. C. LÉVY et J. PROUVOST (1957) utilisant les abaques de Hull, considéraient que la renierite était quadratique et lui attribuaient, comme paramètres :  $a = 5,32 \text{ \AA}$  et  $c = 10,46 \text{ \AA}$ .

Plus récemment, T. LE BIHAN, disposant de quelques monocristaux, confirmait que la renierite est quadratique, mais avec des paramètres différents :  $a = 10,60 \text{ \AA}$  et  $c = 10,54 \text{ \AA} \pm 0,03$ .

En réalité, avant même qu'il soit démontré que l'un des minéraux était quadratique et l'autre cubique, il n'était pas possible, pour qui avait observé au microscope ces minéraux, d'admettre qu'ils pouvaient constituer une même espèce; la germanite est rigoureusement isotrope, alors que la renierite (dont la couleur diffère déjà nettement de celle de la germanite) est fortement anisotrope, d'une anisotropie telle qu'elle ne peut s'expliquer que par une symétrie non cubique.

Alors que ce travail était en cours, J. FRANCOTTE découvrait dans le minerai de Kipushi (Katanga) un nouveau minéral germanifère dont l'existence allait singulièrement contribuer à éclaircir les résultats obtenus sur la renierite et la germanite : il s'agit de la briartite (J. FRANCOTTE, C. LÉVY, P. MOREAU, R. OTTENBURGS, 1965) dont nous allons donc décrire les propriétés en même temps que celles de la gallite qui lui est fréquemment associée et dont la ressemblance est si forte que les deux minéraux sont facilement confondus.

## II. DESCRIPTION DES MINÉRAUX

A l'observation microscopique, la germanite ressemble très fortement à la bornite, si fortement qu'il est pratiquement impossible de les distinguer : même couleur pourpre, même éclat modéré, même isotropie. Des différences ténues peuvent seulement permettre d'essayer une distinction: la germanite serait un peu plus claire pour P. RAMDOHR (1961), que la bornite « plus jaune » dont des variations dans la composition chimique entraînent pourtant des variations dans la teinte (bornite « bronze », bornite « violacée », etc...); par ailleurs, la bornite est quelquefois légèrement anisotrope, alors que la germanite ne l'est jamais. Mais le critère de détermination le plus « sûr » (?) est la facilité plus grande de la bornite à s'oxyder : une goutte d'eau déposée sur une plage de bornite, en transforme complètement la couleur au bout d'une demi-heure (formation d'une pellicule superficielle bleue), alors que, dans les mêmes conditions, la germanite reste inchangée.

Un des caractères les plus remarquables de la germanite, est son aspect hétérogène : même au plus fort grossissement il est très difficile de trouver une plage microscopique de couleur homogène. En plus des inclusions, trainées, etc... toujours présentes de tennantite (qui semble s'être formée simultanément) dont la couleur grise tranche nettement sur celle de la germanite, le ton pourpre de ce dernier minéral est plus ou moins grisâtre, plus ou moins jaunâtre, avec passage graduel d'une teinte à l'autre. On peut supposer qu'il s'agit d'exsolutions (ou de « digestions ») incomplètes d'autres minéraux, probablement de tennantite et de briartite.

La renierite présente, au microscope, une teinte orangé bronze, très différente de celle de la germanite, et assez semblable à celle de la mawsonite. Son anisotropie déjà visible en lumière naturelle (pléochroïsme de bronze à gris bronze) apparaît plus nettement en lumière polarisée

où les grains du minéral passent du gris rose au gris violet. La différence des propriétés optiques de la renierite et de la germanite est si nette qu'il semblerait impossible à un observateur non averti d'imaginer qu'il puisse s'agir du même minéral.

L'aspect de la briartite est totalement différent : gris à gris bleu en lumière naturelle, la briartite présente des effets d'anisotropie faibles et qui apparaissent plus nettement à l'immersion; on peut observer dans ce cas, sur les plages les plus grandes, un changement de teintes allant du rougeâtre au verdâtre. Elle est fréquemment mâclée polysynthétiquement, comme la stannite, en bandes parallèles dans deux directions perpendiculaires.

La briartite ne peut donc, en aucun cas, être confondue avec les deux autres minéraux germanifères. Elle peut, par contre être confondue avec la gallite dont la teinte et les effets d'anisotropie entre nicols croisés sont si proches que même un œil exercé ne pourra distinguer les deux minéraux — à moins qu'ils ne soient juxtaposés, auquel cas la gallite montrera une nuance légèrement verdâtre par comparaison avec la couleur de la briartite.

### III. COMPOSITION CHIMIQUE

Bien que la briartite soit le minéral le plus « récent », nous allons, pour la commodité de l'exposé, en présenter les propriétés avant celles de la renierite et de la germanite.

#### A. BRIARTITE.

Nous présentons dans le tableau 16 les résultats obtenus par l'analyse de quatre échantillons de briartite. Trois d'entre eux provenaient de Kipushi, le quatrième de Tsumeb où P. PICOT l'avait découvert.

La première observation qui se dégage du tableau est la forte teneur en germanium du minéral, teneur plus forte que toutes celles connues jusqu'à présent. Cette dernière est, en effet, plus d'une fois et demie supérieure à celle de la germanite. Les faibles variations qu'on observe par rapport à la teneur maximale (16,9 %, éch. n° 1) sont attribuables à la présence d'un peu de gallium se substituant au germanium dans le réseau.

Il est intéressant de noter à ce sujet la présence dans l'échantillon n° 2 d'une faible quantité d'étain remplaçant aussi vraisemblablement le germanium, comme dans la série argyrodite-canfieldite.

La teneur en cuivre (33 % environ) est très inférieure à celle de la germanite (41 %) et de la renierite (45 %).

La teneur en fer est variable et varie en sens inverse de celle du zinc. Le minéral de Tsumeb se distingue de celui de Kipushi par sa faible teneur en fer compensée par une plus forte teneur en zinc.

Ces teneurs calculées en nombre d'atomes, sur la base de huit atomes par unité formulaire, correspondent à la formule  $\text{Cu}_2(\text{Fe Zn})\text{GeS}_4$  et font donc de la briartite l'équivalent germanifère de la stannite  $\text{Cu}_2(\text{Fe, Zn})\text{SnS}_4$ .

#### B. RENIERITE.

Nous présentons dans le tableau 17 les résultats de sept analyses de renierite. Quatre d'entre elles ont été effectuées sur des échantillons provenant de Kipushi (col. 1, 3, 4) dont l'une par la



TABLEAU 16

## Briartite

Composition chimique centésimale.

	1	2	3	4
Cu.....	32,8	32,0	33,1	32,9
Fe.....	9,2	5,1	9,5	2,6
Zn.....	7,1	10,8	6,9	12,2
Ge.....	16,9	14,6	16,0	13,7
Ga.....	traces	1,0	—	2,2
Sn.....	—	—	0,5	—
As.....	traces	—	traces	—
S.....	34,2	34,8	32,4	36,1
TOTAL.....	100,2	98,3	98,4	99,7

1-2-3 : Kipushi. On a observé, en plus, des traces de Mn dans (1) et de Co dans (3).

4 : Tsumeb.

Composition chimique en nombre d'atomes (somme 8).

	1	2	3	4
Cu.....	1,98	1,95	2,04	1,97
Ge.....	0,89	0,78	0,88	0,72
Ga.....	—	0,04	—	0,11
	} 0,89	} 0,82	} 0,88	} 0,83
Fe.....	0,63	0,35	0,64	0,19
Zn.....	0,41	0,63	0,40	0,72
	} 1,04	} 0,98	} 1,04	} 0,91
S.....	4,09	4,25	4,04	4,29

1-2-3 : Kipushi.

4 : Tsumeb.

TABLEAU 17.

## Renierite

*Composition chimique centésimale.*

	1	2	3	4	5	6	7
Cu.....	40,0	40,6	41,0	39,5	43,6	41,35	44,6
Ge.....	8,7	7,7	8,0	8,1	6,8	6,80	5,9
Fe.....	14,9	14,0	14,9	14,1	13,9	13,84	15,2
Zn.....	3,4	1,5	2,7	2,9	1,6	3,53	1,3
As.....	—	—	0,7	0,7	2,4	0,95	2,8
S.....	31,6	30,7	32,4	31,4	33,3	31,83	31,8
TOTAL....	98,6	94,5	99,7	96,7	101,6	98,30	101,6

*Composition chimique en nombre d'atomes (somme 8).*

	1	2	3	4	5	6	7
Cu.....	2,45	2,58	2,44	2,46	2,55	2,61	2,67
Ge.....	0,47	0,42	0,43	0,43	0,35	0,34	0,30
Fe.....	1,05	1,02	1,05	0,99	0,92	0,94	1,03
Zn.....	0,19	0,09	0,15	0,16	0,07	0,07	0,08
S + As...	3,84	3,89	3,93	3,96	4,11	4,04	4,26

Cu + Ge.	2,92	3,00	2,87	2,89	2,90	2,95	2,97
Fe + Zn..	1,24	1,11	1,20	1,15	0,99	1,11	1,11

1-3-4 : Kipushi.

2 : Même échantillon que 1 : Analyse chimique (avec traces d'As et 2,5 % d'impuretés).

5 : Kipushi, in VAES (1948) analyse chimique.

6 : Tsumeb.

7 : M'Passa.

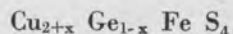
méthode chimique classique (col. 2). Nous y avons joint pour comparaison les résultats publiés par J.-F. VAES (1948) lorsqu'il découvrit la renierite. Une analyse a, de plus, été faite sur un échantillon provenant de Tsumeb (col. 6), et une autre sur un échantillon provenant de M'Passa (Congo) (col. 7) où la renierite a été découverte par P. PICOT, G. SCOLARI et G. TROLY (1963).

On voit que les résultats des quatre analyses effectuées sur les échantillons de Kipushi sont très cohérents, malgré la différence des méthodes employées. Les valeurs publiées par J.-F. VAES (1948) sont également très proches, bien que la teneur en germanium soit légèrement plus faible. La renierite de Tsumeb et surtout celle de M'Passa posséderaient une teneur en cuivre légèrement plus forte, bien que cela ne soit pas évident en raison de l'importance de l'erreur expérimentale de la méthode. Cette augmentation semble confirmée par la diminution corrélative de la teneur en germanium, ce qui pourrait laisser penser à une substitution de ce dernier élément par le premier.

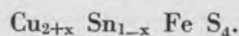
Ces teneurs, calculées en nombre d'atomes, sur la base de 8 atomes par unité formulaire, ont permis d'aboutir aux résultats présentés dans le tableau 17.

Comme on pouvait s'y attendre, le rapport Cu/Ge égal à 2 pour la briartite devient nettement supérieur pour la renierite dont la teneur en germanium est plus faible et la teneur en cuivre plus forte. Il est, par ailleurs, variable (plus élevé pour la renierite de Tsumeb que pour celle de Kipushi, et encore plus élevé pour celle de M'Passa). La somme Cu + Ge reste constante et voisine de 3, de même que la somme Fe + Zn reste voisine de 1 et la somme S + As voisine de 4.

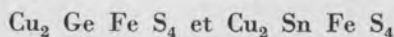
La substitution du germanium par le cuivre — et l'existence de l'idaïte — amènent à penser, comme pour la mawsonite, que la renierite peut constituer une série (peut-être discontinue), bien que les limites dans lesquelles cette substitution a été observée sont trop étroites pour qu'on puisse en tirer une conclusion définitive. Si cette série existait réellement, elle aurait pour formule :



(dans laquelle x varierait entre 0,5 et 1) analogue à celle des stannites jaunes et mawsonites :



Ces formules, comparées à celles de la briartite et de la stannite :



montrent que la renierite est à la briartite ce que la mawsonite est à la stannite.

### C. GERMANITE.

Les résultats des analyses de trois échantillons de germanite sont présentés dans le tableau 18. Deux d'entre eux proviennent de Tsumeb : le premier était presque homogène, le deuxième par contre présentait des taches, facules, etc... si prononcées — bien que toujours avec variations de teintes progressives — que certaines tiraient nettement sur le gris. Le troisième provient de Bancaïroun où la germanite a été découverte par P. PICOT, P. SAINFELD et J. VERNET (1963) et était parfaitement homogène, même examiné au plus fort grossissement. Nous avons joint sur le tableau, à titre de comparaison, l'analyse d'un échantillon publiée dans le Dana's (1958), échantillon dont la teneur en germanium était la plus forte, ce qui laissait supposer qu'il était le plus pur.

Comme on le voit, les divergences entre les résultats sont très faibles, de l'ordre de l'erreur expérimentale, et on peut dire, que les quatre échantillons ont donc la même composition. Mais il faut préciser qu'en ce qui concerne l'échantillon 2 de Tsumeb, l'analyse a volontairement été faite en dehors des taches observables, là où la teinte « pourpre » était la plus franche. En centrant, par contre la sonde électronique sur les taches grises (de dimension inférieure à l'impact de la sonde,

et donc analysées avec de la germanite pourpre), on a pu observer que la teneur en germanium y était beaucoup plus forte, atteignant jusqu'à 13 %. L'explication en devint claire, par la suite, lorsqu'après la découverte de la briartite, il fut établi que la teneur en germanium de cette dernière était de 16 %. Les zones grises sont en réalité des exsolutions (ou digestions) incomplètes de briartite qui est peut-être aussi à l'origine de la teneur un peu forte en germanium de l'échantillon n° 4 (in Dana's, Analyse chimique globale). Le fait que la composition des échantillons 1 et 2, pourtant hétérogènes, soit la même que celle de l'échantillon 3 (Bancaïroun) — parfaitement homogène et représentant donc pour nous la composition valable de la germanite — est sans doute dû au fait que, en général, cette hétérogénéité est de dimension très faible par rapport à celle de l'impact de la sonde électronique qui intègre donc, dans la plupart des cas, une valeur moyenne de la composition du minéral.

En dehors des taches, traînées, etc..., l'hétérogénéité optique de la germanite se traduit par des zones de teintes différentes dont la disposition géométrique semble correspondre à un minéral originel « remplacé » ensuite par la germanite. Pensant qu'il pouvait s'agir d'un ancien cristal de briartite, nous avons exécuté un balayage pour le cuivre, le fer et le germanium sur des zones semblant appartenir à un ancien tétraèdre.

Les résultats obtenus (voir planche III) ont montré que la teneur en fer variait considérablement (elle paraît nulle pour certaines zones), mais n'ont permis d'observer aucune variation en ce qui concerne le germanium et le cuivre. Nous avons alors procédé, sur la zone exempte de fer, à une analyse qualitative afin de connaître l'élément pouvant s'y substituer : le résultat a été surprenant, le seul élément présent dans cette zone et absent du fond pourpre de la germanite étant le tungstène. Un balayage effectué pour cet élément confirmait que le tungstène (voir planche III) se substituait bien au fer dans les zones grisâtres et indiquait, par ailleurs, que l'homogénéité de la teneur de ces zones en germanium n'était, en réalité, qu'apparente.

En effet, le balayage pour le germanium avait été effectué à partir de la raie  $K\alpha$  de cet élément, choisie naturellement en raison de sa très forte intensité, mais située à la même longueur d'onde que la raie  $L\alpha$  du tungstène dont on ne soupçonnait pas, au moment de l'exécution du scanning, qu'il puisse être gênant.

En raison de la difficulté présentée par l'interprétation, aussi bien minéralogique que métallogénique, de la présence de tungstène dans le gisement de Tsumeb, nous avons pensé qu'il était préférable de réserver la suite de ces essais pour une étude ultérieure dans laquelle le problème de l'hétérogénéité de la germanite pourrait être plus systématiquement abordé.

Le calcul en nombre d'atomes des résultats présentés dans le tableau 18, sur la base de 8 atomes par unité formulaire, devait permettre de préciser la formule de la germanite.

Si le nombre d'atomes de cuivre est légèrement inférieur à 3 (col. 5 - 6 - 7), on peut noter qu'il s'en rapproche le plus pour l'échantillon de Bancaïroun (le seul vraiment pur et homogène) : 2,92. Ce qui est nouveau est, par contre, l'analogie des valeurs obtenues pour Ge et pour Fe, qui, compte tenu des approximations admissibles, semble montrer qu'il existe un atome de germanium pour un atome de fer. La formule de la germanite pourrait donc devenir — en doublant le nombre d'atomes pour mieux préciser ce point nouveau —  $Cu_6 Fe Ge S_8$ .

#### D. GALLITE.

La composition chimique de la gallite n'avait pu être établie par H. STRUNZ, B. GEIER et E. SEELIGER (1958) — qui n'avaient pas la chance de disposer d'une microsonde électronique — qu'après déduction des analyses des « impuretés » présentes. La gallite n'était, en effet, et n'est encore connue que sous la forme d'inclusions microscopiques intimement mélangées à de la renierite, de la germanite, de la chalcopryrite, etc... H. STRUNZ et autres avaient donc, par un examen



TABLEAU 18

## Germanite

*Composition chimique centésimale.*

	1	2	3	4
Cu.....	45,1	44,2	46,5	42,12
Ge.....	9,7	9,7	9,4	10,19
Fe.....	7,4	6,7	8,5	7,80
Zn.....	1,3	1,5	—	3,93
As.....	2,6	3,3	4,2	1,37
S.....	33,4	34,6	31,6	31,27
TOTAL.....	99,5	100,0	100,2	—

*Composition chimique en nombre d'atomes (somme 8).*

	1	2	3	4
Cu.....	2,77	2,70	2,92	2,61
Ge.....	0,50	0,50	0,52	0,62
Fe.....	0,50	0,46	0,59	0,55
Zn.....	0,07	0,08	—	0,24
S + As.....	4,16	4,26	3,97	3,98
Ge + Fe + Zn.....	1,07	1,04	1,11	1,41

1-2 : Tsumeb.

3 : Bancaïroun.

4 : Tsumeb, in Dana's (analyse présentant la teneur maximale en Ge, « matériel supposé pur, avec un peu de galène ») avec Ga : 1,85 et Pb : 0,96.

microscopique préalable, évalué la quantité de chaque minéral étranger présent dans les deux échantillons qu'ils avaient ensuite analysés et qui ne contenaient pas moins de 32 % et 29 % d'impuretés. Le calcul leur avait permis d'aboutir à la formule  $\text{Cu Ga S}_2$ , mais la composition chimique proprement dite était naturellement entachée d'une certaine imprécision.

Nous présentons dans le tableau 19 les valeurs obtenues à la microsonde électronique auxquelles nous comparons la moyenne des résultats obtenus par H. STRUNZ et autres : ces valeurs confirment pleinement la validité des anciens résultats. Il n'y a même aucune raison de penser que malgré l'analyse ponctuelle, les résultats obtenus à la microsonde soient plus précis que ceux obtenus précédemment, les erreurs ayant pu intervenir dans l'estimation par examen optique des minéraux étrangers étant vraisemblablement du même ordre de grandeur que celles inhérentes à la microsonde proprement dite : si pour certains éléments (Cu, S), nous nous rapprochons légèrement de la composition théorique, nous nous en éloignons en ce qui concerne le gallium.

TABLEAU 19.

*Composition chimique de la gallite.*

	Cu	Pb	Zn	Fe	Ge	Ga	S
1	32,19	—	—	—	—	35,32	32,49
2	28,9	2,6	4,5	3,8	—	32,3	27,9
3	33,5	—	1,2	2,8	0,5	30,2	31,8

1 :  $\text{Cu Ga S}_2$  théorique.

2 : Moyenne des analyses de H. STRUNZ, B. GEIER et E. SEELIGER (1958).

3 : Analyse de gallite pure à la microsonde électronique.

#### IV. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Nous avons vu que les distances interréticulaires de la renierite et de la germanite étaient si proches qu'il était pratiquement impossible de distinguer les deux minéraux par leurs diagrammes Debye-Scherrer. Cette analogie constatée par LAMBOT (1950) et J. MURDOCH (1953), confirmée depuis par L.-G. BERRY et R.-M. THOMPSON (1962), qui ne donnent qu'un seul diagramme pour les deux minéraux, avait amené M. FLEISCHER (1950) à discréditer la renierite dont le diagramme avait été indicé dans le système cubique, comme celui de la germanite. C. LÉVY et J. PROUVOST (1957) par contre, dont KHOURCHOUDIAN et GUEVORKIAN (1962) et KARAPETIJAN (1963) partageaient l'opinion, attribuaient à la renierite la symétrie quadratique. Récemment, T. LE BIHAN (à paraître) fixait les paramètres de la renierite ( $a = 10,60 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,54 \text{ \AA}$ ) dont l'un,  $a$ , s'avérait très proche de celui de la germanite ( $2 \times 5,29 \text{ \AA}$ ) selon DE JONGH (1930) et  $10,61 \text{ \AA}$  selon BERRY et THOMPSON (1962).

Les travaux effectués sur la briartite par J. FRANCOTTE, C. LÉVY, P. MOREAU et R. OTTENBURGS (1965) qui ont dénommé ce minéral ont abouti à des résultats très proches de ceux connus pour la renierite. Le seul diagramme Debye-Scherrer qu'ils ont obtenu a pu être indicé dans le système quadratique et les paramètres calculés sont, à un multiple près :  $a = 5,32 \text{ \AA}$  et  $c = 10,51 \text{ \AA}$ .

Il existe entre les clichés de la briartite, la renierite et la germanite, la même analogie que celle déjà constatée entre les clichés de la stannite, la stannite jaune et la mawsonite. Il faut toute-

fois noter que le parallélisme entre les minéraux stannifères et germanifères s'arrête pour l'instant aux groupes stannite - mawsonite et briartite - renierite, l'équivalent germanifère de la stannite jaune étant encore inconnu. Par ailleurs, la germanite se situe en dehors de la série briartite ? - renierite puisque sa formule  $Cu_3(Fe, Ge)S_4$  se déduit de celle de l'idaïte  $Cu_3FeS_4$  par substitution du germanium au fer et non au cuivre comme pour la renierite  $(Cu, Ge)_3FeS_4$  et la mawsonite  $(Cu, Sn)_3FeS_4$ . Son équivalent stannifère pourrait être la colusite  $Cu_3(Sn, V, As)S_4$  dont J. MURDOCH (1953) a montré que le diagramme Debye-Scherrer était pratiquement indistinguable de celui de la germanite (et que nous examinerons plus loin avec les cuivres gris dans le groupe desquels elle est généralement classée).

En raison de leur très grande analogie structurale, ces trois minéraux nécessitent, pour être étudiés convenablement, l'emploi de méthodes radiocristallographiques plus précises qu'a utilisées T. LE BIHAN (à paraître) dans son étude de la renierite. Nous nous bornons donc à présenter, sans les interpréter, les résultats des dépouillements effectués sur les diagrammes Debye-Scherrer obtenus dans des conditions identiques (tableau 20).

## V. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

### A. BRIARTITE.

Nous présentons dans le tableau 21 et sur la figure 18 les résultats obtenus par la mesure des pouvoirs réflecteurs de trois plages de briartite.

Bien que les mesures aient été effectuées en lumière polarisée, nous ne présentons qu'une courbe, car les valeurs obtenues pour la biréflexion étaient trop faibles pour avoir une signification (limite de la précision expérimentale).

La forme de la courbe de ce minéral, bien équilibrée dans tout le spectre visible, traduit bien la couleur grisâtre observable à l'examen visuel. Elle est assez analogue à celle de la stannite.

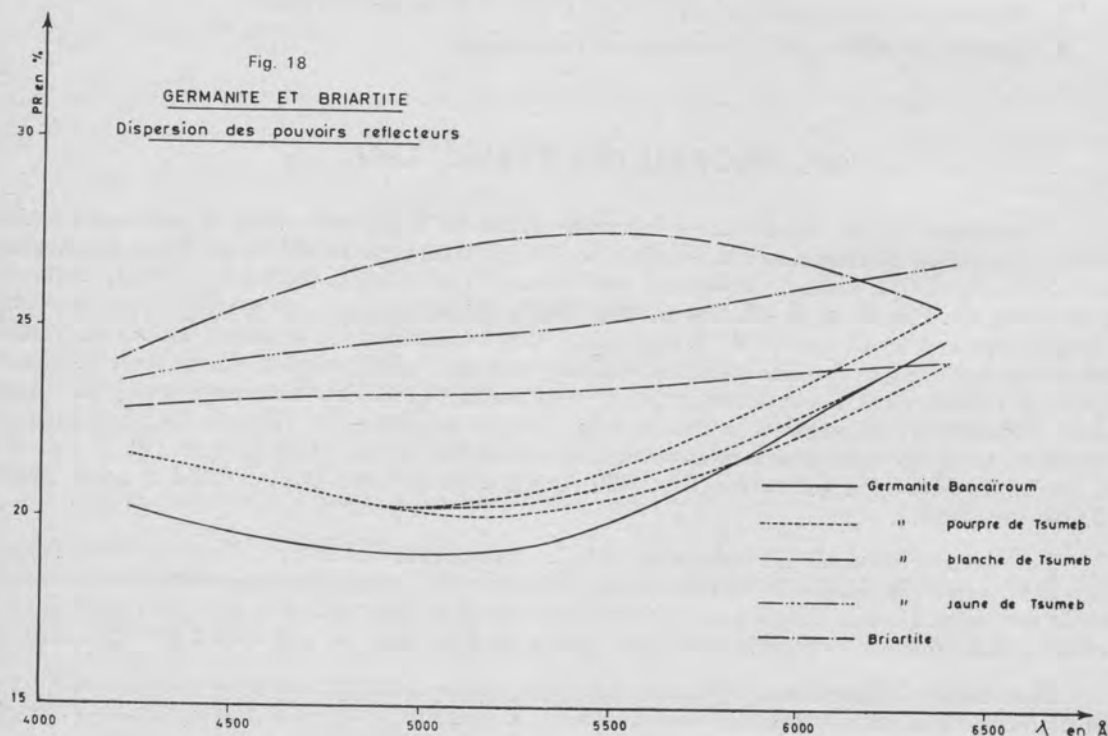


TABLEAU 20

## Briartite, renierite, germanite

## Diagrammes Debye-Scherrer.

1		2		3	
I	d	I	d	I	d
		1	13		
		1	7,5	1	7,6
		1	6,1	1	6,6
				1	5,3
				1	4,6
				2	4,2
		1	4,0	2	4,0
4	3,4			1	3,7
		3	3,3	5	3,3
		1	3,2		
		2	3,1		
10	3,07	10	3,04	10	3,04
1	2,95	1	2,95	1	2,95
		1	2,82	1	2,80
3	2,66	5	2,64	6	2,63
		1	2,56	1	2,56
		1	2,49	1	2,45
		1	2,37	1	2,36
		1	2,25	1	2,25
1	2,07	2	2,06	5	2,06
9	1,875	10	1,870	10	1,866
				1	1,798
		1	1,762	1	1,759
		1	1,719	1	1,716
6	1,609				
4	1,592	8	1,597	8	1,593
		1	1,555	1	1,557
1	1,537	1	1,529	2	1,528
		3	1,321	6	1,323
		2	1,317		
6	1,217	6	1,213	6	1,213

1 : Briartite (Kipushi).

2 : Renierite (Kipushi).

3 : Germanite (Tsumeb).



TABLEAU 21.

## Germanite et briartite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

	4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	19,6	19,8	19,3	19,0	18,9	18,9	19,7	20,3	21,4	22,6	23,5	24,2
2	20,0	20,1	19,6	19,5	19,2	19,1	19,9	20,8	21,8	23,1	24,0	24,4
3	21,2	21,2	21,0	20,6	20,3	20,6	21,0	21,8	22,6	23,4	24,6	25,8
4	21,2	21,2	21,0	20,6	20,1	20,0	20,4	20,7	21,6	22,2	23,1	24,8
5	20,9	21,2	21,0	20,7	20,4	20,4	20,8	21,2	22,2	22,8	23,7	24,8
6	21,2	21,2	21,0	20,7	20,4	20,4	20,8	21,3	22,4	23,0	24,0	25,8
7	22,6	23,2	23,4	23,2	23,2	23,3	23,4	23,4	23,8	24,0	24,0	24,8
8	23,2	24,1	24,8	24,6	24,8	24,8	25,5	25,6	26,2	26,4	26,5	26,9
9	24,3	25,3	25,4	26,1	26,9	27,6	27,6	27,2	27,0	26,5	26,2	25,8
10	23,3	24,4	25,5	26,1	26,8	27,5	27,5	27,2	27,0	26,6	26,2	25,8
11	24,2	25,2	25,8	26,2	27,0	27,3	27,6	27,4	27,4	26,5	26,0	26,0

1-2 : Germanite de Bancaïroun.

3-4-5-6 : Germanite de Tsumeb  
fond pourpre.

7 : Taches blanchâtres.

8 : Taches jaunâtres.

9-10-11 : Briartite de Kipushi.

## B. GERMANITE.

Nous avons vu que la germanite de Tsumeb paraissait déjà très hétérogène à l'observation visuelle et que les analyses à la microsonde avaient confirmé qu'à cette hétérogénéité optique correspondait une hétérogénéité de composition chimique. La mesure précise des pouvoirs réflecteurs des zones les plus caractéristiques devait confirmer cette hétérogénéité.

La germanite de Bancaïroun paraissant, par contre, homogène nous en avons mesuré les pouvoirs réflecteurs afin de l'utiliser, en quelque sorte, comme terme de comparaison. Les résultats sont présentés dans le tableau 21 et exprimés sous forme de courbe sur la figure 18.

Le « fond » de la germanite de Tsumeb étant constitué par une masse essentiellement pourpre, nous en avons mesuré les pouvoirs réflecteurs sur quatre plages différentes. Les résultats obtenus (tabl. 21) ont été exprimés sous forme de trois courbes (voir fig. 18) car deux d'entre elles étaient pratiquement confondues : on voit que ces courbes, analogues à celles obtenues sur l'échantillon de Bancaïroun, présentent entre elles une légère différence qui correspond à des variations de teinte observable à l'œil. La forme de ces courbes qui montrent un « creux » au milieu du spectre et des maxima dans le bleu et surtout dans le rouge correspond à la teinte générale pourpre violacé de la germanite. Elle se distingue nettement de celle de la courbe de la renierite qui, fortement ascendante du bleu vers le rouge traduit bien la teinte orangé vif du minéral.

Nous avons recherché, pour en faire la comparaison, une plage où les taches, facules, etc... blanchâtres étaient les plus nombreuses : la mesure de ses pouvoirs réflecteurs a abouti à la construction d'une courbe pratiquement horizontale, ainsi que la couleur pouvait d'ailleurs le faire prévoir.

Cette courbe peut, sans doute, être expliquée par la considération suivante : la courbe de briartite est grossièrement symétrique, par rapport à cette courbe horizontale, des courbes de germanite pourpre. On peut donc supposer qu'un mélange, en proportions équivalentes, de germanite pourpre (« vraie ») et de briartite (en exsolutions ou résidus de digestion très fins) peut être à l'origine de ces zones blanchâtres, qui seraient celles dont la teneur en germanium a été trouvée supérieure à celle du fond pourpre lors de l'analyse à la microsonde électronique.

La mesure des pouvoirs réflecteurs d'une plage jaunâtre, à contours diffus, mais nettement distinguables, a abouti à une courbe légèrement ascendante vers les grandes longueurs d'onde. Il ne nous a pas été possible de mesurer les pouvoirs réflecteurs des plages orangé vif dont la dimension était trop petite.

L.-A. LOGINOVA (1960) qui avait constaté, comme nous, l'hétérogénéité de la germanite de Tsumeb a mesuré les pouvoirs réflecteurs de plages pourpre, blanche et orangée. Les résultats qu'elle a obtenus sur les deux premiers types se rapprochent considérablement des nôtres, bien que les valeurs absolues soient légèrement différentes, en raison, vraisemblablement, de l'hétérogénéité même de la germanite.

## C. RENIERITE.

Les résultats obtenus sur quatre plages d'un échantillon de Kipushi et trois plages d'un échantillon de Tsumeb sont présentés dans le tableau 22 et exprimés sous forme de courbes sur les figures 19 et 20. Comme on le voit, la renierite présente, quoique de façon moins marquée que la mawsonite, une inversion du sens de la biréflexion vers 4 600 Å, longueur d'onde pour laquelle l'ovaloïde des pouvoirs réflecteurs est ramené à une sphère.

Les mesures faites sur l'échantillon de Kipushi montrent que les pouvoirs réflecteurs de la plage n° 2, isotrope, se confondent entre eux et avec les pouvoirs réflecteurs les plus forts jusqu'à

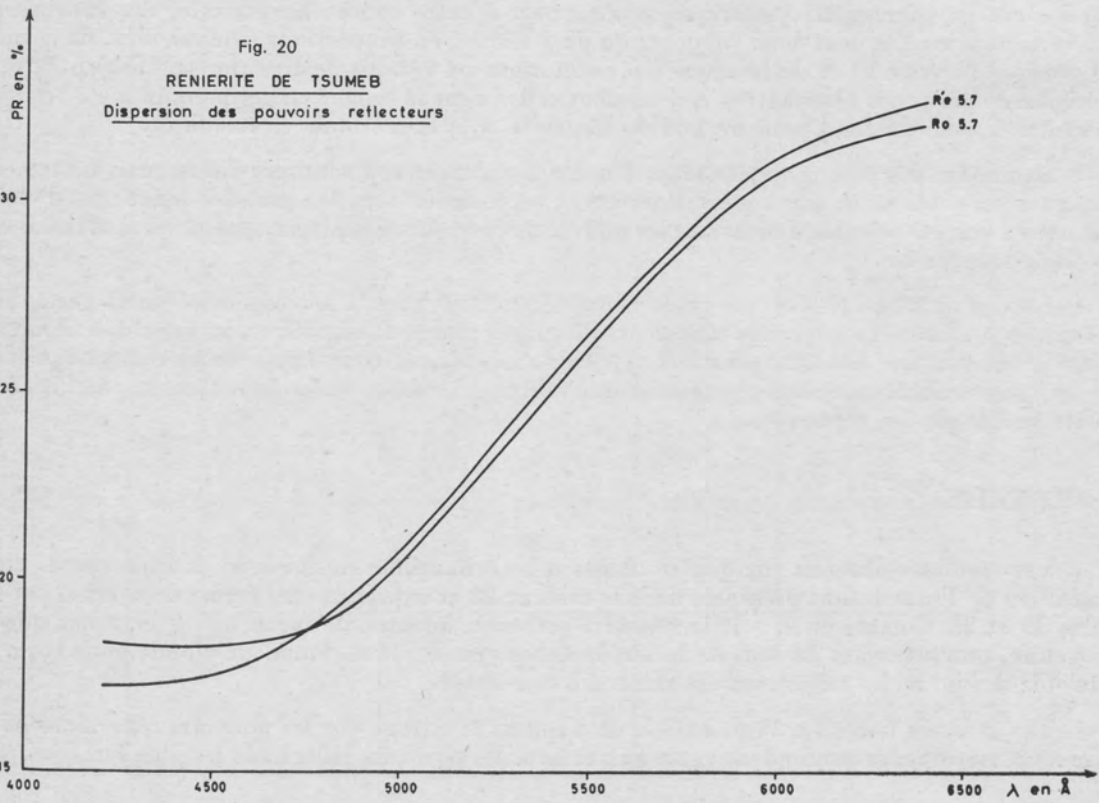
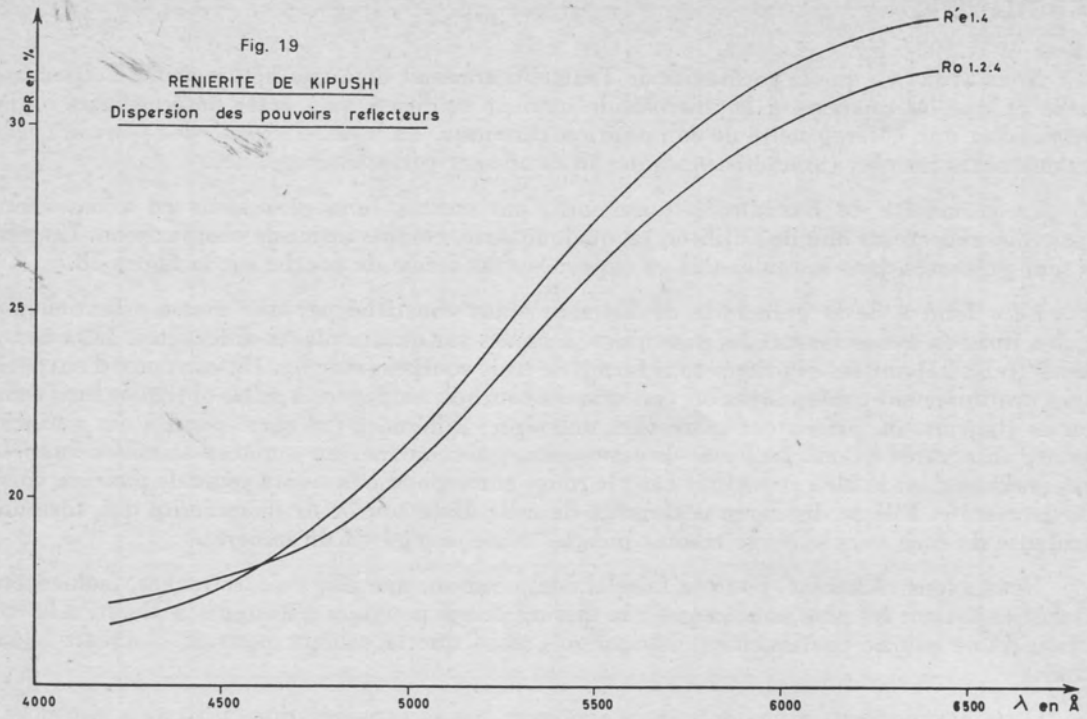


TABLEAU 22.

## Renierite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

		4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	R'e	17,3	16,9	18,0	19,7	21,5	23,8	26,4	28,4	30,2	31,0	31,8	32,5
	Ro	17,6	17,2	18,0	19,2	20,8	22,9	25,1	27,2	29,0	30,2	30,6	31,4
2	Ro	17,3	17,1	18,0	19,4	20,8	22,9	25,1	27,2	29,0	30,6	30,4	30,8
	Ro	17,6	17,5	18,0	19,4	20,7	22,9	25,0	27,1	28,9	30,8	30,8	29,0
3	R'e	17,3	16,6	17,5	19,4	20,8	23,1	25,4	27,6	29,4	30,7	31,2	31,8
	Ro	16,9	16,3	17,0	18,3	19,8	21,2	23,4	25,2	27,0	28,5	28,8	29,6
4	R'e	17,3	16,6	17,8	19,6	21,2	23,6	26,0	28,0	29,8	31,4	32,1	32,2
	Ro	17,6	17,1	17,6	18,9	20,5	22,2	24,6	26,6	28,6	30,1	30,6	30,3
5	R'e	17,4	17,3	18,1	18,8	20,8	23,0	25,5	27,6	29,7	31,2	32,0	32,5
	Ro	18,4	18,3	18,5	18,9	20,7	22,8	25,2	27,3	29,3	30,8	31,4	31,4
6	R'e	17,4	17,3	17,8	18,5	20,4	22,6	25,2	27,3	29,4	31,0	31,7	31,6
	Ro	18,8	18,5	18,3	18,5	20,1	22,0	24,2	26,3	28,4	29,9	31,1	31,4
7	R'e	17,4	17,3	18,1	18,8	20,7	22,9	25,4	27,5	29,7	31,2	32,0	32,5
	Ro	18,4	18,3	18,5	18,9	20,6	22,7	25,2	27,2	29,4	30,9	31,4	31,4
8	R'e	17,6	17,4	18,7	19,0	21,0	23,1	25,4	27,6	29,4	30,9	31,4	31,9
	Ro	17,6	17,7	18,3	18,2	19,7	21,7	23,7	25,6	27,2	28,6	29,4	29,6



4 600 Å et les plus faibles ensuite des plages 1 et 4 (qui possèdent, par ailleurs, la même biréflexion) : on peut donc en déduire que la renierite est uniaxe et que son signe optique est négatif jusqu'à 4 600 Å et positif ensuite.

Nous avons pensé que les valeurs obtenues pour la plage n° 3, inférieures à celles de Ro définies par les trois autres courbes, étaient, si l'on considère que la renierite est quadratique, donc uniaxe, vraisemblablement erratiques. Nous avons essayé de le vérifier en mesurant les pouvoirs réflecteurs de cinq autres plages (dans la longueur d'onde où le photomultiplicateur est le plus sensible, à 5 200 Å). Les résultats obtenus ont confirmé les trois premières valeurs dans quatre cas sur cinq; nous en concluons donc que le fait d'avoir retrouvé un pouvoir réflecteur constant dans sept cas sur neuf permet de conclure que la renierite est uniaxe.

Pouvoir réflecteur de la renierite de Kipushi à 5 200 Å :

R'e	23,8	22,8	23,5	23,6	23,4
Ro	22,8	21,9	22,9	22,8	22,7

Les valeurs plus faibles trouvées pour les deux plages erratiques peuvent s'expliquer par une qualité inférieure de l'état de polissage, mais peuvent également avoir une signification réelle. Nous avons vu que la composition chimique de la renierite pouvait varier avec le gisement où le minéral s'était formé : il n'est pas exclu que cette dernière puisse varier à l'intérieur d'un même gisement, comme nous l'avons constaté pour les stannites jaunes de Vaulry, et qu'à la variation de composition chimique corresponde une variation des propriétés optiques.

Ceci pourrait être corroboré par les résultats que nous avons obtenus auparavant en mesurant les pouvoirs réflecteurs de seize plages différentes et qui ne nous avaient pas permis de mettre en évidence aucun pouvoir réflecteur constant, ce qui nous avait fait craindre que la renierite ne soit pas uniaxe. Les pouvoirs réflecteurs de ces seize plages avaient été mesurés sur des grains d'un concentré de laverie (à l'inverse de ceux dont nous présentons les résultats et qui ont été mesurés sur un échantillon massif) et qui pouvaient avoir une composition variable puisque le concentré représentait un échantillonnage moyen de gisement. Malgré cette possibilité, nous n'aurions pas conclu, quant à l'uniaxialité ou la biaxialité de la renierite si T. LE BIHAN n'avait pas établi que cette dernière cristallisait dans le système quadratique.

Nous avons essayé, en comparant les résultats obtenus sur l'échantillon de Kipushi, sur celui de Tsumeb (auquel peuvent s'appliquer les considérations précédentes, puisque les pouvoirs réflecteurs d'une des trois plages sont « aberrants » par rapport à ceux des deux autres) et sur la seule plage mesurable de M'Passa, de voir si à la variation de composition chimique correspondait une variation des propriétés optiques.

Cet essai a été négatif, les différences existant entre les trois courbes étant trop faibles pour qu'on puisse leur accorder une réelle signification.

Nous présentons sur la figure 21 les courbes d'une plage de renierite de Kipushi (n° 2) et d'une plage de mawsonite (n° 15). La forme des courbes est très voisine et exprime bien la très grande analogie de couleur qui explique que certains auteurs aient pu confondre les deux minéraux et que J.-F. VAES (1948), en particulier, ait considéré que la renierite était « l'ancienne bornite orange ». L'analogie des propriétés optiques des deux minéraux (forme des courbes et inversion du signe optique) confirme que la renierite représente dans la série germanifère un terme équivalent à la mawsonite dans la série stannifère. Les deux minéraux se distinguent, néanmoins, par la différence des longueurs d'onde de part et d'autre desquelles on observe l'inversion du sens de la biréflexion (4 600 Å pour la renierite et 5 800 Å pour la mawsonite).

#### D. GALLITE.

L'aspect de la gallite, à l'examen microscopique, est si proche de celui de la briartite que même un œil exercé peut confondre les deux minéraux. On voit pourtant (tab. 23 et fig. 22) que les



TABLEAU 23.

## Gallite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

	4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	23,6	23,2	23,0	22,7	22,4	22,1	22,0	21,7	21,4	21,2	21,2	21,5
2	23,9	23,2	23,2	22,9	22,7	22,4	21,8	21,4	21,4	21,1	21,1	21,1
3	23,9	23,2	23,2	22,8	22,7	22,2	21,9	21,5	21,4	21,1	21,1	21,1
4	24,2	25,2	25,8	26,2	27,0	27,3	27,6	27,4	27,4	26,5	26,0	26,0
5	24,8	24,7	25,4	25,0	24,6	24,5	24,4	24,0	23,6	23,0	22,6	22,6
6	24,8	25,0	25,5	25,8	24,8	24,6	24,6	24,1	23,8	23,5	23,3	22,4
7	25,2	25,3	26,0	25,4	25,2	25,1	24,8	24,3	23,8	23,5	22,8	22,2
8	30,4	30,8	30,7	31,2	31,5	31,7	31,4	31,0	30,8	30,8	29,6	29,3

1-2-3 : Gallite de Tsumeb.

4 : Briartite de Kipushi.

5-6-7 : Minéral X de Tsumeb.

8 : Tennantite de Tsumeb.

valeurs des pouvoirs réflecteurs et la forme de la courbe en sont suffisamment différents pour qu'on puisse le déterminer par les mesures de pouvoirs réflecteurs. Il en est de même pour deux autres minéraux associés à la gallite : un minéral X indéterminé (que nous n'avons pu rattacher à aucune espèce connue) et la tennantite, bien que ce dernier minéral soit néanmoins reconnaissable pour un œil exercé en raison de son éclat nettement plus vif.

## VI. TRANSFORMATIONS PAR VOIE THERMIQUE

La renierite pouvant être considérée comme une briartite à excès de cuivre, nous avons essayé de voir si, par chauffage, elle se transformait de façon analogue à la stannite jaune et la mawsonite en exsolvant l'excès de cuivre sous forme de bornite ou d'un autre minéral.

Les expériences ont été menées de façon analogue avec, toutefois, une différence importante : comme nous disposons en abondance du terme riche en cuivre, la renierite, et étions, par contre, très pauvre en briartite, c'est sur la renierite que nous avons effectué la plupart des essais. En particulier, nous n'avons pu effectuer d'analyses thermiques différentielle et thermopondérale que sur la renierite.

Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 23.

La courbe d'analyse thermique différentielle ne met pas en évidence de transformations importantes, pas plus d'ailleurs que la courbe d'analyse thermopondérale qui ne présente de variations de masse importante qu'à haute température. Une nouvelle analyse thermique différentielle effectuée en triplant la prise (300 mg) a augmenté l'importance des phénomènes déjà vus, mais n'en a pas révélé de nouveaux.

L'examen des sections polies chauffées de 100 en 100° a par contre permis d'observer des transformations plus nombreuses (mettant sans doute en jeu des énergies assez faibles), mais leur interprétation, malgré l'aide des diagrammes Debye-Scherrer, a été assez difficile ainsi que nous allons l'exposer.

A 400°, la renierite ne s'était pas encore transformée : son aspect sous le microscope n'avait pas changé et le diagramme Debye-Scherrer effectué sur la section polie se montrait identique à celui effectué avant chauffage (voir tabl. 24).

A 500°, par contre, la renierite avait totalement disparu. A sa place, on pouvait observer un mélange de deux minéraux en lamelles parallèles (comme des « lames de parquet ») orientées selon les directions cristallographiques de l'ancienne renierite (voir photo 2, planche I). L'un de ces minéraux, par sa couleur rouge violacé, pouvait être assimilé à la bornite. L'autre minéral, gris clair, était vraiment trop peu caractéristique pour pouvoir être rapporté à un minéral déterminé d'autant plus qu'il était isotrope (éteint entre nicols croisés) comme la bornite.

La dimension des lamelles (quelques microns de largeur au maximum) interdisait tout prélèvement sélectif pour les rayons X, mais on pouvait espérer, en effectuant un diagramme Debye-Scherrer sur la masse, pouvoir déterminer le constituant complémentaire de la bornite.

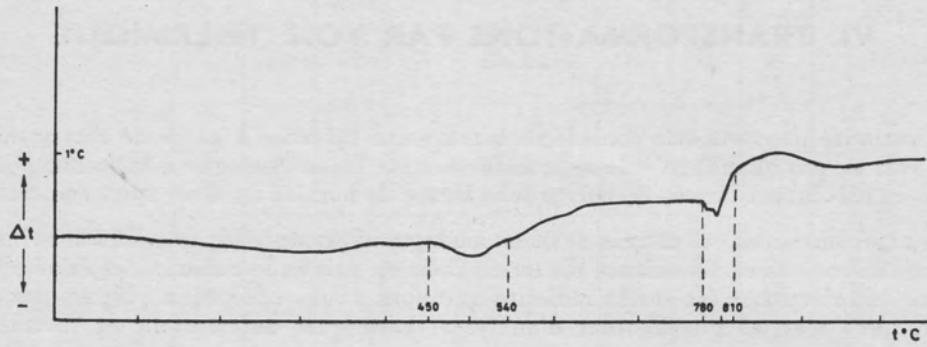
A première vue, les résultats obtenus ont été assez surprenants : le diagramme semblait présenter, en plus des raies de la bornite, celles de la renierite, ce qui était en contradiction avec la disparition totale du minéral que nous avons observée à l'examen microscopique. En réalité, cette contradiction n'était qu'apparente, certaines raies « de la renierite » pouvant tout aussi bien être attribuées à de la briartite dont nous avons vu que la structure était très proche de celle de la renie-



Fig. 23

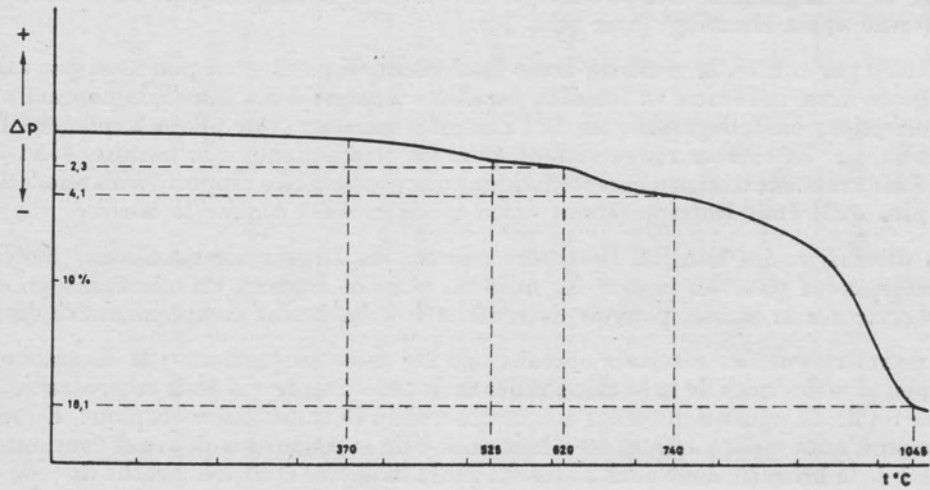
**RENIERITE**

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE  
(sous argon)



**RENIERITE**

ANALYSE THERMOPONDERALE  
(sous argon)



rite (d'autant plus qu'on pouvait constater la disparition des raies d'intensité faible correspondant aux plus grandes distances interréticulaires de la renierite). Nous pensons que cette dernière observation, jointe à celle des propriétés optiques des minéraux néoformés permet de supposer que la renierite s'est transformée en un mélange de bornite et de briartite cubique (?) de la même façon que la stannite jaune et la mawsonite paraissent s'être transformées en un mélange de bornite et d'isostannite (?).

TABLEAU 24.

Renierite chauffée

Diagrammes Debye-Scherrer.

1		2		3		4		5		6	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
1	10,2										
2	7,5										
1	6,2			2	6,2						
2	5,3										
3	4,3										
		1	3,6	2	3,6			1	4,08		
								0,5	3,64		
								0,5	3,48		
1	3,3	1	3,3	2	3,3	4	3,4	4	3,31	2	3,3
10	3,06	10	3,07	10	3,07	10	3,07	6	3,18	10	3,1
						1	2,95	0,5	3,01	1	2,93
2	2,84							2	2,80		
		1	2,74	2	2,73			5	2,74	4	2,72
5	2,65	3	2,66	3	2,66	3	2,66				
						1	2,63	0,5	2,63		
		1	2,51	1	2,50			4	2,50	2	2,50
1	2,25										
						1	2,07	2	2,13	2	2,09
								0,5	2,11		
		5	1,935	4	1,932			10	1,937	9	1,919
9	1,873	9	1,883	9	1,883	9	1,875				
								3	1,652	2	1,639
8	1,598	8	1,607	8	1,605	6	1,609				

- 1 : Renierite chauffée à 400°.
- 2 : Renierite chauffée à 500°.
- 3 : Renierite chauffée à 700°.
- 4 : Briartite.
- 5 : Bornite (Messina) in BERRY et THOMPSON (1962).
- 6 : Renierite chauffée à 900° et 1 000°.

Cette transformation est confirmée par la courbe d'analyse thermique différentielle qui présente un crochet endothermique d'assez faible amplitude, mais net vers 450° - 500°. La courbe d'analyse thermopondérale présente aux mêmes températures une très faible variation de masse (environ 1 %) difficile à interpréter.

A 600°, la section polie présente une structure identique à la précédente, le seul changement notable semble être un élargissement des lamelles des composants, avec une augmentation apparente de la quantité de bornite présente par rapport à la briartite.

Le diagramme Debye-Scherrer effectué s'est révélé identique au précédent, y compris en ce qui concerne l'intensité respective des raies de briartite et de bornite. Ce dernier minéral y semblait minoritaire, alors qu'on observe l'inverse au microscope. Ceci peut s'expliquer par l'aspect subjectif de ces observations : d'une part, la couleur rouge de la bornite impressionne plus l'œil que le gris jaune de la briartite, et peut être à l'origine d'une surestimation visuelle; d'autre part, nous ignorons comment se comportent aux rayons X les mélanges de briartite et de bornite.

Il faut également noter un changement dans l'aspect de la briartite qui semble avoir légèrement changé de teinte (gris jaune) et surtout acquis une nouvelle anisotropie, de la même façon que l'isostannite (?) de néoformation paraissait s'être transformée en stannite anisotrope.

A 700°, la section polie paraissait totalement transformée et ne présentait qu'une masse grisâtre d'aspect homogène, polarisant de rose à vert entre nicols croisés. Un examen à fort grossissement permettait de constater que la masse grise était en réalité « truffée » de minuscules exsolutions de bornite très nombreuses et alignées. Les grains constituant la masse « grise » étaient bordés d'un mélange à aspect de myrmékite de bornite et d'un composant gris brunâtre, mélange dû sans doute à la fusion partielle des grains.

Mise à part la bornite des myrmékites, il était impossible de déterminer les différents constituants. Le diagramme Debye-Scherrer effectué sur le mélange, et qui pouvait en permettre la détermination, s'est montré une fois de plus, presque identique à ceux effectués précédemment. L'absence de transformation nette sur les courbes d'analyses thermiques pourrait indiquer qu'aucune transformation autre qu'une redistribution structurale des composants ne s'est réellement produite, le minéral gris n'étant que de la briartite à anisotropie nouvelle. Le minéral gris brun (en association myrmékitique avec la bornite) était sans doute en quantité trop faible pour apparaître sur le diagramme Debye-Scherrer du mélange.

A 800 °, la section polie se montrait presque identique à la précédente, mise à part une diminution de l'anisotropie d'ensemble. A fort grossissement, les exsolutions de bornite semblaient s'être de nouveau réorganisées, cette fois en structure reticulée très fine; par ailleurs, les joints de grains myrmékittiques avaient presque disparu.

Le diagramme Debye-Scherrer s'est, une nouvelle fois, révélé identique aux précédents, confirmant donc que seule s'était effectuée une redistribution de minéraux préexistants.

Les sections polies effectuées sur des poudres chauffées à 900° et 1 000° permettaient d'observer une transformation complète : la poudre se présentait comme constituée essentiellement de grains rosés, isotropes, pouvant être assimilés à de la bornite, associés à une quantité plus ou moins grande de grains d'un minéral gris bleuté. Un diagramme Debye-Scherrer effectué sur le mélange confirmait que les grains rosés étaient bien constitués de bornite (celle-ci présentant toutefois des distances interréticulaires légèrement plus faibles que celles d'une bornite naturelle). Aucune autre raie n'était visible sur le cliché, mais il faut noter que les raies de la bornite pouvaient dissimuler certaines raies de la briartite qui pouvait être encore présente sous une forme légèrement modifiée (minéral gris bleuté?).

Cette transformation de briartite (?) en bornite peut être sans doute interprétée comme due au départ du germanium (sous forme de  $\text{GeS}_2$  ou  $\text{GeS}$  volatils à cette température) ainsi que l'aspect de la courbe d'analyse thermopondérale — et le dégagement intense de fumées au cours du chauffage des poudres — pouvaient le laisser prévoir.

Il aurait été intéressant de voir si effectivement, la briartite était stable jusqu'à 900° et se transformait en bornite à cette température. Nous avons essayé de le vérifier en chauffant des sections polies de briartite de 600° et 900°, mais l'observation a été rendue très difficile par le fait que la briartite est très rare : elle n'était représentée dans les sections polies utilisées (les plus riches) que par quelques plages « noyées » dans de la renierite en même temps que quelques autres minéraux (tennantite, etc...). Il était donc très délicat après les transformations de repérer ce qui avait pu être briartite ou tennantite, etc...

Après chauffage à 600°, on reconnaissait très bien l'ancienne renierite qui avait exsoluté le cuivre en excédent sous forme de bornite. Les autres minéraux — donc la briartite — étaient inchangés.

Après chauffage à 700° la section dut être repolie en raison de nombreux trous qui rendaient l'observation impossible, et qui correspondaient vraisemblablement à la dissociation de la tennantite (ce dernier minéral se dissocie, comme nous le verrons, au chapitre suivant, entre 600° et 700°). Mais on pouvait observer dans la renierite des plages grises qui paraissaient montrer que la briartite s'était conservée.

Après chauffage à 800°, l'aspect global de la section polie était analogue à celui de la renierite pure chauffée à la même température : même masse grise piquetée d'exsolutions très fines; quelques plages gris clair sans exsolutions apparaissaient encore nettement (plus claires que le fond), mais bordées, aux joints, de grains de bornite, ce qui signifiait vraisemblablement que la briartite commençait à se dissocier à cette température.

Après chauffage à 900°, il n'était plus possible de repérer les anciennes plages de briartite dans le résidu (de volume très réduit) de renierite décomposée.

Il n'a évidemment pas été possible de confirmer ces dernières observations par des diagrammes Debye-Scherrer : les plages de briartite étaient trop petites et de toute façon, l'analogie de sa structure avec celle de la renierite rendait toute discrimination impossible sur un mélange. Nous pensons, néanmoins, que les essais ont permis d'établir que la briartite était stable au moins jusqu'à 600°, c'est-à-dire qu'elle était plus stable que la renierite.

Nous avons effectué un essai complémentaire en chauffant des plages de briartite se présentant en « grilles » dans la chalcopryrite, à 500°. Il semble bien que ces « grilles » soient en équilibre très instable puisqu'après chauffage, elles avaient complètement disparu, laissant la place à un fond de chalcopryrite, selon les clivages de laquelle s'orientaient des lamelles de bornite (ou de germanite). La structure de la section polie était très analogue à celle décrite par J.-F. VAES (1948) après chauffage de renierite en « flammes » dans la chalcopryrite. Mais alors que VAES n'avait reconnu que la bornite, nous avons observé en plus de ce minéral, des lamelles très fines, et très fortement anisotropes (malheureusement indéterminables à cause de leur dimension) d'une troisième phase. Celle-ci est peut-être le porteur du germanium dont J.-F. VAES n'explique pas la disparition et dont le départ ne se produit, ainsi que nous l'avons vu, qu'à beaucoup plus haute température.

#### ANALYSES THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE ET THERMOPONDÉRALE, DANS L'AIR, DE LA RENIERITE.

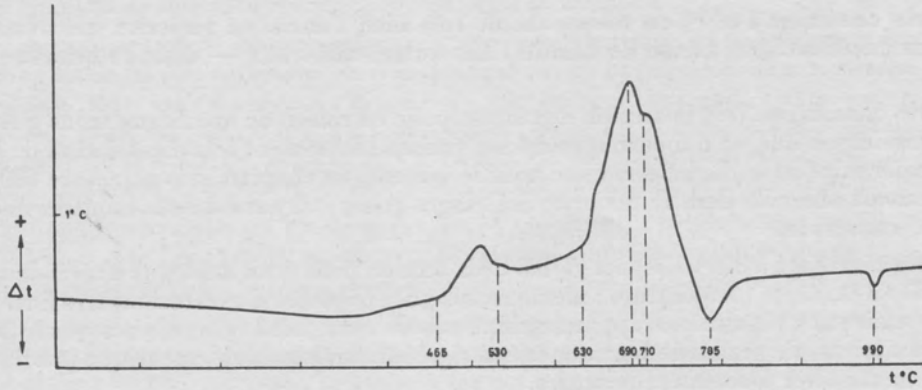
Nous avons effectué, afin de connaître l'allure des courbes, l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale, dans l'air, de la renierite (fig. 24). Nous n'avons pas interprété les transformations observées, mais avons observé de nouveau sur la courbe d'analyse thermique différentielle la présence d'un pic endothermique important vers 800°, pic dont C. MAUREL (1964) a montré qu'il était dû à la dissociation du  $\text{Cu SO}_4$  formé par oxydation et auquel correspond une importante perte de poids à la même température. Ce pic est suivi d'un autre pic endothermique, de moindre importance, vers 1 000°, observable, comme le précédent, sur les courbes de tous les sulfures de cuivre (C. LÉVY, 1958).



Fig. 24

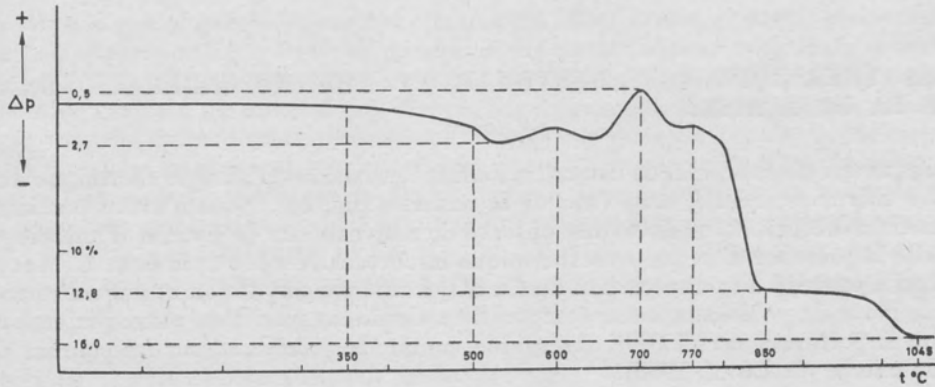
**RENIERITE**

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE  
(dans l'air)



**RENIERITE**

ANALYSE THERMOPONDERALE  
(dans l'air)



CHAPITRE IV

**ÉNARGITE, STIBIOÉNARGITE, LUZONITE,  
STIBIOLUZONITE, FAMATINITE**



## ÉNARGITE, STIBIOÉNARGITE, LUZONITE, STIBIOLUZONITE, FAMATINITE

### I. HISTORIQUE

Ces minéraux sont classés par H. STRUNZ (1957) en deux groupes :

- a) L'énargite,  $\text{Cu}_3 \text{As S}_4$ , orthorhombique;  
La stibioénargite,  $\text{Cu}_3 \text{Sb S}_4$ , orthorhombique;  
Les deux minéraux étant isotopes;
- b) La luzonite,  $\text{Cu}_3 \text{As S}_4$ , quadratique;  
La stibiolumonite,  $\text{Cu}_3 \text{Sb S}_4$ , quadratique;  
Les deux minéraux étant isotopes.

« Famatinite » est pour H. STRUNZ l'ancien nom de la stibiolumonite, bien que plusieurs auteurs, dont P. RAMDOHR (1960), utilisent ce terme pour décrire la stibioénargite.

R.-V. GAINES (1957), effectuant par « voie hydrothermale » (sans plus de détails) la synthèse de « très nombreux composés », reprenant et complétant les données cristallographiques établies par SAWADA (1943) et R. HOCART et R. WEIL (1947), démontrait qu'il existe une série continue de formule  $\text{Cu}_3 \text{As S}_4 - \text{Cu}_3 \text{Sb S}_4$ , quadratique, à structure type blende, dont il donnait les paramètres pour les termes extrêmes. Il démontrait en même temps que cette série existe dans la nature en fournissant l'analyse de deux minéraux dont l'un avait pour formule  $\text{Cu}_3 \text{As S}_4$  (avec 1,48 % de Sb) et l'autre  $\text{Cu}_3 \text{Sb S}_4$  (avec 3,31 % d'As), la continuité de la série étant mise en évidence par l'existence d'un terme de composition intermédiaire.

Du point de vue de la nomenclature, il employait les termes de luzonite pour le minéral riche en arsenic et famatinite pour le minéral riche en antimoine, contrairement à P. RAMDOHR (1960), et à H. STRUNZ (1957) dont la formulation « stibiolumonite » (que nous emploierons dans la suite de l'exposé) enlève toute équivoque pour la définition du minéral.

Si le problème était résolu pour la série quadratique, il ne l'était pas pour la série orthorhombique (continue ou non) énargite - stibioénargite [« famatinite » de H. SCHNEIDERHOHN et P. RAMDOHR (1931)]. Les analyses publiées jusqu'à présent montrent, en effet, que la teneur maximale en antimoine trouvée pour l'énargite n'est que de 6 %, et il semble que H. STRUNZ (1957) qui ne cite aucune référence bibliographique au sujet de la stibioénargite, ait simplement créé ce terme pour assainir la littérature minéralogique au cas où ce minéral existerait.

Les seuls faits permettant de penser que ce minéral peut exister sont uniquement dus à des examens microscopiques. P. RAMDOHR (1960) lui consacre quelques lignes dans son chapitre « énargite » :



« Ce minéral aurait été observé dans les minerais de Recsk (Hongrie) et du Japon... Il serait de toute façon beaucoup plus rare que l'énargite. Ses propriétés optiques sont très voisines de celles de l'énargite dans laquelle il est inclus, le seul critère de discrimination étant sa couleur peut-être un peu plus violet brun ».

Les travaux de synthèse effectués sur les systèmes Cu-Sb-S et Cu-As-Sb-S n'apportent aucune confirmation quant à l'existence de la stibioénargite. Si A.-M. GAUDIN et G. DICKE (1939) reprenant les travaux de N. PARRAVANO et P. DE CÉSARIS (1912) disent avoir obtenu dans leurs produits de synthèse de la « famatinité » (au sens stibioénargite), c'est uniquement à cause de la couleur rosée et de l'absence de macles observables à l'examen microscopique.

En l'absence de toute confirmation cristallographique et chimique, l'existence d'une série As-Sb à structure d'énargite apparaît donc comme purement hypothétique.

## II. DESCRIPTION DES MINÉRAUX

Si l'énargite est pour H. SCHNEIDERHOHN et P. RAMDOHR (1931) et P. RAMDOHR (1960) « brun rose clair modéré », pour A.-M. GAUDIN et G. DICKE (1939) « gris acier », nous la voyons « gris rose », très légèrement pléochroïque. Entre nicols croisés, l'énargite polarise dans des tons verts et lie de vin [« rouge foncé » pour ORCEL (1928)] qui semblent caractéristiques.

Tous les échantillons que nous avons examinés présentaient le même aspect : nous n'y avons pas observé de nuance violacée qui aurait pu laisser supposer qu'il s'agissait de stibioénargite.

Les différents auteurs sont d'accord pour considérer que la luzonite se distingue aisément de l'énargite, surtout si elle lui est associée. Sa couleur « gris d'acier rougeâtre » pour J. ORCEL (1928), « orangé clair » pour P. RAMDOHR (1960) et « rose orangé » pour nous, est nettement marquée. Elle est fortement pléochroïque, mais c'est surtout entre nicols croisés qu'on la repère immédiatement par la présence de ses macles polysynthétiques fines et nombreuses, mises en évidence par les couleurs brune et verte que prennent les groupes d'individus selon leur orientation.

Ces macles sont si faciles à voir qu'elles servent de critère de détermination et ont été, pour cette raison, à l'origine de la découverte de la stibioénargite hypothétique : chaque fois qu'on a vu dans un minerai de cuivre et d'antimoine un minéral rose, anisotrope, sans macles, on l'a assimilé à une variété d'énargite puisqu'il ne pouvait être rapporté à la luzonite (toujours maclée).

Il s'agissait vraisemblablement dans ce dernier cas de stibiolumonite : ce minéral, sur la section polie tirée d'un échantillon de Famatina, gisement original de la famatinité, apparaît nettement rose vif, sans la nuance orangée de la luzonite. Il est maclé fréquemment, mais avec des macles beaucoup plus larges que celles de la luzonite, et discontinues, si bien que des individus isolés s'observent facilement. Les couleurs de polarisation, entre nicols croisés, sont plus vives que celles de la luzonite et passent d'un vert vif à un orange très lumineux.

En dehors de cette stibiolumonite, tous les autres minéraux de cette série que nous avons examinés présentaient les propriétés de la luzonite, mis à part peut-être un échantillon provenant de Rioja, dont la teinte paraissait légèrement rosée.

## III. COMPOSITION CHIMIQUE

### A. ÉNARGITE.

Tous les échantillons dont nous disposons ont été analysés à la microsonde électronique, au minimum pour en connaître le rapport As/Sb. Cinq d'entre eux, provenant de trois gisements diffé-

rents ont fait l'objet d'une analyse complète. La première analyse a été effectuée sur un échantillon provenant du gisement de Bor, très anciennement connu, qui devait nous servir de type. Les deux suivantes ont été effectuées sur deux échantillons d'Huaron provenant du même bloc de minerai, afin d'avoir une idée de la dispersion des résultats. Les deux dernières ont été effectuées sur un échantillon de Morning Star (Californie), car on pouvait y observer, à l'examen microscopique, deux venues différentes d'énargite. L'une était représentée par des plages d'aspect banal, associées à la luzonite (qui constituait l'essentiel du minerai), l'autre par des veinules gris rose « sale » recoupant ce dernier minéral. A l'immersion (eau x 20), la nuance « sale » s'expliquait par la présence d'inclusions d'un minéral gris (tennantite ou tétraédrite, vraisemblablement) dans une énargite apparemment plus pléochroïque que l'autre. Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau 25.

TABLEAU 25.

**Enargite**

*Composition chimique centésimale.*

	1	2	3	4	5	6
Cu .....	49,8	50,1	49,2	46,5	47,8	49,00
As.....	18,8	17,1	16,7	16,5	15,0	15,88
Sb.....	1,0	1,0	2,2	3,4	4,9	1,54
S.....	32,3	30,6	32,1	33,6	32,8	33,23
TOTAL.....	101,9	98,8	100,2	101,5	100,5	99,65

- 1 : Bor (Yougoslavie).
- 2 : Huaron (Pérou).
- 3 : Huaron (Pérou).
- 4 : Morning Star (Californie).
- 5 : Morning Star (Californie), avec tennantite.
- 6 : Bor (Yougoslavie), analyse citée dans le Dana's.

TABLEAU 26.

**Enargite**

*Teneurs approchées As - Sb.*

	6	7	8	9	10	11
As.....	18,3	18,2	15,4	17,5	17,9	15,3
Sb.....	0,9	0,0	0,0	2,0	0,0	3,9

- 6 : Parad (Hongrie).
- 7 : Butte (Montana, E. U.).
- 8 : Chizeuil (France).
- 9 : Rioja (Argentine).
- 10 : Coquimbo (Chili).
- 11 : Mexique.

On voit d'abord que ces cinq échantillons possèdent une composition chimique tout à fait classique pour l'énargite, la teneur maximale en antimoine étant de 4,9 %. Les deux échantillons d'Huaron possèdent des compositions très voisines, la faible différence de 1,2 % pour Sb pouvant être due à la fois aux erreurs analytiques et à une faible variation de la composition du minéral dans le gisement. On peut considérer que la composition des deux types de Morning Star est la même, d'autant plus que des inclusions de cuivre gris étaient certainement présentes dans la plage analysée.

En raison de l'uniformité de ces résultats, nous avons pensé qu'il était inutile d'effectuer l'analyse complète des autres échantillons, la réservant pour le seul cas où le rapport Sb/As apparaîtrait plus fort. Les « comptages » faits à la microsonde sur l'arsenic et l'antimoine n'ont permis, en réalité, d'obtenir qu'un semi-dosage, l'analyse de tous les autres éléments étant nécessaire pour effectuer les corrections sur les valeurs expérimentales trouvées. Mais ce semi-dosage (après correction forfaitaire appliquée en nous basant sur les dosages complets déjà effectués) était suffisant pour connaître à 10 % (relatif) près, les teneurs en arsenic et antimoine.

Les résultats, présentés dans le tableau 26, montrent qu'aucun échantillon d'énargite n'a présenté de teneur en antimoine supérieure à celles connues jusqu'à présent.

Nous avons attaché une attention particulière à l'échantillon provenant du gisement de Parad, cette localité faisant partie du district de Reczk où K. STROKAY (1944) avec H. SCHNEIDERHOHN et P. RAMDOHR (1931) pensait qu'il existait une stibioénargite. Les résultats analytiques n'ont en rien confirmé leur hypothèse : l'énargite de Parad est une énargite banale (0,9 % de Sb).

On ne peut évidemment conclure définitivement que, puisqu'on n'a pas trouvé de stibio-énargite dans les onze gisements examinés, celle-ci n'existe pas. Nous pensons néanmoins que puisque aucun argument ne permet d'affirmer qu'elle existe, la stibioénargite ne doit être considérée que comme un terme hypothétique et non comme une espèce minérale dont l'existence aurait été démontrée.

## B. LUZONITE - STIBIOLUZONITE.

Les résultats des analyses effectuées sur cinq minéraux de cette série sont présentés dans le tableau 27.

La luzonite de Mankayan (gisement type qui a servi à H. IMAI, 1949, pour son étude cristallographique) a confirmé être bien le pôle à arsenic de la série.

Il en a été de même, curieusement, pour un échantillon provenant du gisement de Famatina, où avait été découverte la première famatinitite (stibiolumonite), alors qu'un autre échantillon provenant du même gisement confirmait bien, lui, être le pôle à antimoine de la série.

L'échantillon de Rioja est un terme intermédiaire entre la luzonite et la stibiolumonite. Il est intéressant de noter, à ce sujet, que dans un même gisement (Rioja n'est, en réalité, qu'un autre nom du gisement de Famatina), trois termes d'une même série présentent des compositions différentes. Ceci signifie, ou bien que la composition des solutions génératrices a varié durant la cristallisation, ou bien que des venues différentes se sont superposées dans le gisement. Ces différences ne se retrouvent pas dans la composition chimique de l'énargite qui, ou bien est absente des échantillons à stibiolumonite, ou bien possède une teneur nulle (ou presque) en antimoine.

Le contraste entre la composition chimique de l'énargite et celle de la stibiolumonite de Rioja apparaît nettement sur les « balayages » effectués à la microsonde pour l'arsenic et l'antimoine (planche IV). En comparaison avec la microphotographie optique, on voit nettement, pour le balayage calé sur l'arsenic, que les plages d'énargite sont blanches, donc plus riches que celles de stibiolumonite qui sont grises. Le contraste est encore plus net pour le balayage calé sur l'antimoine : les plages d'énargite y apparaissent en noir (donc à teneur nulle ou très faible), à côté du grisé des plages de stibiolumonite.

Mais on peut observer également qu'il existe une certaine granulation dans le grisé de la stibioluzonite, granulation qui indique une variation de composition probablement due à une variation dans la composition des solutions génératrices (remplacement?). Cette variation paraît d'ailleurs confirmée par l'association de cinq variétés de cuivre gris à teneur en arsenic et antimoine différente y compris les termes extrêmes de la série, et d'une plage de stibioluzonite apparemment exempte d'arsenic.

L'examen de ces balayages permet, finalement, d'aboutir à deux conclusions d'ordre différent :

- du point de vue minéralogique, il semble établi que l'énargite est insensible aux variations de composition qui affectent les autres minéraux et que sa composition chimique ne peut donc varier qu'entre des limites très étroites;
- du point de vue métallogénique, la méthode du balayage semble particulièrement intéressante pour repérer des variations dans la composition chimique des constituants d'un minerai et donc d'apporter des indications sur l'évolution des conditions chimiques existant pendant la formation des gisements métallifères.

TABLEAU 27.

**Luzonite - Stibioluzonite**

*Composition chimique centésimale.*

	1	2	3	4	5	6	7
Cu.....	48,32	48,4	48,6	47,5	45,3	44,0	42,98
As.....	17,35	17,4	17,0	14,8	12,9	3,6	3,31
Sb.....	1,48	1,0	1,3	6,0	7,7	22,1	24,36
S.....	32,8	32,2	34,9	34,0	34,5	30,8	28,57
TOTAL.....	100,00	99,0	101,8	102,3	100,4	100,5	99,88

1 : Mankayan (Philippines) in GAINES (1957).

2 : Mankayan (Philippines).

3 : Famatina B (Argentine).

4 : Morning Star (Californie).

5 : Rioja (Argentine).

6 : Famatina A (Argentine).

7 : Famatina (Argentine) in GAINES (1957).

#### IV. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Celles-ci sont bien connues depuis que PAULING et WEINBAUM (1934) ont établi la structure de l'énargite et SAWADA (1943) celle de la luzonite.

Nous présentons, dans le tableau 28 les résultats des diagrammes Debye-Scherrer obtenus pour trois échantillons d'énargite (Bor, Huaron et Mankayan), auxquels nous avons ajouté ceux publiés par L.-G. BERRY et R.-M. THOMPSON (1962).



TABLEAU 28.

## Enargite

## Diagramme Debye-Scherrer.

1			2		3		4	
hkl	I	d	I	d	I	d	I	d
100	0,5	6,46	1	6,5				
110	0,5	4,87	1	4,8	3	4,8	0,5	4,8
200	10	3,22	10	3,2	9	3,2	10	3,2
002	4	3,08	8	3,08	8	3,08	9	3,08
210	0,5	2,97						
121	8	2,87	10	2,85	10	2,85	10	2,85
122	3	2,22	8	2,21	7	2,23	5	2,22
310	0,5	2,06	1	2,05	9	2,05		
222	0,5	1,910						
040	9	1,859	10	1,853	8	1,858	6	1,854
123	6	1,731	10	1,726	9	1,732	6	1,730
240	4	1,608	4	1,604	7	1,591	4	1,598
042	5	1,590	9	1,587		« large »		1,588
241	4	1,556	4	1,553	5	1,558	2	1,552
242	1	1,425	2	1,423	5	1,425	1	1,422
250	0,5	1,349						
243	4	1,266	6	1,264	7	1,265	4	1,265
	4	1,221	2	1,212	5	1,216	2	1,217
	4	1,197	4	1,190	5	1,191	1	1,190
	1	1,155	6	1,149	7	1,151	2	1,158
	1	1,134	3	1,128	3	1,131	1	1,129
	5	1,075	4	1,070	3	1,071	3	1,070
	5	1,049	8	1,044	7	1,046	5	1,044
	0,5	1,030	2	1,026				
	3	1,015	4	1,010			1	1,010
	1	0,980	5	0,976			2	0,976
	4	0,932	4	0,926				
	0,5	0,900						

1 : Ouray (Colorado) in BERRY et THOMPSON (1962).

2 : Bor (Yougoslavie).

3 : Huaron (Pérou).

4 : Mankayan (Philippines).

TABLEAU 29.  
Luzonite et stibioluzonite  
Diagrammes Debye-Scherrer.

1			2		3		4		5		
hkl	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	hkl
002	1	5,19	1	5,2	1	5,3	1	5,3	2	5,261	002
101	3	4,73	2	4,7	3	4,7	1	4,8	3	4,731	101
			1	3,3			1	3,8	1	3,752	110
			2	3,2			1	3,3			
112	10	3,046	10	3,04	10	3,05	10	3,09	10	3,071	112
103	4	2,928	1	2,84			1	2,98	2	2,952	103
200	4	2,649	4	2,64	2	2,64	2	2,68	5	2,664	200
204	3	2,605									
			1	2,43					2	2,390	202
			1	2,27					3	2,336	211
			1	2,18					2	2,181	114
213	1	1,914	3	2,05					4	1,985	213
220	9	1,855	8	1,863	9	1,866	5	1,895	8	1,895	220
			1	1,795					2	1,787	006
									2	1,763	301
			1	1,693					1	1,693	310
312	7	1,592	5	1,593	5	1,594	4	1,615	7	1,614	312
116	6	1,578	2	1,582					2	1,597	303
224	2	1,520	1	1,527	1	1,527	1	1,544	3	1,547	224
									1	1,485	206
321	2	1,448							2	1,469	321
									2	1,434	314
									2	1,373	323
400	5	1,321	1	1,324	1	1,320	1	1,340	5	1,342	400
008	4	1,302	1	1,303					1	1,304	402
									2	1,294	411
									1	1,266	330
332	4	1,212	5	1,209	4	1,212	1	1,229	6	1,232	332
316	6	1,204							1	1,225	413
420	2	1,179							4	1,200	420
									1	1,174	422
									1	1,164	307
									1	1,145	334
									1	1,104	415
424	6	1,078	2	1,075	2	1,079	2	1,093	6	1,099	424
228	5	1,071							1	1,072	431
									1	1,055	510
512	4	1,018	2	1,017	1	1,017	1	1,030	5	1,037	512

- 1 : Luzonite de synthèse in GAINES (1957).  
2 : Luzonite de Mankayan (Philippines).  
3 : Luzonite de Morning Star (Californie).  
4 : Stibioluzonite de Famatina (Argentine).  
5 : Stibioluzonite de synthèse in GAINES (1957).

Nous présentons dans le tableau 29 les valeurs obtenues pour la luzonite de Mankayan, la luzonite antimonifère de Morning Star, la stibioluzonite de Famatina auxquelles nous avons ajouté, pour comparaison, les valeurs publiées par R.-V. GAINES (1957), pour une luzonite et une stibioluzonite synthétiques.

Aux erreurs expérimentales près, nous avons retrouvé les valeurs obtenues par ce dernier auteur, confirmant ainsi que les paramètres augmentaient avec la teneur en antimoine; par contre, nous n'avons pas constaté, ainsi qu'il l'a observé, de différence dans l'intensité des raies entre les termes extrêmes, ni la présence de raies supplémentaires (d'intensité faible) dans son diagramme de stibioluzonite. Il est possible que ces différences s'expliquent par le fait qu'il a opéré sur des produits de synthèse « qui l'ont amené à rejeter parfois les raies représentant des impuretés ».

## V. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

### A. ÉNARGITE.

Nous avons établi les courbes de pouvoir réflecteur de l'énergite à partir de trois échantillons (Bor, Huaron, Parad), mais celles-ci n'ont qu'une valeur statistique, les plages microscopiques observées sur des plans de coupe quelconques du minerai ayant une orientation quelconque. Comme l'énergite est orthorhombique, donc biaxe, on ne peut en mesurer les pouvoirs réflecteurs principaux que sur des plans de coupe orientés à partir de monocristaux, ainsi que l'a fait J. ORCEL (1935).

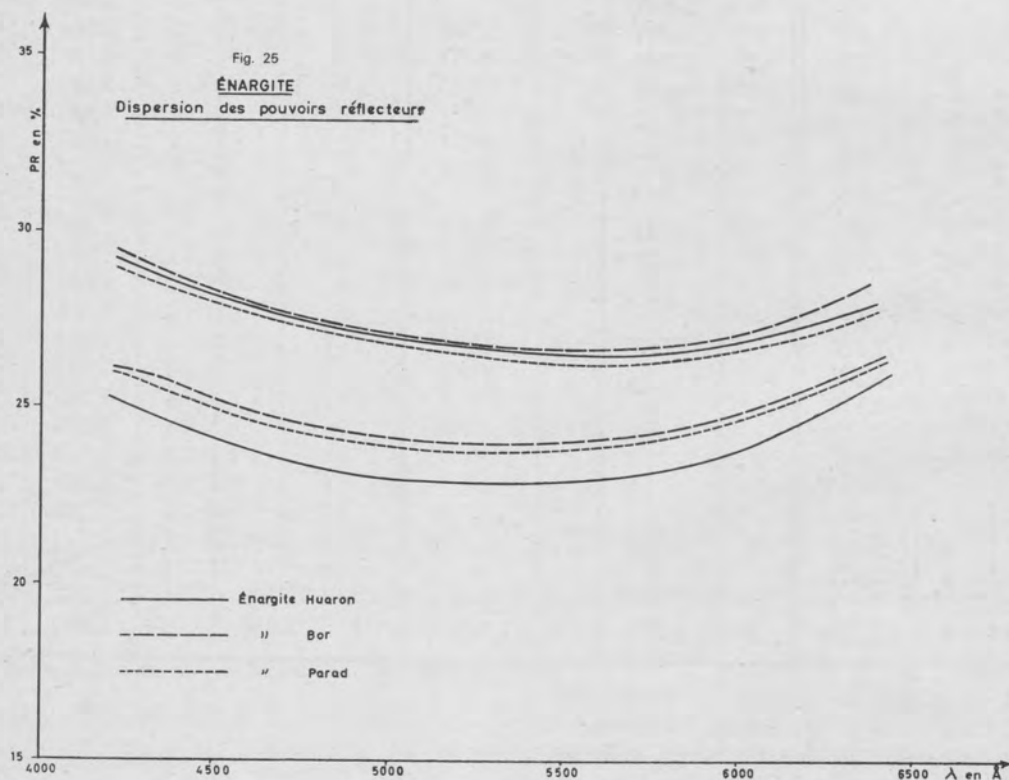


TABLEAU 30.

## Enargite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

		4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	R'	29,3	28,6	28,2	27,5	27,2	26,7	26,5	26,5	26,7	26,7	27,5	28,2
	R''	26,7	26,4	26,3	25,8	25,4	25,2	25,0	25,2	25,5	25,7	26,0	27,0
2	R'	28,0	27,5	27,0	26,5	26,0	25,8	25,6	25,5	25,6	26,2	27,0	28,0
	R''	25,2	24,6	23,8	23,3	23,0	23,0	23,0	23,0	23,4	23,8	24,8	26,0
3	R'	28,4	28,1	27,4	26,8	26,7	26,2	26,2	26,0	26,3	26,5	27,4	28,3
	R''	26,7	26,2	25,6	25,0	24,6	24,2	24,3	24,2	24,6	25,0	25,8	26,5
4	R'	29,4	28,7	28,0	27,3	26,8	26,6	26,4	26,4	26,6	27,1	27,3	28,0
	R''	26,2	25,9	25,7	25,4	25,0	24,8	24,6	24,6	25,0	25,5	26,0	26,5
5	R'	29,0	28,4	28,1	27,4	27,1	26,7	26,7	26,4	26,5	27,1	27,9	28,8
	R''	26,2	25,7	24,7	24,4	24,1	24,2	24,0	24,2	24,5	24,7	25,7	27,2
6	R'	28,9	28,6	27,9	27,3	27,2	26,7	26,7	26,5	26,8	27,0	27,9	29,2
	R''	27,2	26,7	26,1	25,5	24,9	24,7	24,5	24,4	24,9	25,1	26,4	27,0
7	R'	29,1	28,8	28,5	27,4	27,5	26,9	26,9	26,4	26,9	26,6	27,3	28,0
	R''	26,7	26,3	26,3	26,0	25,6	25,3	25,2	25,4	25,4	25,9	26,2	27,4
8	R'	29,2	28,3	28,1	27,4	27,2	26,7	26,5	26,4	26,5	27,3	27,7	28,5
	R''	26,4	25,9	24,7	24,4	24,1	24,2	23,8	24,1	24,4	24,7	25,7	27,2
9	R'	29,2	28,6	28,5	27,4	27,5	26,8	26,7	26,2	26,8	26,4	27,1	28,0
	R''	26,5	26,2	26,2	25,1	25,5	25,2	25,1	25,3	25,0	25,7	26,1	27,7

1-2-3 : Huaron.

4-5-6 : Bor.

7-8-9 : Parad.



Les résultats des mesures effectuées sur trois plages pour chacun des échantillons sont présentés dans le tableau 30, et exprimés par les courbes de la figure 25. Nous y avons porté seulement, pour simplifier, le pouvoir réflecteur maximal et minimal de chacun des échantillons.

Les valeurs que nous avons obtenues se rapprochent de celles trouvées par J. ORCEL (1935) à 4 600 Å ( $R_g = 31,0$ ;  $R_m = 27,7$ ;  $R_p = 26,6$ ). Certaines d'entre elles sont légèrement plus basses que celle qu'il a donné pour  $R_p$  : la légère différence observée peut être due à l'état de surface des échantillons ou à l'emploi d'appareillages de mesure différant par le récepteur utilisé (photomultiplicateur au lieu de cellule photoélectrique).

On peut noter que les courbes obtenues pour l'énargite de Parad ne se distinguent en rien des courbes obtenues pour les deux autres échantillons. Elles présentent la même forme correspondant à la même couleur gris rose observable à l'œil.

Ne disposant pas, notamment, de sections orientées, nous n'avons pu observer l'inversion du sens de dispersion de l'anisotropie signalée par L. CAPDECOMME (1942) pour l'énargite.

## B. LUZONITE.

Pour la luzonite, il semblait plus facile de mesurer les pouvoirs réflecteurs absolus. Le minéral étant quadratique, donc uniaxe, on pouvait, en effectuant les mesures sur plusieurs plages d'un même échantillon, en connaître au moins les pouvoirs réflecteurs constants ( $R_o$ ) et déterminer le signe optique.

En réalité, il a été extrêmement difficile, en raison de la présence des macles très fines de la luzonite, de trouver à l'observation microscopique des plages monocristallines. Chaque fois qu'un domaine homogène semblait être de dimension suffisante pour qu'on puisse en mesurer les pouvoirs réflecteurs, un examen attentif permettait d'y observer des moirés qui, en lumière polarisée, ne s'éteignaient pas simultanément et montraient ainsi qu'ils étaient produits par un ensemble de plages d'orientation différente.

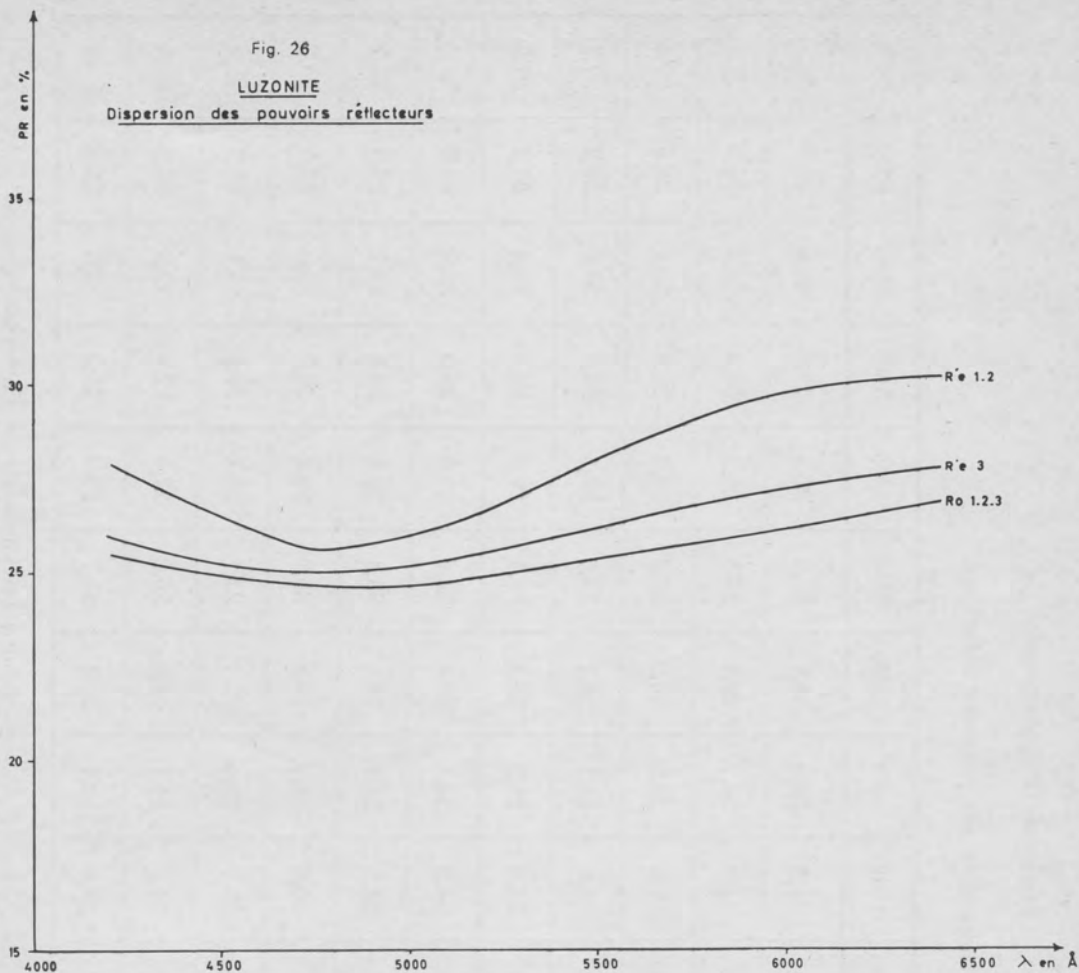
Après de nombreuses recherches, nous avons pu finalement repérer trois plages d'aspect homogène dont l'une était très peu anisotrope. Une quinzaine d'autres étaient « presque » homogènes, mais la dispersion des résultats que nous avons eu dans la mesure de leurs pouvoirs réflecteurs nous a contraints à ne pas en tenir compte.

Les résultats des mesures effectuées sur ces trois plages sont présentés dans le tableau 31 et exprimés sous forme de courbes sur la figure 26.

La courbe du bas représente les pouvoirs réflecteurs minimaux communs des trois plages. En réalité, si ceux de deux d'entre elles sont presque identiques, ceux de la plage très peu anisotrope pourraient être exprimés par une courbe légèrement différente dont la forme serait un peu plus plate. Nous avons cru pouvoir, compte tenu de la présence possible de moirés submicroscopiques, les exprimer par la même courbe, l'écart avec les pouvoirs réflecteurs maximaux étant de toute façon beaucoup plus élevé.

On peut donc en conclure que la luzonite est uniaxe (comme on pouvait s'y attendre puisqu'elle est quadratique) et que son signe optique est positif ( $R_o < R_e$ ).

Les courbes du haut représentent les valeurs de  $R'_e$  obtenues sur les deux plages anisotropes dont les biréfractances étaient si proches que nous avons cru pouvoir les considérer comme identiques. Nous devons néanmoins signaler que les valeurs expérimentales amèneraient à construire à la place de la courbe commune ( $R'_e$  1-2) deux courbes qui se croiseraient aux environs de 5 300 Å; mais nous avons pensé, compte tenu du fait que les différences de biréfractance étaient du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale, ne pas pouvoir considérer comme établi ce cas possible d'inversion du sens de la biréfractance.



### C. STIBIOLUZONITE.

Il était plus facile de trouver des plages homogènes sur la stibioluzonite dont les domaines homogènes, nous l'avons vu, sont beaucoup plus larges.

Pour cette raison, sans doute, les résultats que nous avons obtenus dans la mesure de trois plages (tableau 31 et courbes de la figure 27) sont plus satisfaisants que ceux obtenus pour la luzonite. Une des trois plages était isotrope et son isotropie était si parfaite qu'il était impossible d'enregistrer la moindre variation de l'appareil de mesure au cours de la rotation de la platine. Les pouvoirs réflecteurs minimaux des deux plages anisotropes sont, cette fois-ci, franchement confondus avec les pouvoirs réflecteurs de la plage isotrope, ce qui montre que le signe optique de ce minéral uniaxe est positif, comme celui de la luzonite.

Il est curieux de noter à quel point les courbes correspondant aux pouvoirs réflecteurs minimaux de la luzonite, de la stibioluzonite, et celle correspondant aux pouvoirs réflecteurs moyens de l'énargite sont analogues, alors qu'on distingue pourtant si facilement ces trois minéraux au microscope. En réalité, quand la luzonite et la stibioluzonite sont orientées selon Ro, elles présen-

TABLEAU 31.

## Luzonite et stibioluzonite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

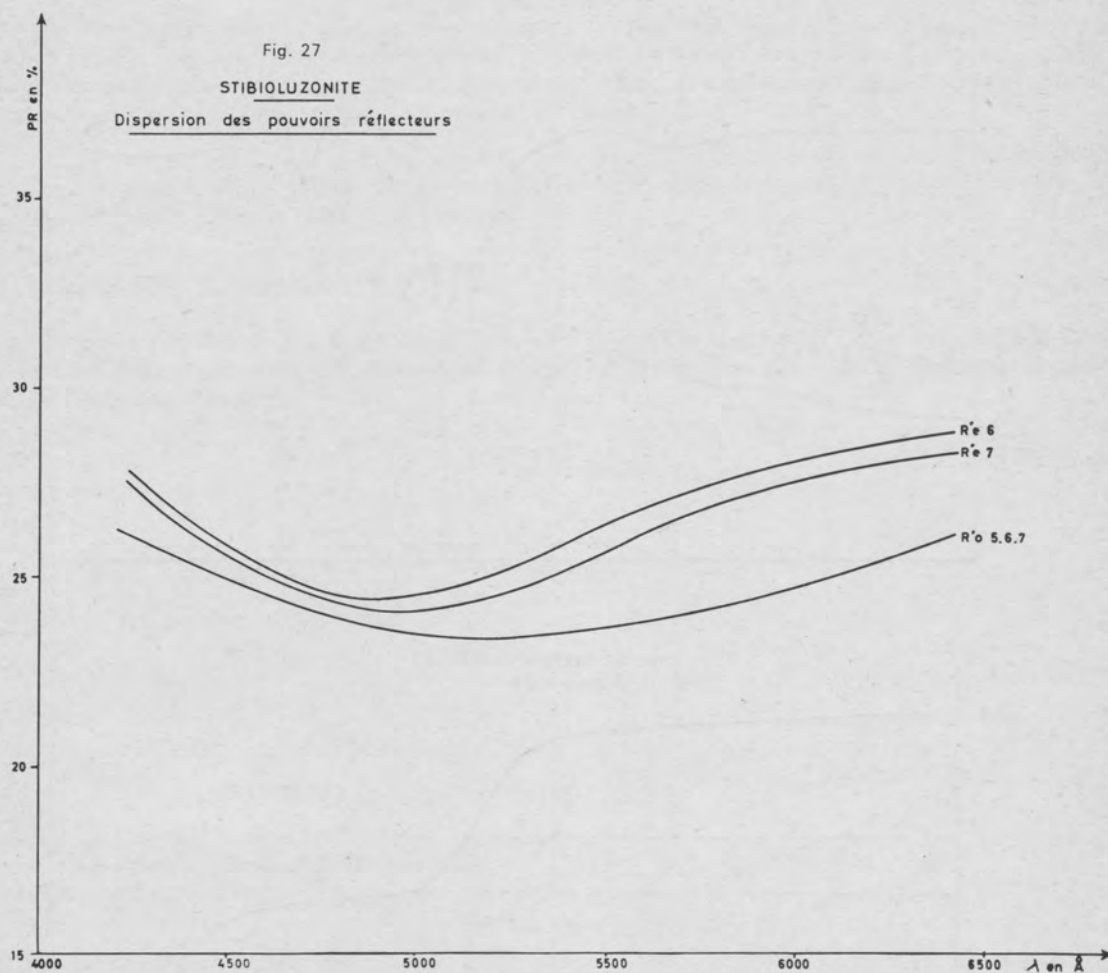
		4200	4400	4600	4800	5000	5200	5400	5600	5800	6000	6200	6400
1	R'e	27,6	26,8	25,8	25,2	26,0	26,7	27,9	28,5	29,4	30,6	30,0	30,5
	Ro	25,0	25,3	24,6	24,3	24,7	24,5	24,8	25,2	26,0	25,8	26,8	27,2
2	R'e	27,6	27,2	26,4	25,6	26,3	26,9	27,8	28,2	28,9	29,6	29,6	29,0
	Ro	26,0	25,3	24,8	24,3	25,1	24,7	25,0	25,3	25,9	25,8	26,8	27,2
3	R'e	25,0	25,3	25,1	25,0	25,2	25,4	26,1	26,3	26,8	27,4	27,2	27,2
	Ro	25,5	24,8	24,6	24,9	25,1	25,2	25,6	25,8	26,0	25,8	26,2	26,7
4	R'e	27,9	26,3	25,0	24,2	24,4	24,5	25,4	26,4	26,4	26,7	27,9	28,1
	Ro	26,3	25,8	24,6	23,8	23,8	23,5	23,9	24,2	24,2	25,0	25,4	26,8
5	Ro	25,9	25,2	24,4	23,7	23,4	23,1	23,7	24,2	24,1	25,1	25,2	26,0
6	R'e	28,4	26,3	25,2	24,5	24,7	25,0	26,2	27,0	27,4	27,9	27,9	29,0
	Ro	26,8	25,4	24,4	23,8	23,7	23,4	23,7	23,8	24,0	24,5	25,3	26,4

1-2-3 : Luzonite de Mankayan.

4-5-6 : Stibioluzonite de Famatina.

5 : Plage isotrope.

tent, à l'examen microscopique, une teinte gris rosé très analogue à celle de l'énargite et on ne les reconnaît qu'après avoir fait tourner la platine du microscope : orientées selon Re, elles prennent alors des teintes caractéristiques exprimées par le « creux » observable aux environs de 4 800 Å sur les courbes des pouvoirs réflecteurs les plus élevés (R'e).



## VI. TRANSFORMATIONS PAR VOIE THERMIQUE

Nous avons procédé à divers essais thermiques sur l'énargite, la luzonite et la stibioluzonite, dans le but d'étudier notamment :

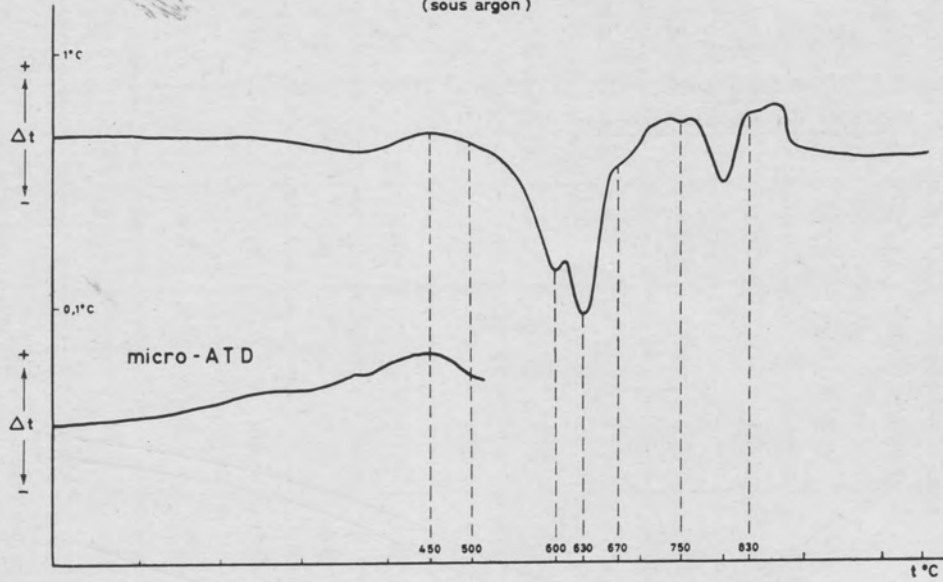
1. S'il était possible, et dans quelles conditions, de transformer les minéraux d'une série en ceux de l'autre série (rappelons que les observateurs considèrent, d'une manière générale, par l'étude des microstructures au microscope que l'énargite serait la plupart du temps un minéral « secondaire », formé par remplacement de la luzonite).



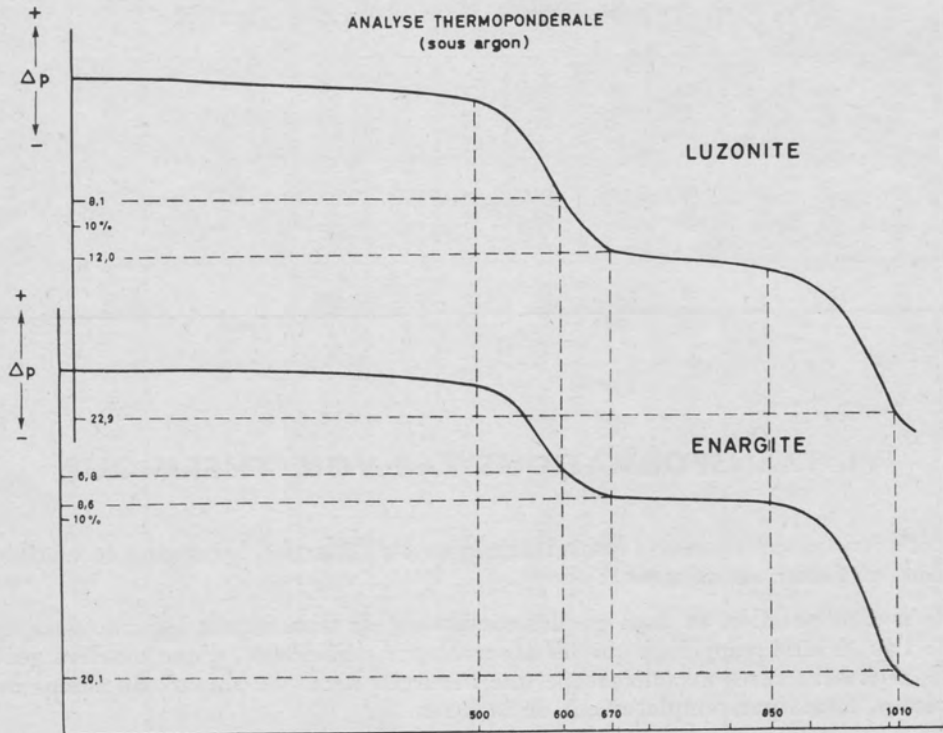
Fig. 28

**LUZONITE**

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE  
(sous argon)



ANALYSE THERMOPONDERALE  
(sous argon)



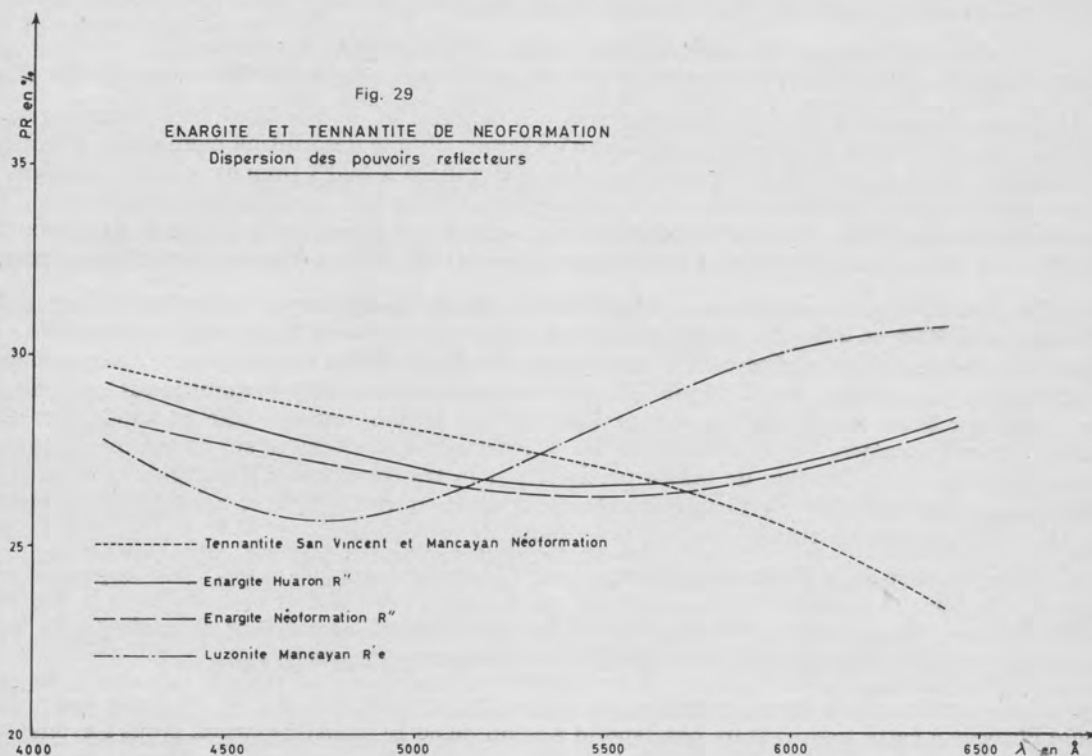
2. Au cas où se produirait la transformation des termes quadratiques en termes orthorhombiques équivalents, si la stibioluzonite se transformerait aussi en stibioénargite, dont l'existence possible pourrait ainsi être démontrée, ou bien en un terme d'énargite dont la teneur en antimoine indiquerait ainsi la teneur maximale admissible (pour nos conditions expérimentales) dans le réseau de ce minéral.

Nous avons essayé d'aborder ce problème par trois voies concourantes : l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermopondérale et le chauffage de sections polies. L'extrême corrosivité des phases gazeuses dégagées (soufre et arsenic) nous a malheureusement empêché d'utiliser, autant que nous l'aurions voulu, la première méthode.

En ce qui concerne le chauffage des sections polies, nous avons choisi, pour commencer, la température de 400°, car M. WATANABÉ (1951) avait déjà démontré qu'aucune transformation ne se produisait jusqu'à cette température.

#### A. ÉNARGITE ET LUZONITE.

Nous présentons sur la figure 28 la courbe d'analyse thermique différentielle de la luzonite (Morning Star, Californie) et les courbes d'analyse thermopondérale de la luzonite (Mankayan) et de l'énargite (Huaron).



Nous allons interpréter les différentes transformations observables en les juxtaposant aux observations effectuées sur les sections polies chauffées :

Après chauffage à 400°, aucune transformation n'était visible pour aucun minéral; aucune transformation n'apparaît non plus sur les courbes d'analyses thermiques.

Après chauffage à 500°, par contre, la luzonite (très aisément reconnaissable, nous l'avons vu, par ses macles très fines polysynthétiques), s'était totalement transformée. A sa place, apparaissait un minéral non maclé, de teinte gris rosâtre, polarisant entre nicols croisés dans les tons vert et lie de vin, et qui pouvait donc déjà être déterminé comme énérgite.

L'établissement de ses courbes de pouvoirs réflecteurs (fig. 29) permettait de constater que ces dernières étaient identiques à celles d'une énérgite naturelle de référence (Huaron).

Un diagramme Debye-Scherrer, effectué sur le minéral de néo-formation, confirmait également que la luzonite s'était effectivement transformée en énérgite\*. Cette transformation n'apparaît pas sur la courbe d'analyse thermique différentielle.

Nous avons alors utilisé l'appareillage très sensible de microanalyse thermique différentielle, mis au point par C. MAZIÈRES (1961) pour essayer de mettre en évidence cette transformation.

Les résultats n'ont été guère meilleurs (voir fig. 28), ce qui montre que la transformation de luzonite en énérgite met en jeu des changements d'énergie très faibles et que l'énergie interne de ces deux minéraux est donc très proche. La présence d'un dôme exothermique entre 400 et 500° pourrait indiquer, comme le suggère l'autre courbe, que l'énergie interne de l'énérgite est plus faible que celle de la luzonite. Ceci corroborerait les observations microscopiques des micro-textures qui, comme nous l'avons vu, amènent généralement à conclure que l'énérgite serait postérieure à la luzonite, et se formerait aux dépens de ce dernier minéral, mais les résultats obtenus sont trop peu nets pour qu'on puisse en tirer une conclusion sûre.

Les plages d'énérgite de néoformation étaient fréquemment entourées d'un minéral gris, isotrope, abondant, par ailleurs de part et d'autre des fissures produites au cours du chauffage.

Après chauffage à 600°, les sections polies d'énérgite et de luzonite (déjà transformée en énérgite) présentaient le même aspect et nous n'en ferons qu'une description commune : le minéral gris, isotrope (déjà présent dans les sections polies chauffées à 500°) prenait, comme on pouvait s'y attendre, un développement important par rapport à l'énérgite, qui devenait minoritaire. Son aspect et les mesures de pouvoirs réflecteurs effectuées faisaient penser qu'il s'agissait de tennantite (fig. 29, nous avons joint la courbe d'une tennantite naturelle de San-Vincent, pour comparaison).

Le pic endothermique très net, observable sur la courbe d'analyse thermique différentielle, débutant vers 500° et atteignant son maximum à 600°, correspond à cette transformation. Un diagramme Debye-Scherrer effectué sur une poudre chauffée à 580° a confirmé que l'énérgite s'était bien transformée en tennantite. Le pic est suivi, sans que le retour à l'équilibre ait eu le temps de se faire, par un autre pic encore plus net, présentant un maximum à 630° et annonçant donc une autre transformation. Ces deux phénomènes se retrouvent exactement sur les courbes d'analyse thermopondérale : la variation de masse produite par la transformation d'énérgite en tennantite est visible entre 500° et 600° et on aperçoit nettement sur la courbe, à 600°, une discontinuité annonçant la fin de la première transformation et le début de la seconde.

L'importance de la diminution de masse se produisant entre 500 et 600° (6,5 % pour l'énérgite et 8,1 % pour la luzonite) correspond à ce que le calcul peut laisser prévoir, pour la transformation d'énérgite en tennantite (6,5 % à 9,5 %), la perte étant due au départ de soufre (qui n'équilibre pas le cuivre et l'arsenic dans la formule de la tennantite  $Cu_3 As S_3$  à 4).

Ceci signifie que la transformation en tennantite est complète à 600°, et que le point d'inflexion observé à cette température correspond à la fin de cette transformation. Nous l'avons vérifié en chauffant en palier (pendant 20 mn), à 580° (afin d'éviter que la transformation suivante ne puisse commencer à se produire), un échantillon d'énérgite : après avoir subi la même perte que précédemment, la masse s'est stabilisée à la valeur obtenue précédemment à 600°.

\* Après des essais assez désastreux pour notre appareillage, nous avons renoncé à obtenir une courbe correcte d'énérgite qui ne pouvait qu'être droite jusqu'à 500° et identique à celle de la luzonite après 500°.

L'observation de la section polie chauffée à 700° devait pouvoir expliquer le pic aigu, observé sur la courbe d'analyse thermique différentielle, immédiatement après celui produit par la transformation d'énargite en tennantite. A la place de ce dernier minéral, est apparu un minéral bleu, à peu près isotrope, ressemblant à la digénite, auquel étaient associées des plages résiduelles de tennantite, dont l'aspect déchiqueté montrait bien qu'il était en voie de décomposition, et des aiguilles fines d'un minéral blanc, à fort éclat, anisotrope, dont la dimension était trop faible pour en permettre la détermination.

Le diagramme Debye-Scherrer effectué sur ce mélange a permis de constater que le minéral bleu n'était pas la digénite, mais le composé synthétique  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$  obtenu par DJURLE (1958) et appelé ensuite djurléite par E.-H. ROSEBOOM (1962) lorsqu'il le découvrit dans le minéral de Chihuahua (Pérou) (voir tableau 32).

En ce qui concerne la deuxième variation de masse observable sur la courbe d'analyse thermopondérale, si l'intervalle de température 600 - 670° entre lesquelles elle se produit correspond exactement à celui observé sur la courbe d'analyse thermique différentielle, la valeur proprement dite de la perte de poids ne correspond pas à ce que le simple calcul ferait attendre le passage de la tennantite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_{3-4}$  à celui de la djurléite  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ ). Ce dernier amènerait en effet une perte de 20 % (départ de l'arsenic), alors que la perte expérimentale, très faible, est au maximum de 4 %. Il faut en conclure que l'arsenic ne se volatilise pas, mais entre en combinaison pour former la troisième phase visible sur la section polie, mais sans doute en quantité trop faible pour apparaître sur le diagramme Debye-Scherrer.

Au-delà de 700°, les phénomènes observables sur les courbes d'analyses thermiques sont de plus en plus complexes et difficiles à interpréter. On voit, sur la courbe d'analyse thermique différentielle, deux « demi-dômes » à 750° et 850° environ, séparés par un pic endothermique dont le maximum se situe à 800°. Les deux demi-dômes (eux-mêmes « crénelés ») pourraient n'être dus qu'à une seule transformation exothermique coupée par une transformation endothermique.

A cet ensemble complexe ne correspond, sur la courbe d'analyse thermopondérale, aucune variation de masse, ce qui signifie qu'aucun élément volatil ne s'est échappé.

L'examen d'une section polie chauffée à 800° permettait d'observer la présence de deux minéraux : l'un d'eux, en plages assez grandes, était bleu comme la digénite, mais son anisotropie assez forte amenait à penser qu'il s'agissait de chalcocite; l'autre, blanc crème, à vif éclat, très anisotrope, faisant penser à un arseniure de cuivre (algonite?).

La dimension des plages interdisait tout prélèvement de minéral pur, mais le diagramme Debye-Scherrer effectué sur une plage constituée essentiellement du minéral bleu a montré que celui-ci était constitué d'un mélange de djurléite et de chalcocite (tableau 33, col. 2). Il est à noter que l'apparition de la chalcocite a été accompagnée d'une redistribution du minéral artificiel (arseniure de cuivre?) qui, disséminé en fines aiguilles dans la djurléite (700°) se développe ici (800°) en plages relativement grandes (50 microns) dans la chalcocite.

Ce développement des plages peut, sans doute, s'expliquer par le fait que la poudre initialement mise dans le four, était, après chauffage, partiellement fondue. On peut penser que les minéraux observés étaient les produits de cristallisation d'un bain fondu. Cette fusion donne, sans doute, sa signification au pic endothermique observable sur la courbe d'analyse thermique différentielle entre 760° et 830° et culminant à 800°.

L'examen microscopique et le diagramme Debye-Scherrer obtenu sur une poudre chauffée à 1 070° ont permis de constater qu'elle contenait les mêmes minéraux que la section polie chauffée à 800° : djurléite, chalcocite et le minéral artificiel déjà observé (arseniure de cuivre). Mais la structure observable sur la section polie était tout à fait nouvelle et présentait les caractéristiques d'un alliage. Cette structure s'explique par le fait qu'il ne restait de la poudre initialement mise dans le four, après chauffage, qu'un bouton lisse, entièrement fondu.



TABLEAU 32.  
Djurléite de néoformation (700°)  
Diagramme Debye-Scherrer.

1		2		3	
I	d	I	d	I	d
3	3,76	1	3,7		
				0,5	3,60
3	3,26	5	3,2	0,5	3,23
		5	2,99	10	2,94
3	2,829	3	2,82		
1	2,812				
10	2,743	10	2,74	1	2,71
		1	2,59	3	2,55
		1	2,39	2	2,40
10	2,304	8	2,30		
3	2,261	2	2,25		
		1	2,14	0,5	2,17
				0,5	2,07
6	1,999	7	1,992	2	1,994
6	1,970	10	1,966		
3	1,888	2	1,884		
				2	1,835
		1	1,832		
				8	1,801
3	1,767	1	1,767		
				0,5	1,745
4	1,707	2	1,702		
1	1,699				
				0,5	1,695
				2	1,653
3	1,616	1	1,617		
				0,5	1,608
		1	1,564	0,5	1,568
				5	1,535
1	1,511				
3	1,492	1	1,492		
				1	1,467
				1	1,439
6	1,403	3	1,401		
3	1,327	2	1,324		
		1	1,261		
3	1,235	1	1,236		
3	1,197	1	1,195		

1 : Djurléite - fiche ASTM 12-224, d'après DJURLE (1958).  
2 : Djurléite de néoformation (énargite chauffée à 655°).  
3 : Tennantite (Binnental) in BERRY et THOMPSON (1962).

TABLEAU 33.  
Djurléite et chalcocite de néoformation (800°)  
Diagramme Debye-Scherrer.

1		2		3	
I	d	I	d	I	d
				0,5	3,93
3	3,76	5	3,7	1	3,77
		1	3,6	1	3,60
3	3,26	5	3,3	3	3,39
				1	3,31
		3	3,2	2	3,21
		1	3,04	2	3,05
		4	2,95	0,5	2,97
				2	2,88
3	2,829	1	2,84	0,5	2,84
1	2,812				
10	2,743	10	2,73	1	2,73
			2,64	1	2,67
				0,5	2,58
					2,54
		2	2,46	2	2,47
		6	2,39	7	2,40
				0,5	2,34
10	2,304	8	2,305		
3	2,261	2	2,24		
		2	2,20	2	2,22
		1	2,11	1	2,14
6	1,999	10	1,980	1	2,06
6	1,970		t. large	8	1,969
				0,5	1,937
3	1,888				
		8	1,874	10	1,870
		1	1,813		
				0,5	1,787
3	1,767	1	1,768		
4	1,707				
1	1,699	6	1,697	4	1,695
			1,661		
				2	1,645
3	1,616	1	1,617		
				0,5	1,588
		1	1,522		
1	1,511			2	1,514
3	1,492				
		1	1,472	0,5	1,471
		1	1,435		
6	1,403	1	1,401		
		1	1,354	1	1,351
3	1,327	1	1,327		
		1	1,286		
				3	1,278
		1	1,264		
3	1,235	1	1,235		
3	1,197	1	1,198		

1 : Djurléite in DJURLE (1958).

2 : Djurléite et chalcocite de néoformation (énargite chauffée à 800°).

3 : Chalcocite (Mexique) in BERRY et THOMPSON (1962).

On pourrait alors penser que la perte de masse observée sur la courbe d'analyse thermopondérale entre 850° et 1 020° serait due au départ d'éléments volatils (S, As ou leurs combinaisons) tendant à amener le résidu à la composition d'un alliage eutectique.

## B. STIBIOLUZONITE.

Nous n'avons pu répéter pour la stibioluzonite ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ) tous les essais effectués sur la luzonite et l'énergite : ce minéral, est en effet, beaucoup plus rare que les deux autres et nous ne disposons pas d'une quantité de matériel suffisante pour effectuer, entre autres, tous les essais nécessaires pour obtenir une bonne courbe d'analyse thermique différentielle.

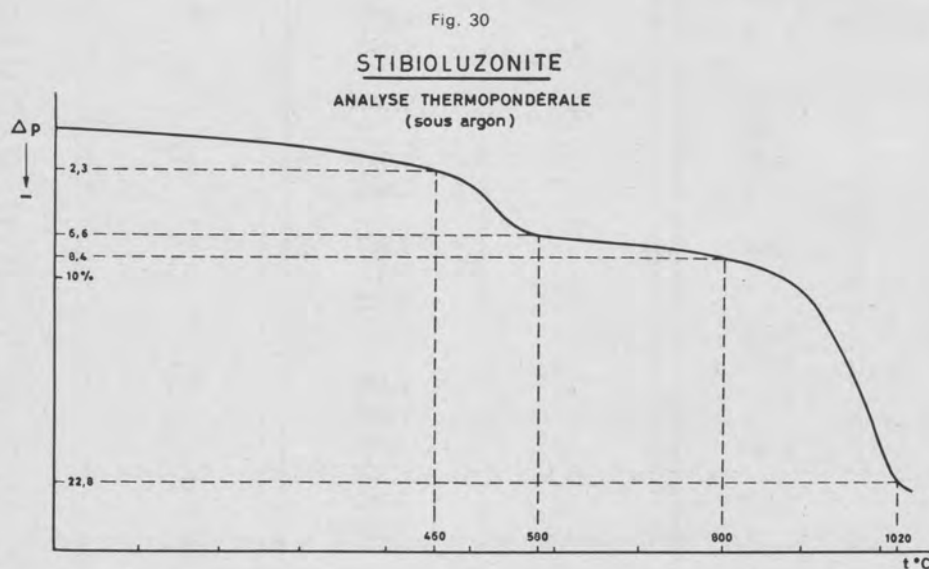
Nous n'avons pu exécuter qu'une seule analyse thermopondérale, dont la courbe est présentée sur la figure 30.

Nous avons chauffé des sections polies à 400° - 500° et 600° mais sans pouvoir aller au-delà, chacune des sections polies s'étant pulvérisée au cours de la chauffe et ayant dû être incluse dans un plastique pour être repolie en vue de l'examen microscopique ultérieur.

Le but de ces essais était, en particulier, ainsi que nous l'avons vu, d'essayer d'obtenir de façon analogue à la transformation de luzonite en énergite, la transformation de stibioluzonite en stibioénergite, dont l'existence aurait pu, ainsi être démontrée.

A 400°, la stibioluzonite ne présentait, sur la section polie examinée, aucune transformation.

La courbe d'analyse thermopondérale semblable à celles de la luzonite et de l'énergite, n'en présente aucune, non plus; le léger décolllement observé à basse température, est dû à une dérive de la balance, ainsi qu'un essai à blanc l'a démontré par la suite.



Après chauffage à 500°, on pouvait observer sur la section polie des grains de stibioluzonite encore intacts, et d'autres transformés partiellement en un minéral gris, isotrope, qu'on pouvait assimiler à la tétraédrite.

TABLEAU 34.

Stibioluzonite et tétraédrite de néoformation (stibioluzonite chauffée à 500°)

Diagramme Debye-Scherrer.

1		2		3	
I	d	I	d	I	d
1	5,3	2	5,2	0,5	5,19
1	4,8	3	4,8		
		2	4,2		
1	3,8	4	3,6	1	3,69
10	3,09	10	3,08		
1	2,98	10	2,96	10	3,00
		2	2,75	0,5	2,78
2	2,68	2	2,68		
		3	2,57	2	2,61
		2	2,43	1	2,46
(3)	(2,336)	1	2,29	0,5	2,33
(2)	(2,181)	1	2,19		
		2	2,11	1	2,12
		2	2,02	1	2,04
5	1,895	8	1,885	1	1,895
		7	1,821	6	1,831
				0,5	1,784
(2)	(1,763)	1	1,763	1	1,687
		2	1,666		
				0,5	1,647
4	1,615	5	1,611		
		4	1,553	3	1,563
1	1,544				
		0,5	1,515	0,5	1,501
(1)	(1,485)	0,5	1,477		
(2)	(1,469)	0,5	1,451	0,5	1,467
(2)	(1,434)	0,5	1,427		
		0,5	1,398		
				0,5	1,386
(2)	(1,373)	0,5	1,372		
1	1,340	2	1,336		
(1)	(1,304)	1	1,305		
		1	1,286	0,5	1,299
		1	1,273	0,5	1,277
				0,5	1,258
1	1,229	4	1,229	0,5	1,244

1 : Stibioluzonite (Famatina).

2 : Stibioluzonite et tétraédrite de néoformation (stibioluzonite chauffée à 500°).

3 : Tétraédrite (Wittichen) in BERRY et THOMPSON (1962).

REMARQUE. — Pour faciliter la comparaison, nous avons ajouté entre parenthèses aux valeurs que nous avons obtenues pour la stibioluzonite originelle les valeurs de certaines raies d'intensité faible publiées par BERRY et THOMPSON (1962).



La transformation directe de la stibiolumonite en tétraédrite a été démontrée par un diagramme Debye-Scherrer effectué sur un grain mixte (tableau 34, col. 2), diagramme sur lequel aucune raie d'énargite n'a pu être observée. Ainsi, nous n'avons pas obtenu, dans nos conditions expérimentales, d'équivalent chimique de la stibiolumonite à réseau d'énargite. Il nous semble que, sans qu'il ait été démontré que la stibioénargite ne peut exister, cette dernière constatation représente un argument supplémentaire pour considérer que ce minéral est hypothétique.

Après chauffage à 600°, la transformation en tétraédrite était presque complète : seuls subsistaient quelques résidus de stibiolumonite.

L'examen de la courbe d'analyse thermopondérale confirme ces observations : une perte de masse d'environ 5,8 % se produit entre 460° et 580° alors que le calcul laisse prévoir pour le passage de la stibiolumonite ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ) à la tétraédrite ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3-4}$ ) une variation de masse d'environ 6 %.

#### Transformations dans l'air.

Nous présentons sur la figure 31 la courbe d'analyse thermique différentielle et la courbe d'analyse thermopondérale — dans l'air — de l'énargite et la courbe d'analyse thermopondérale — dans l'air — de la luzonite.

Nous ne les avons pas interprétées et nous ne pouvons donc savoir dans quels groupes définis par C. MAUREL (1954) qui a analysé thermiquement des minéraux de cuivre et d'arsenic, on pourrait ranger les transformations observées.

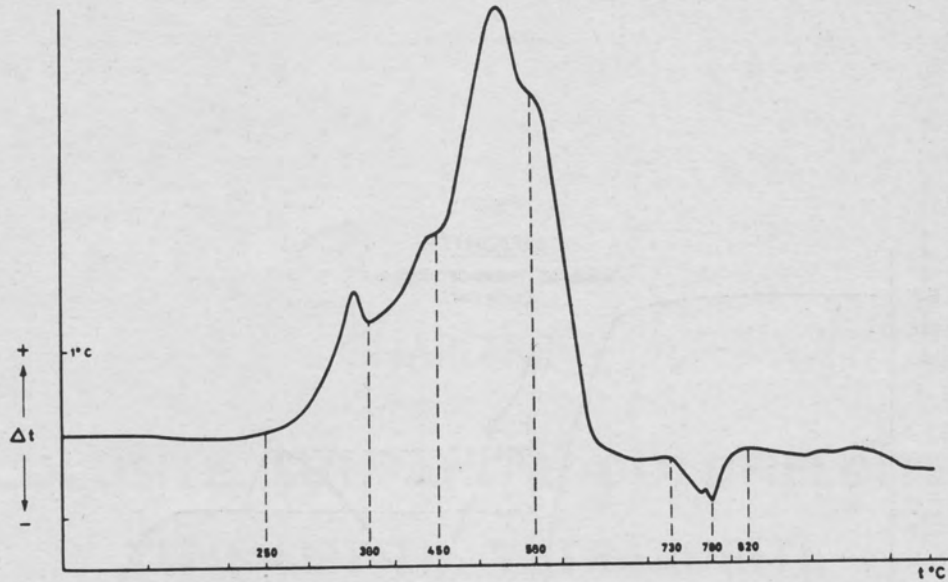
Un examen superficiel permet seulement de constater l'analogie assez frappante pour les abscisses des valeurs minimales entre les courbes d'analyses thermique différentielle et thermopondérale de l'énargite, d'une part, et les courbes d'analyse thermopondérale de l'énargite et de la luzonite, d'autre part. En ce qui concerne ce dernier point, bien que les conditions expérimentales aient, en principe, été les mêmes, des possibilités d'oxydation différentes (circulation d'air) sont peut-être à l'origine de la superposition des transformations observées pour la luzonite, et qui sont détachées pour l'énargite.

On peut noter, une fois de plus, la présence, sur les courbes d'analyse thermique différentielle de l'énargite, du pic endothermique à 800°, déjà observé sur les courbes de plusieurs minéraux cuprifères (C. LÉVY, 1958) et retrouvé sur les courbes de la stannite et de la renierite.

Fig. 31

### ÉNARGITE

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE  
(dans l'air)



### ÉNARGITE

ANALYSE THERMOPONDERALE  
(dans l'air)

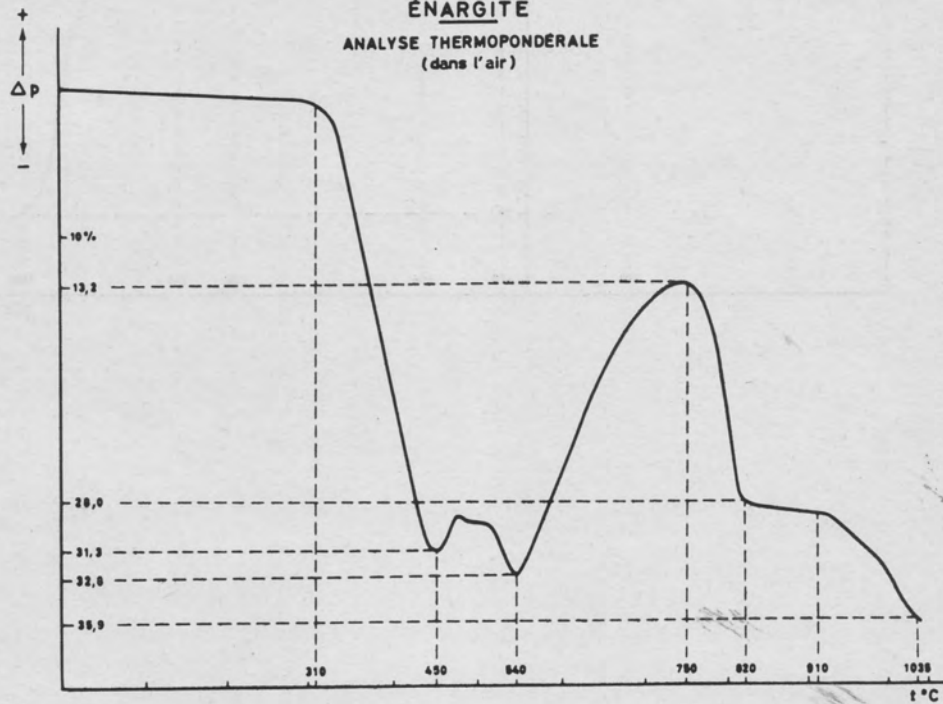
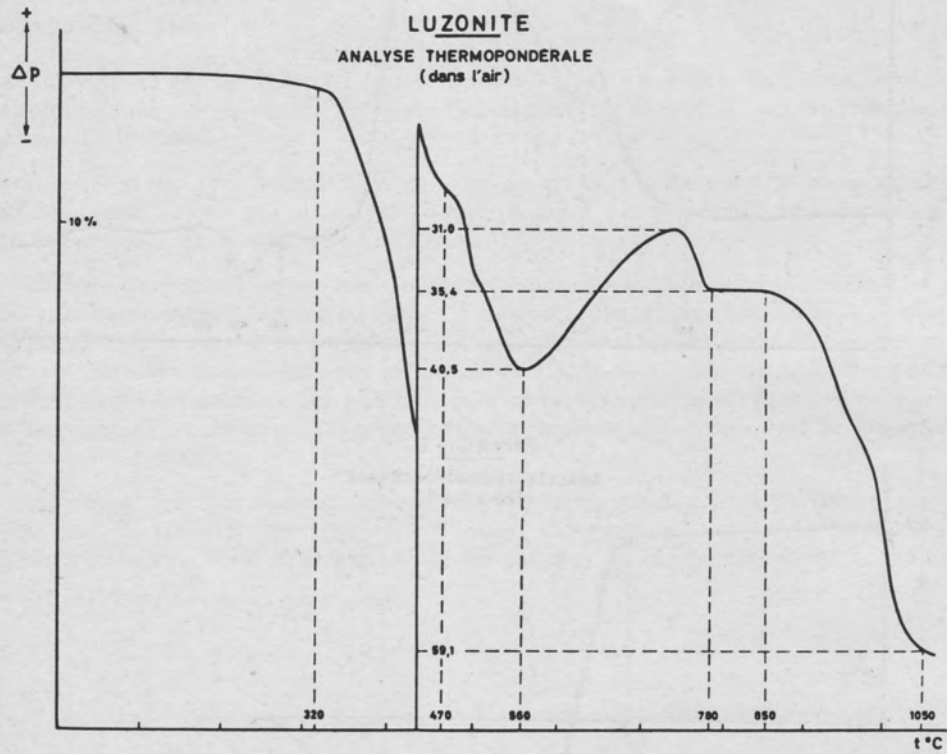


Fig. 31



CHAPITRE V

**COLUSITE, SULVANITE, GOLDFIELDITE,  
TENNANTITE, TÉTRAÉDRITE**



CHARITE V

COLUSITE, SUI VANITE, GOLDRIDITE

TENNANTITE, TETRAEDRITE

## COLUSITE, SULVANITE, GOLDFIELDITE, TENNANTITE, TÉTRAÉDRITE

Nous avons groupé dans ce chapitre quelques minéraux rares dont la structure est proche de celle des cuivres gris, donc voisine de celle des minéraux étudiés dans les chapitres précédents.

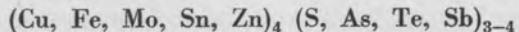
Il s'agit de la colusite et de la sulvanite dont la composition chimique et les propriétés optiques sont voisines, et de la goldfieldite que nous comparons à une tennantite à tellure trouvée associée à la colusite. Nous y avons ajouté, pour la comparaison, quelques données sur la tétraédrite et la tennantite.

### I. HISTORIQUE

Le nom de colusite est apparu pour la première fois dans un article de R.-E. LONDON et A.-H. MCGILNOR (1933) qui signalaient, d'ailleurs, que le minéral avait, en réalité, été découvert plusieurs années auparavant par les ingénieurs de l'Anaconda Company qui recherchaient l'origine des teneurs en étain du minerai de cuivre qu'ils exploitaient.

La composition chimique du nouveau minéral, fournie par R.-E. LONDON et A.-H. MCGILNOR, diffère très sensiblement de celle obtenue auparavant par les chimistes de l'Anaconda. Si, pour les uns et les autres, cuivre et soufre étaient les constituants essentiels du minéral avec un peu d'étain, d'arsenic et de tellure, les derniers analystes trouvaient aussi une très forte teneur en fer (18 %) et une forte teneur en molybdène (8 %) (voir tableau 35).

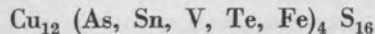
Sur la base des derniers résultats, W.-M. ZACHARIASEN (1933), après avoir établi que la colusite possédait une maille cubique face centrée de dimension  $a = 5,304 \text{ \AA}$ , lui attribua la formule :



et la classa dans le groupe de la blende.

R. NELSON (1939), intrigué par la divergence des résultats obtenus par les différents analystes, fit réanalyser de la colusite par les chimistes de l'Anaconda et, malgré les nombreuses corrections qu'il dût effectuer en raison de l'importante teneur en impuretés de ses échantillons (environ 15 %) retrouva à peu près les résultats des toutes premières analyses (tabl. 35).

Ses résultats furent confirmés par H. BERMAN et F.-A. GONYER (1939) qui, reprenant l'étude cristallographique du minéral, lui attribuaient un paramètre double de celui calculé par ZACHARIASEN (10,60 Å au lieu de 5,30 Å) et la classaient dans le groupe des tétraédrites, avec la formule suivante :



La sulvanite, également vanadifère, a pour formule  $\text{Cu}_3\text{V S}_4$ . DE JONGH (1928) qui en a effectué la première étude radiocristallographique (sur diagramme Debye-Scherrer) lui attribua la symétrie cubique, avec pour paramètre  $a_0 = 10,75 \text{ \AA}$ . L. PAULING et R. HULTGREN (1933), en établissant la structure à partir de cristaux, ramenèrent ce paramètre  $a_0$  à  $5,370 \text{ \AA}$  et précisèrent, d'une part que sa structure ne pouvait être assimilée à celle de la blende et d'autre part que « l'arrangement atomique trouvé pour la sulvanite était d'un type nouveau ». H. STRUNZ (1957) classe, dans ses tables, la sulvanite et la colusite dans le groupe de la tétraédrite.

La goldfieldite, déjà anciennement créée et anciennement discréditée, a été plus récemment « réhabilitée » par C.-F. TOLMAN et J. AMBROSE (1934), mais le Dana's (1958) qui lui donne pour formule  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{Te}_3\text{S}_{16}$  considère l'espèce comme « considérablement douteuse », et pense qu'il s'agit d'un mélange de famatinite et de minéraux non identifiés. R.-M. THOMPSON (1946) reprenant l'échantillon original de Goldfield confirmait, après observation au microscope qu'il s'agissait bien d'un mélange dont le constituant essentiel ressemblait à la tétraédrite. Il ne pouvait en effectuer l'analyse quantitative, en raison de la finesse des inclusions; mais des essais microchimiques qualitatifs pratiqués sur une petite quantité de poudre prélevée sur une plage pure étaient positifs pour Fe, Cu, As, Sb et Te. Un diagramme Debye-Scherrer effectué sur une portion de la même poudre lui permettait d'affirmer qu'il s'agissait d'une tétraédrite ayant pour paramètre  $a = 10,35 \text{ k X}$ .

En raison, de la rareté de ces minéraux, le nombre d'échantillons que nous avons pu rassembler, et donc étudier, est très faible. Nous avons pu compléter l'étude d'un échantillon de colusite de Butte (Montana) où le minéral original a été découvert, par celle d'un échantillon de Chizeuil (France) où P. PICOT, G. TROLY et H. VINCIENNE (1963) ont signalé son existence. Pour la sulvanite, l'échantillon type de Mercur (Utah) présentait des propriétés optiques si aberrantes que nous l'avons comparé à un échantillon de Burra-Burra (Australie). La goldfieldite n'ayant été trouvée qu'à Goldfield (Nébraska), c'est sur un seul échantillon provenant de ce gisement que nous avons pu en préciser les propriétés.

## II. DESCRIPTION DES MINÉRAUX

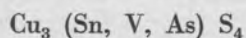
Il n'y a peu de chose à dire à ce sujet, car ces minéraux sont peu colorés et isotropes. En ce qui concerne la colusite et la sulvanite, décrites comme « gris jaunâtre » et « gris crème foncé » par P. RAMDOHR (1960), il est possible que des différences de nuance soient observables, dans le cas (hypothétique) où les deux minéraux seraient juxtaposés. Il nous a semblé que la sulvanite était légèrement plus claire que la colusite, mais nous rappellerons que l'impression de couleur est très subjective. De même l'échantillon de colusite de Chizeuil nous a paru plus gris et plus rosé que celui de Butte, mais comme le premier est entouré de minéraux plus colorés (stannites jaunes, mawsonite) et le second d'un minéral « blanc », il est possible que cette différence ne soit qu'apparente. L'établissement des courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs prend ici un intérêt tout particulier et nous verrons à ce sujet que les résultats obtenus pour la colusite et la sulvanite sont très différents. L'examen de l'échantillon de « colusite » de Butte a montré que ce dernier était constitué par un mélange intime de deux minéraux dont l'un, beaucoup moins abondant que l'autre, paraissait nettement « blanc » par rapport au fond jaunâtre de la colusite proprement dite. L'isotropie de ce minéral « blanc » pouvait faire penser qu'il s'agissait d'un cuivre gris; bien qu'il lui manquât (peut-être à cause de l'environnement jaunâtre) la nuance gris olivâtre « caractéristique » des cuivres gris. Le même doute existe quant à la goldfieldite, bien que cette dernière paraisse gris crème en raison de la présence d'inclusions plus blanches, et surtout plus lumineuses (qui, par leur légère anisotropie, pouvaient être rapprochées de la tétradymite.)

Les nuances sont aussi difficiles à saisir quand on examine les cuivres gris *sensu stricto*, c'est-à-dire la série tennantite-tétraédrite. Si la tennantite est décrite comme légèrement bleuâtre par rapport à la tétraédrite (P. RAMDOHR, 1960), nous ne discernons cette différence de teinte que lorsque les deux minéraux sont au contact l'un de l'autre dans le champ microscopique. Il nous semble que, dans ce cas encore, l'établissement des courbes de pouvoir réflecteur soit nécessaire pour essayer de déterminer optiquement la situation, dans la série, du terme examiné.

### III. COMPOSITION CHIMIQUE

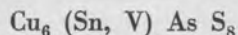
#### A. COLUSITE.

Nous avons fait analyser à la microsonde électronique les plages de colusite de Butte et de Chizeuil, ainsi que le minéral blanc associé à la colusite de Butte. Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau 35. Comme on le voit, les deux échantillons de colusite analysée présentent une composition chimique très proche de celle établie par H. BERMAN et F.-A. GONYER, à la seule différence près que le tellure en est absent. Ce dernier élément est porté, en réalité, par le minéral blanc associé à la colusite de Butte (col. 7, tabl. 35). Le calcul en nombre d'atomes, sur la base de huit atomes par unité formulaire, amène à simplifier la formule de H. BERMAN et F.-A. GONYER. La formule de la colusite peut s'écrire :



bien qu'elle ne représente pas les multiples valences sous lesquelles sont probablement présents les éléments constituants du minéral.

L'examen du tableau 35 permet, par ailleurs, de constater que la somme des nombres d'atomes de l'étain et du vanadium est à peu près égale au nombre d'atomes d'arsenic, et il serait possible d'attribuer à la colusite la formule :



tout en exprimant la même réserve que précédemment.

En ce qui concerne le nombre d'atomes de soufre, qui devrait être inférieur à 4, par analogie avec les cuivres gris, nous n'avons pas jugé possible, en raison de l'imprécision des analyses, de tenir compte du fait que la valeur expérimentale était légèrement inférieure à 4. Nous avons, en effet, constaté que, même pour des minéraux sans déficit de soufre, ce dernier élément était fréquemment sous-évalué par l'analyse à la microsonde électronique.

Nous avons pensé lors de l'examen du minéral de Butte, que la présence du minéral blanc associé à la colusite pouvait expliquer les différences de composition trouvées par R.-E. LONDON et A.-H. MOCILNOR (1933) et les autres analystes. Les résultats ont montré qu'il n'en était rien, et que le minéral associé ne contenait ni molybdène, ni fer en quantité importante. Seule, sa forte teneur en tellure le différencie d'une tennantite, ainsi que le montre la comparaison des colonnes 1 - 2 et 3 du tableau 35.

#### B. GOLDFIELDITE, TENNANTITE, TÉTRAÉDRITE.

Nous présentons dans le tableau 36, colonne 4, les résultats de l'analyse effectuée sur la goldfieldite et dans la colonne 8 ceux de l'analyse des inclusions présentes dans ce dernier minéral.

Nous avons trouvé, pour la goldfieldite, la même composition qualitative que celle trouvée par R.-M. THOMPSON (1946), avec en plus toutefois, de petites quantités de selenium, bismuth et arsenic. La très forte teneur en tellure fait de ce minéral un cuivre gris voisin de celui associé à la colusite de Butte.



TABLEAU 35.

## Colusite

## Composition chimique centésimale.

	1	2	3	4	5	6	7
Cu.....	48,0	35,82	48,28	47,99	50,8	48,3	50,8
Sn.....	6,9	6,45	5,68	6,71	7,3	8,6	—
V.....	—	—	—	2,28	3,2	2,6	—
As.....	6,8	2,09	7,92	9,54	8,6	6,5	7,6
Sb.....	2,6	0,57	0,58	0,19	—	1,7	—
Te.....	3,0	3,04	—	1,26	—	—	11,6
Fe.....	—	17,75	1,07	1,09	—	1,9	—
Zn.....	—	0,90	—	—	—	—	—
Mo.....	—	8,80	—	—	—	—	—
S.....	27,5	24,20	28,41	30,65	30,1	30,4	25,0
Reste.....	—	—	8,06	—	—	—	—
TOTAL.....	94,8	99,62	100,0	99,71	100,0	100,0	95,0

## Composition chimique en nombre d'atomes.

	Cu	Fe	Sn	V	As	Sb	S
5.....	3,25	—	0,24	0,24	0,45	—	3,82
			0,48				
6.....	3,10	0,13	0,28	0,20	0,37	0,04	3,88
			0,48				

- 1 : Butte. Premières analyses Anaconda in LONDON et MOGILNOR (1933).  
 2 : Butte, in LONDON et MOGILNOR (1933).  
 3 : Butte, in NELSON (1939).  
 4 : Butte, in BERMAN et GONYER (1939).  
 5 : Butte. Analyse à la microsonde électronique.  
 6 : Chizeuil. Id.  
 7 : Minéral blanc associé à la colusite de Butte.

TABLEAU 36.

Goldfieldite, tennantite, tétraédrite  
Composition chimique centésimale.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu.....	50,1	45,5	50,8	44,9	40,2	39,0	39,8	3,4
Fe.....	3,1	4,7	—	—	4,6	1,1	2,2	—
Zn.....	—	—	—	—	—	6,0	6,4	—
Hg.....	—	—	—	—	—	—	1,6	—
As.....	18,2	21,6	7,6	2,4	3,3	—	2,9	—
Sb.....	3,2	—	—	7,4	22,7	24,3	24,9	—
Te.....	—	—	11,6	16,6	—	—	—	—
Bi.....	—	—	—	2,8	—	—	—	64,0
Se.....	—	—	—	0,7	—	—	—	10,5
S.....	29,0	29,3	25,0	25,0	27,9	26,4	20,8	15,4
TOTAL.....	103,6	101,1	95,0	99,8	98,7	96,8	98,6	93,3

Composition chimique en nombre d'atomes.

	Cu	Fe	Zn	As	Sb	Bi	Te	S	Total
2.....	2,70	0,30	—	1,04	—	—	—	3,54	7,58
3.....	3,00	—	—	0,37	—	—	0,35	2,92	6,64
4.....	3,00	—	—	0,13	0,29	0,04	0,55	3,28	7,29
6.....	2,55	0,08	0,37	—	0,83	—	—	3,45	7,28

- 1 : Tennantite (Huaron) avec 2,4 % d'étain.  
 2 : Tennantite (San-Vincent).  
 3 : Minéral blanc associé à la colusite de Butte.  
 4 : Goldfieldite.  
 5 : Tétraédrite (Famatina).  
 6 : Tétraédrite (Hornhausen).  
 7 : Tétraédrite (Boudjoudoun, Constantine).  
 8 : Inclusions dans goldfieldite.

Le calcul en nombre d'atomes (non plus sur la base de huit atomes par unité formulaire, en raison du déficit en soufre constaté pour les cuivres gris, mais sur celle de trois atomes pour Cu ou  $\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Zn}$ ) a abouti aux résultats présentés dans le tableau 36.

En ce qui concerne la goldfieldite (ligne 4), le nombre d'atomes de Te est légèrement supérieur à la somme des atomes de As + Sb + Bi (0,55 pour 0,46), mais il est possible qu'une partie du tellure remplace le soufre, dont le nombre d'atomes est particulièrement faible (3,28). Le nombre d'atomes de Te est plus faible dans le minéral associé à la colusite de Butte (ligne 3) et à peu près égal à celui de l'arsenic (0,35 pour 0,37), mais il est impossible de faire une comparaison précise entre les formules des deux minéraux, en raison de l'erreur certaine entachant au moins l'analyse n° 3 (somme à 95, sous-estimation évidente de la teneur en soufre). Nous nous bornerons donc à constater qu'il n'existe à côté du tellure, dans le minéral de Butte, que de l'arsenic, et qu'à l'inverse, dans la goldfieldite, le nombre d'atomes d'antimoine est supérieur à celui de l'arsenic.

La présence de sélénium est corroborée par l'analyse des inclusions blanc rosé de la goldfieldite, qui contiennent cet élément en quantité plus importante, ainsi que du bismuth, du tellure et du cuivre.

Il ne s'agit donc ni de bismuthinite, ni de luzonite, minéraux observés par R.-M. THOMPSON (1946) dans la goldfieldite. Ses propriétés optiques — éclat assez fort et anisotropie vive — font plutôt penser à la tétradymite. Il n'a pas été possible de confirmer cette hypothèse, les plages étant trop petites pour permettre un prélèvement pour un spectre Debye-Scherrer ou même une mesure de pouvoirs réflecteurs.

On trouvera de plus dans les colonnes 1, 2, 5, 6, 7 du tableau 36 la composition chimique de différents échantillons de tennantite et de tétraédrite que nous avons fait analyser pour pouvoir comparer, de façon valable, leurs courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs à celles des minéraux étudiés dans ce chapitre.

### C. SULVANITE.

Nous avons fait analyser à la microsonde électronique l'échantillon provenant du gisement de Mercur (Utah). Les résultats obtenus :

$$\text{Cu} = 50,4 \% \quad \text{V} = 14,6 \% \quad \text{S} = 36,5 \%$$

sont très proches de ceux déjà publiés (Dana's, 1958) :

$$\text{Cu} = 51,20 \% \quad \text{V} = 14,20 \% \quad \text{S} = 34,60 \%$$

Le calcul en nombre d'atomes, sur la base de huit atomes par unité formulaire, a abouti aux résultats suivants :

$$\text{Cu} = 2,86 \quad \text{V} = 1,01 \quad \text{S} = 4,13$$

qui confirment que la formule de la sulvanite est bien :  $\text{Cu}_3 \text{V S}_4$ .

## IV. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Les résultats du dépouillement des diagrammes Debye-Scherrer obtenus sur la colusite de Butte sont présentés dans le tableau 37.

On voit, aux erreurs expérimentales près, que les valeurs obtenues (col. 3) correspondent à celles déjà publiées par L.-G. BERRY et R.-M. THOMPSON (1962) et J. MURDOCH (1953).

TABLEAU 37.  
Colusite  
Diagrammes Debye-Scherrer.

1		2		3		4		hkl
I	d	I	d	I	d	I	d	
						0,5	11,88	?
						0,5	11,00?	001
						0,5	9,99?	?
						0,5	7,46	011
						0,5	6,80	?
						0,5	6,65?	?
0,5	6,15					0,5	6,07	111
0,5	5,35	2	5,3	5	5,3	2	5,30	002
0,5	4,37	2	4,75	5	4,75	2	4,75	012
1	4,35	3	4,3	6	4,35	2	4,33	112
				1	3,35	2	3,36	336
						0,5	3,21	113
10	3,07	10	3,06	10	3,06	10	3,07	222
		1	2,94	1	2,95	0,5	2,96	023
0,5	2,86	2	2,84	4	2,84	1	2,83	123
2	2,65	6	2,65	8	2,65	4	2,66	004
						0,5	2,56	014
0,5	2,51					0,5	2,50	033
						0,5	2,47	?
						0,5	2,41	133
0,5	2,38			3	2,37	0,5	2,38	024
				3	2,31	0,5	2,32	124
0,5	2,26			4	2,26	1	2,26	233
						0,5	2,12	005
0,5	2,08			1	2,08	1	2,08	015
						0,5	2,01	115
0,5	1,973			2	1,972	0,5	1,98	025
6	1,881	9	1,880	10	1,877	8	1,88	044
						0,5	1,82	035
				3	1,785	0,5	1,77	006
				2	1,75	0,75	1,72	116
4	1,600	8	1,601	9	1,602	6	1,60	226
0,5	1,575			2	1,565	0,5	1,56	136
0,5	1,540	2	1,533	6	1,533	1	1,53	444
						0,5	1,49	017
				2	1,349	0,5	1,35	156
2	1,324	4	1,329	7	1,325	2	1,32	008
3	1,222	5	1,220	8	1,27	2	1,22	266
						0,5	1,20	238
1	1,183	2	1,191	4	1,187	1	1,19	048
			1,084	8	1,084	3	1,08	?
			1,021	7	1,022	2	1,02	

Colusite de Butte (Montana).  
 1 : In BERRY et THOMPSON (1962).  
 2 : Diagramme après pose 2 heures.  
 3 : Diagramme après pose 8 heures.  
 4 : In MURDOCH (1953).



TABLEAU 38.

## Goldfieldite et minéral blanc associé à la colusite

## Diagrammes Debye-Scherrer.

1		2		3		4	
I	d	I	d	I	d	I	d
0,5	5,19	2	5,2	2	5,1		
		1	4,2	2	4,2	1	4,15
1	3,69	3	3,65	3	3,6	0,5	3,60
						0,5	3,23
10	3,00	10	2,99	10	2,97	10	2,94
0,5	2,78	3	2,76	5	2,74	1	2,71
2	2,61	5	2,58	8	2,56	3	2,55
1	2,46	3	2,43	5	2,43	2	2,40
0,5	2,33	2	2,30	3	2,29		
				1	2,19	0,5	2,17
1	2,12	2	2,11	3	2,09	0,5	2,07
1	2,04	2	2,02	3	2,02	2	1,994
1	1,985	2	1,884	5	1,873	1	1,855
6	1,831	9	1,825	9	1,815	8	1,801
0,5	1,784	1	1,770	3	1,764	0,5	1,746
0,5	1,722	1	1,720	3	1,712	0,5	1,695
1	1,687	2	1,677	5	1,666	2	1,653
0,5	1,647	1	1,635	3	1,622	0,5	1,608
						0,5	1,568
3	1,563	8	1,557	8	1,548	5	1,535
0,5	1,501				1,481	1	1,467

1 : Tétrahédrite (Wittichen) in BERRY et THOMPSON (1962).

2 : Goldfieldite (Goldfield).

3 : Minéral blanc associé à la colusite de Butte.

4 : Tennantite (Binnental) in BERRY et THOMPSON (1962).

Il nous a semblé utile d'attirer l'attention sur les conditions particulières dans lesquelles a été obtenu le dernier diagramme. En effet, nous avons d'abord obtenu, en utilisant un temps de pose « normal » (2 h), un cliché présentant une analogie frappante avec celui de la blende (col. 2) ainsi que l'avait trouvé W.-M. ZACHARIASEN (1933) qui attribuait à la colusite une structure blende. Mais, H. BERMAN et F.-A. GONYER (1939), opérant sur des cristaux, contredisaient ZACHARIASEN et attribuaient à la colusite une structure de tétraédrite — tennantite, en insistant sur le fait que « les lignes ordre - désordre étaient relativement beaucoup plus faibles pour la colusite que pour la tennantite ». Nous avons alors effectué des poses plus prolongées et c'est seulement au bout de 8 heures que nous avons pu réussir à obtenir les raies d'intensité faibles trouvées par J. MURDOCH (1953) et L.-E. BERRY et R.-M. THOMPSON (1962) et qui manquaient dans notre premier cliché.

Mais les échantillons à colusite ont une composition minéralogique complexe et, même à l'échelle microscopique, la colusite paraît presque toujours associée au minéral blanc tellurifère (ainsi qu'en témoignent, d'ailleurs, les résultats de l'analyse faite par H. BERMAN et F.-A. GONYER, 1939). Il n'est pas impossible que certaines des raies faibles soient à attribuer à ce dernier minéral et qu'il soit donc intéressant de préciser (notamment à la lumière des dernières analyses) la structure de la colusite.

Il n'a pas été possible d'obtenir un cliché sur la colusite de Chizeuil, l'exiguïté des plages en interdisant tout prélèvement.

En ce qui concerne le minéral blanc tellurifère, associé à la colusite de Butte, le diagramme Debye-Scherrer effectué (tabl. 38, col. 3) a confirmé qu'il s'agissait d'un cuivre gris. Nous y avons joint pour comparaison, celui d'une tennantite banale.

Le diagramme de la goldfieldite est très proche de celui de la tétraédrite. Bien que le tellure y soit en quantité plus importante que l'antimoine, les valeurs des distances interréticulaires ne s'écartent guère de celles d'une tétraédrite banale (col. 2, tabl. 38).

Le diagramme Debye-Scherrer effectué sur la sulvanite de Mercur (Utah), s'est révélé identique à celui présenté par L.-G. BERRY et R.-M. THOMPSON (1962) et les résultats de son dépouillement sont très proches de ceux obtenus par ces auteurs (tabl. 39). Nous avons noté que ces diagrammes diffèrent nettement de ceux des cuivres gris, et de celui de la colusite, notamment par la très forte intensité de la raie correspondant au plus grand paramètre (5,37 Å), raie à peine visible sur les clichés des autres minéraux.

## V. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

### A. COLUSITE ET SULVANITE.

Les résultats obtenus sur les échantillons de colusite de Butte et de Chizeuil et sur l'échantillon de sulvanite de Mercur (Utah) sont présentés dans le tableau 40 et exprimés sous forme de courbes sur la figure 32.

Un examen rapide de la figure permet de voir immédiatement la très grande différence présentée par les courbes de colusite et de sulvanite : si les premières présentent l'allure régulière à laquelle nous sommes habitués, croissance progressive du « bleu » vers le « rouge » correspondant bien à la teinte jaunâtre visible à l'œil — la courbe de la sulvanite se caractérise par des minima très accusés vers 4 500 Å et 5 700 Å et un maximum également très net vers 5 100 Å.

TABLEAU 39.

## Sulvanite

Diagramme Debye-Scherrer.

1		2		
I	d	I	d	hkl
10	5,4	10	5,44	001
10	3,12	5	3,12	111
4	2,69	2	2,70	002
8	2,41	4	2,40	012
10	1,910	8	1,910	022
5	1,796	3	1,804	003
6	1,626	4	1,634	113
1	1,552			
4	1,493	2	1,501	023
5	1,346	3	1,349	004
3	1,306	2	1,308	014
4	1,236	2	1,236	133
1	1,203	0,5	1,206	024
2	1,177	1	1,177	124
9	1,100	4	1,101	224
2	1,036	2	1,037	333
2	1,001	2	1,002	025
2	0,952	2	0,953	044
2	0,938	1	0,940	144

1 : Sulvanite de Mercure (Utah).

2 : Sulvanite de Mercure (Utah) in BERRY et THOMPSON (1962).

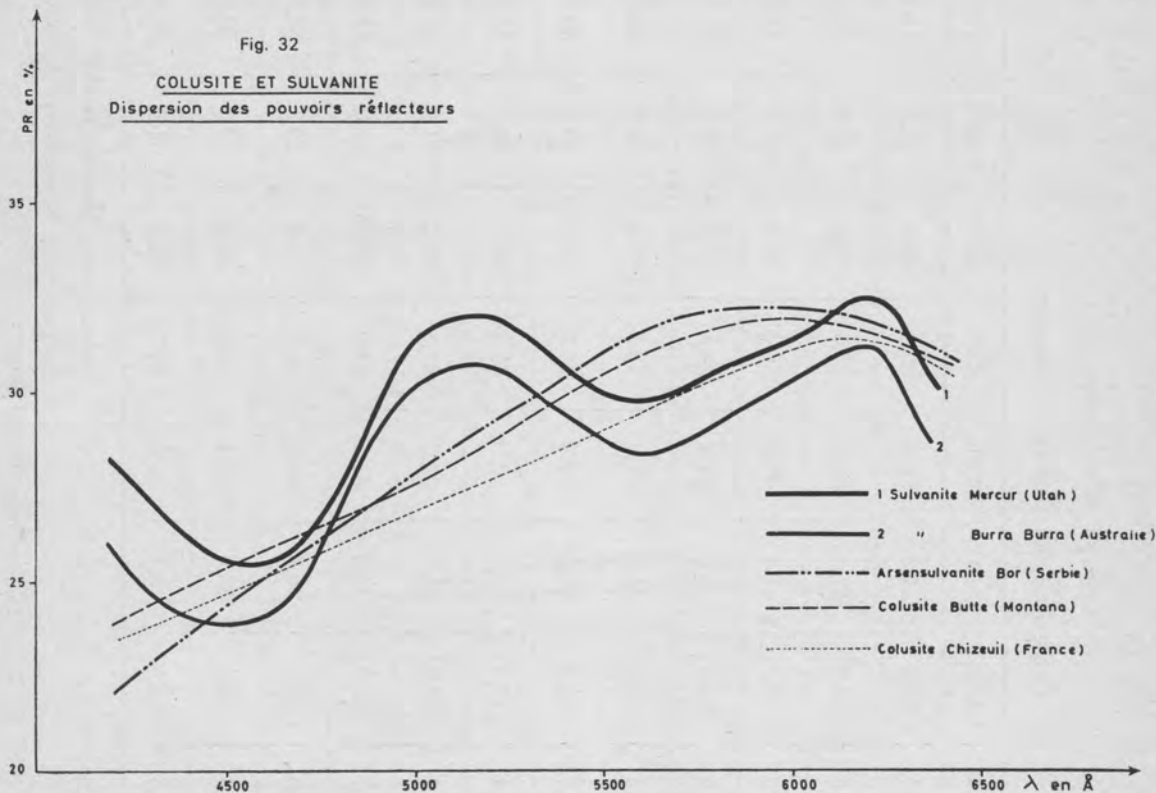
Cette courbe en creux et bosses nous a paru si bizarre qu'après en avoir confirmé la validité par des mesures répétées, nous avons jugé nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures, sur un échantillon de sulvanite provenant d'un autre gisement (Burra-Burra, Australie) : les résultats obtenus se sont révélés, à quelques différences près dans la valeur absolue des pouvoirs réflecteurs, identiques aux précédents.

Le fait que la colusite et la sulvanite, si semblables à l'examen visuel, présentent des courbes de pouvoirs réflecteurs si différentes, peut, sans doute, se comprendre en admettant que la couleur observée par l'œil est due à une somme de radiations colorées, et qu'il importe peu que celles-ci soient continues ou discontinues. Mais il reste à expliquer pourquoi la sulvanite si proche chimiquement et structuralement des minéraux étudiés jusqu'ici, présente une forme de courbe absolument nouvelle.

Du point de vue chimique, la seule différence entre la sulvanite et les autres sulfosels de cuivre est sa forte teneur en vanadium.

Il était possible que cet élément présente un spectre d'émission (ou d'absorption) particulièrement intense et pouvant donc être responsable des minima observés sur la courbe. Différentes mesures, effectuées notamment sur la vanadinite et un échantillon de vanadium-métal, ont abouti à des courbes presque horizontales et montré que la courbe de la colusite ne pouvait être due au spectre atomique du vanadium.

Peut-être les différents états de valence sous lesquels le vanadium peut être présent dans la colusite et la sulvanite sont-ils à l'origine de la différence des propriétés optiques des deux minéraux.



#### Arsensulvanite et lazarévicite.

C.-B. SCLAR et M. DROVENIK (1960) ont décrit, dans le minerai de Bor (Yougoslavie) un minéral jaunâtre, isotrope, qu'ils rattachaient, après étude de son diagramme Debye-Scherrer, au groupe de la sulvanite. La différence de composition chimique ( $\text{Cu}_3 \text{AsS}_4$  au lieu de  $\text{Cu}_3 \text{VS}_4$ ) qu'il présentait avec ce dernier minéral, les amenaient à lui donner un nouveau nom : la lazarévicite.

P. PICOT ayant observé, dans des échantillons provenant de Bor (mine Cobra-Dulkan) un minéral ressemblant à la sulvanite, nous avons pensé que celui-ci pouvait être la lazarévicite. Une analyse qualitative à la microsonde confirmait notre hypothèse : le minéral contenait, en plus du cuivre et du soufre, une forte quantité d'arsenic avec très peu de vanadium. L'exiguïté des plages microscopiques (quelques dizaines de microns) interdisant malheureusement, tout prélèvement pour un diagramme Debye-Scherrer qui nous aurait permis d'en vérifier la structure (nous n'avons pas jugé nécessaire, dans ces conditions, d'en faire exécuter l'analyse quantitative à la



TABLEAU 40.

## Colusite et sulvanite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

	4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	23,6	25,1	26,0	26,5	27,6	28,8	29,9	31,0	31,6	31,9	31,5	30,8
	23,4	24,8	25,8	26,2	27,1	28,3	29,3	30,2	30,8	31,1	31,0	30,5
	23,6	25,1	26,0	26,5	27,4	28,8	29,8	31,0	31,4	31,8	31,5	30,8
2	24,0	24,8	25,0	26,0	26,8	27,4	28,4	29,2	30,1	31,1	31,3	30,7
	24,0	24,8	25,4	25,9	26,6	27,2	28,2	29,6	30,2	30,6	31,6	31,4
	24,0	24,8	25,4	25,9	26,6	27,2	28,3	29,4	30,1	30,6	31,6	31,4
3	28,2	26,2	25,4	27,9	31,5	32	30,6	29,6	30,4	31,2	33,0	34,0
	28,6	26,2	25,7	27,9	31,7	32,2	31,2	30,2	31,0	31,2	33,3	34,8
	28,6	26,2	25,7	27,9	31,6	32,2	31,0	30,0	31,0	31,2	33,3	34,8
4	25,3	23,8	24,0	25,8	30,0	30,6	29,2	28,3	29,1	30,5	31,2	33,0
5	22,3	23,7	25,3	26,8	28,0	29,4	30,6	31,6	32,0	32,0	32,0	30,8
	22,3	23,7	25,5	26,9	28,1	29,3	30,7	31,5	31,9	32,0	32,0	30,8

1 : Colusite de Butte (Montana).

3 : Sulvanite de Mercur (Utah).

2 : Colusite de Chizeuil.

4 : Sulvanite de Burra-Burra (Australie).

5 : Lazarévite (?) de Bor.

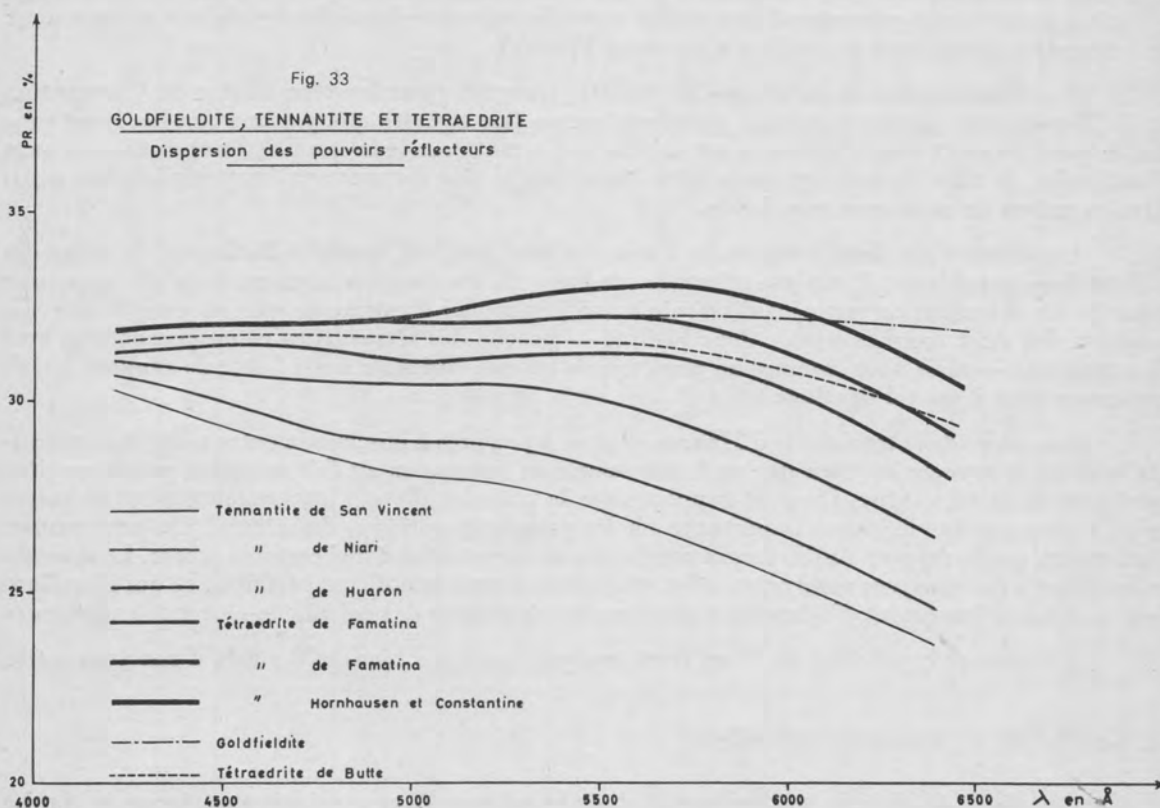
microsonde), mais permettait d'en établir la courbe de dispersion des pouvoirs réflecteurs. Les résultats obtenus ont abouti, comme on peut le voir sur le tableau 40 et la figure 32 à une courbe de colusite.

## B. GOLDFIELDITE, TENNANTITE, TÉTRAÉDRITE.

Désireux d'étudier l'influence du tellure sur les propriétés des cuivres gris — et de voir donc s'il était possible de repérer optiquement les variétés tellurifères — nous avons mesuré les pouvoirs réflecteurs de la goldfieldite, de la tennantite tellurifère de Butte et de divers cuivres gris.

### 1. Tennantite - tétraédrite.

Nous espérons initialement pouvoir dresser l'éventail des courbes de différents termes de la série tennantite - tétraédrite à partir d'échantillons dont la composition aurait été la plus proche de la formule théorique  $Cu_3(As, Sb)S_{3-4}$  : il nous fallait, en effet, pour situer nos minéraux « anormaux » dans la série, éliminer l'influence, parfois importante, des autres éléments se substituant dans le réseau (Fe, Zn, Ag, Hg, etc...).



Nous nous sommes aperçus rapidement que ce projet ne correspondait pas à la réalité; les possibilités de remplacement dans cette série sont telles qu'il ne semble pas exister, dans la nature, de variétés correspondant aux formules théoriques. S'il nous a été possible de trouver assez facilement une tennantite à peu près « pure » (ne contenant qu'un peu de fer en plus du cuivre, de l'ars-

nic et du soufre, voir tableau 36) il n'en a pas été de même en ce qui concerne la tétraédrite. Le seul échantillon correspondant presque, en effet, à la formule théorique (celui de Famatina) s'est révélé composé de deux variétés différentes (que nous n'avions pas observées avant d'en mesurer les pouvoirs réflecteurs; c'est seulement à cause de la divergence des résultats obtenus que nous avons procédé à un nouvel examen — à l'immersion, cette fois — et que nous avons distingué des plages de teintes différentes). L'analyse des autres échantillons, même provenant de gisements connus pour leurs cristaux de tétraédrite (Constantine - Hornhausen) a montré qu'ils contenaient des quantités importantes de zinc, de mercure, etc...

Nous avons mesuré les pouvoirs réflecteurs des tétraédrites de Hornhausen et de Constantine, des deux variétés de Famatina (dont une seule a été analysée) de la tennantite de San-Vincent, d'une tennantite du Niari et d'une tennantite stannifère de Huaron.

Les résultats sont présentés dans le tableau 41 et exprimés sous forme de courbes sur la figure 33.

L'examen des courbes permet de voir, qu'il existe une certaine différence entre les courbes de tétraédrite (la plus élevée) et de la tennantite (la plus basse). En plus des valeurs absolues des pouvoirs réflecteurs (différences d'éclat), la forme des courbes semble indiquer une légère différence de teinte entre les deux variétés : à la courbe subhorizontale de la tétraédrite (représentant un gris à peine teinté) correspond une courbe assez décroissante du « bleu » vers le « rouge » pour la tennantite (exprimant une teinte légèrement bleutée).

Il est intéressant de noter que les valeurs trouvées pour les tétraédrites de Constantine et de Hornhausen étaient si proches qu'elles n'ont pu être figurées que par une courbe. Il est probable que l'élément dont l'influence est la plus importante sur leurs propriétés optiques est avec l'antimoine, le zinc (présent en assez forte quantité), le rôle du mercure étant négligeable, peut-être en raison de sa teneur trop faible.

Les courbes des deux variétés de Famatina sont proches, quoique distinctes, de celles des échantillons précédents. L'analyse effectuée sur l'une de ces variétés a montré qu'elle contenait plus de fer et surtout un peu plus d'arsenic et un peu moins d'antimoine que les précédentes. La position des deux courbes semble donc logique — proche des tétraédrites et un peu décalée vers la tennantite — mais nous sommes un peu étonnés qu'une variation aussi faible du rapport As/Sb puisse amener à un tel décalage.

La courbe de la tennantite d'Huaron se situe à peu près à mi-chemin entre celles de la tétraédrite et de la tennantite, bien que sa faible teneur en antimoine ait fait attendre qu'elle se situe plus près de la tennantite. On peut supposer que la présence d'étain (surprenante pour un cuivre gris) a pu avoir une influence importante sur les propriétés optiques du minéral. On peut penser, également, que le rapport As/Sb fourni par l'analyse, est entaché d'une certaine erreur. Le mauvais « bouclage » des analyses montre, en effet, que celles-ci sont loin d'être parfaites, ce qui s'explique par le nombre important d'éléments à doser et la complexité des calculs de correction ultérieurs.

La courbe du minéral du Niari (non analysé) confirme bien qu'il s'agit d'une tennantite.

## 2. Goldfieldite et tennantite tellurifère.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 42 et exprimés sous forme de courbes sur la figure 33.

Comme on le voit, les minéraux de Goldfield et de Butte présentent des courbes très voisines, horizontales ou presque, et très proches de celle de la tétraédrite. La forme des courbes correspond bien à la couleur blanche observée visuellement, mais on peut noter, une fois de plus, l'influence, à l'examen visuel, des minéraux environnants. Le minéral de Butte nous était apparu, en effet,

TABLEAU 41.

## Tennantite et tétraédrite

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

	4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	31,7	32,0	32,4	32,2	32,5	32,8	33,1	33,1	32,8	32,1	31,6	31,4
	30,8	31,8	32,0	32,0	32,3	32,6	33,0	33,3	33,2	32,7	31,4	31,4
	30,8	31,8	32,0	32,0	32,2	32,5	32,8	33,0	32,9	32,4	31,2	31,4
2	31,6	32,0	32,2	32,2	32,4	32,7	33,1	33,1	32,9	32,1	31,6	31,4
	30,9	32,0	32,2	32,2	32,4	32,6	33,1	33,3	33,1	32,2	31,1	31,4
	30,9	31,7	32,0	31,8	32,0	32,4	32,9	33,0	33,0	32,4	31,1	31,4
3	30,5	31,7	32,2	31,8	32,0	31,9	32,2	32,2	32,0	31,2	30,4	30,3
4	29,2	31,4	31,4	31,1	31,0	31,4	31,4	31,3	31,1	30,4	30,4	29,0
5	29,4	29,3	28,8	28,4	28,0	27,8	27,3	26,6	26,1	25,2	24,2	23,2
6	30,4	30,8	30,7	31,2	31,5	31,7	31,4	31,0	30,8	30,8	29,6	29,3
7	30,9	30,4	29,6	28,8	29,0	28,9	28,4	27,8	27,0	26,6	25,4	24,6
	30,5	29,7	29,5	29,2	28,9	28,9	28,6	27,9	27,0	26,2	25,8	24,6
8	31,8	30,8	31,4	30,7	30,6	30,6	30,7	30,0	29,2	28,9	27,4	26,3
	31,8	30,4	31,2	30,3	30,4	30,3	30,2	29,6	29,0	28,3	27,0	26,3
	31,8	30,4	31,0	30,3	30,4	30,1	30,1	29,5	28,8	28,2	26,8	26,3

1 : Tétraédrite de Hornhausen.  
 2 : Tétraédrite de Boudjoudoun.  
 3-4 : Tétraédrite de Famatina.

5 : Tennantite de San Vincent.  
 6 : Tennantite de Tsumeb.  
 7 : Tennantite du Niari.  
 8 : Tennantite à Sn, Huaron.



TABLEAU 42.

## Goldfieldite et tennantite à tellure

*Dispersion des pouvoirs réfracteurs.*

	4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
1	31,4	31,2	32,0	31,8	32,2	32,0	32,0	32,2	32,0	31,8	32,2	31,8
	31,4	31,6	32,2	32,0	32,2	32,2	32,4	32,4	32,2	32,4	33,0	31,8
	31,4	31,2	32,0	31,8	32,0	31,8	32,0	32,0	31,6	31,6	31,8	31,0
2	30,5	31,5	31,7	31,6	31,7	31,7	31,5	31,4	31,2	30,4	30,8	29,7
	30,8	31,6	31,7	31,7	31,6	31,6	31,6	31,6	31,2	30,8	30,4	29,7

1 : Goldfieldite de Goldfield.

2 : Tennantite à tellure de Butte.

nettement blanc par rapport à la colusite, alors que la goldfieldite nous était apparue gris crème par rapport aux inclusions blanches de tétradymite (?). Les mesures ont montré que le pouvoir réflecteur moyen de la goldfieldite était supérieur à celui du minéral de Butte.

La proximité des courbes de deux minéraux avec celle de la tétraédrite montre que le rôle du tellure doit être probablement le même que celui de l'antimoine dans les propriétés optiques des cuivres gris. Peut-être la différence dans les teneurs en arsenic (5 %) explique-t-elle pourquoi la courbe du minéral de Butte est légèrement plus basse que celle de la goldfieldite. Mais nous devons rappeler qu'il est, de toute façon, dangereux d'accorder une signification définitive aux faibles variations en valeur absolue des pouvoirs réflecteurs : l'influence de l'état de polissage est encore telle que pour des minéraux aussi peu colorés que les cuivres gris — dont la courbe ne présente donc pas de forme caractéristique — il est encore nécessaire, si l'on veut aboutir à une détermination précise, de comparer sur la même section polie, après inclusion préalable éventuellement, le minéral inconnu et des étalons de composition connue.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

## CONCLUSION



CONCLUSION

## CONCLUSION

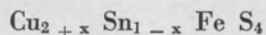
Nous allons d'abord rassembler les données nouvelles concernant la minéralogie descriptive des espèces que nous avons définies ou redéfinies.

Nous essaierons ensuite de dégager la signification des résultats obtenus dans l'étude systématique des propriétés optiques et dans les essais de transformation par voie thermique. Les considérations que nous pourrions en tirer nous permettront, pour terminer, d'évoquer les perspectives de recherches dont les travaux présentés ici pourraient être le départ.

### I. RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

#### A. STANNITE, « STANNITE JAUNE », « BORNITE ORANGE », MAWSONITE, IDAÏTE, KÖSTÉRITE.

La stannite jaune et la bornite orange (minéral différent de la reniérîte) constituent un groupe de minéraux de composition probablement continue dont la formule générale peut s'écrire :



$x$  variant de 0 à 1.

Les termes extrêmes de ce groupe sont représentés :

- pour  $x = 0$ , par la stannite, de formule  $\text{Cu}_2 \text{Sn Fe S}_4$ ;
- pour  $x = 1$ , par l'idaïte, de formule  $\text{Cu}_3 \text{Fe S}_4$ .

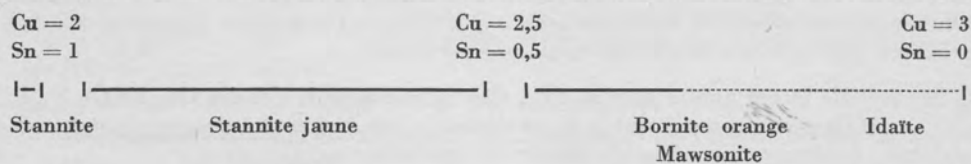
L'étude aux rayons X n'a pas permis de préciser les différences structurales existant entre tous ces minéraux. La différence de leurs propriétés optiques, suggère néanmoins que la stannite jaune et la bornite orange constituent des espèces différenciées dans lesquelles :

$0 < x \leq 0,5$  pour la stannite jaune;

$0,5 \leq x < 1$  pour la bornite orange,

sans qu'il soit définitivement établi que la bornite orange constitue une série continue.

La composition chimique de ces espèces peut être représentée par le schéma suivant :

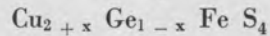


La mawsonite et la bornite orange ne constituent qu'une seule et même espèce. En raison de la confusion créée par la dénomination de « bornite orange », il conviendrait de supprimer le terme de « bornite orange » de la nomenclature et de lui substituer celui de mawsonite.

La köstérite, dont la présence a été mise en évidence dans le gisement de Vaulry, a pour formule  $\text{Cu}_2 \text{Sn Zn S}_4$  et constitue donc une espèce différente de la stannite.

## B. BRIARTITE, RENIERITE, GERMANITE, GALLITE.

La briartite et la renierite constituent un groupe de minéraux de formule générale :



Les termes extrêmes de ce groupe sont représentés :

- pour  $x = 0$ , par la briartite, de formule  $\text{Cu}_2 \text{Ge Fe S}_4$ ;
- pour  $x = 1$ , par l'idaïte, de formule  $\text{Cu}_3 \text{Fe S}_4$ .

La renierite possède une composition chimique apparemment variable et pourrait constituer une série où Cu varierait de 2,5 à 3 et Ge de 0,5 à 0.

L'étude aux rayons X n'a pas permis de préciser les différences structurales existant entre ces minéraux (quadratiques, à structure type blende). La différence de leurs propriétés optiques a montré, néanmoins, qu'ils constituaient des espèces différentes qui peuvent être représentées par le schéma suivant :

Cu = 2	Cu = 2,5	Cu = 3
Ge = 1	Ge = 2,5	Ge = 0
—   -----   -----	-----	-----
Briartite	Renierite	Idaïte

La comparaison des propriétés de la stannite et de la mawsonite d'une part, et de la briartite et de la renierite d'autre part, montre que ces deux groupes sont analogues :

a) Les formules chimiques se correspondent par simple remplacement de l'étain par le germanium :

- |   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| Cu <sub>2</sub> Sn Fe S <sub>4</sub> : stannite;                  |                                      |
| Cu <sub>2</sub> Ge Fe S <sub>4</sub> : briartite;                 |                                      |
| Cu <sub>2+x</sub> Sn <sub>1-x</sub> Fe S <sub>4</sub> : mawsonite | }                                    |
| Cu <sub>2+x</sub> Ge <sub>1-x</sub> Fe S <sub>4</sub> : renierite |                                      |
|   | avec x allant de 0,5<br>à 1 environ. |

b) Les propriétés structurales sont très proches.

c) Les courbes de pouvoirs réflecteurs de la stannite et de la briartite présentent une forme semblable, et très différente de celle des courbes de la mawsonite et de la renierite, ce qui correspond à la différence de couleur déjà frappante à l'examen microscopique visuel : la stannite et la briartite sont gris vert ou gris bleu, alors que la mawsonite et la renierite sont orangé vif.

Les courbes de la mawsonite et de la renierite sont très proches; elles présentent toutes deux une inversion du sens de la biréfractance (à 5 500 Å pour la bornite orange et 4 500 Å pour la renierite qui est, par ailleurs, beaucoup moins biréfractante).

La formule de la germanite est  $\text{Cu}_3 (\text{Fe, Ge}) \text{S}_4$  et pourrait s'écrire  $\text{Cu}_6 \text{Fe Ge S}_8$ , le nombre d'atomes de fer et de germanium étant le même; mais le minéral est hétérogène (zones riches en fer et en tungstène, concentrations locales élevées en germanium).

Son diagramme Debye-Scherrer est pratiquement indistingable de ceux de la briartite et de la renierite.

L'équivalent stannifère de la germanite pourrait être la colusite, de formule  $\text{Cu}_3(\text{Sn}, \text{As}, \text{V})\text{S}_4$ .

La gallite a pour formule  $\text{Cu Ga S}_2$ .

### C. ÉNARGITE, STIBIOÉNARGITE, FAMATINITE, LUZONITE, STIBIOLUZONITE.

La luzonite et la stibiolumonite constituent une série continue, de symétrie quadratique, dont la formule peut s'écrire  $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_4$ .

La luzonite,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , en représentant le pôle à arsenic.

La stibiolumonite,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , en représentant le pôle à antimoine.

L'énargite a pour formule  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  : il n'existe pas de série orthorhombique qui irait jusqu'à la stibioénargite ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ) hypothétique. Il conviendrait, du point de vue de la nomenclature, de supprimer le terme de famatinité, utilisé pour décrire des minéraux aussi bien quadratiques qu'orthorhombiques et de préciser que le terme de stibioénargite a été attribué à un minéral dont l'existence est seulement hypothétique.

### D. COLUSITE, SULVANITE, GOLDFIELDITE.

La colusite a pour formule  $\text{Cu}_3(\text{Sn}, \text{V}, \text{As})\text{S}_4$  et ne contient pas de tellure : cet élément est porté, dans le minéral à colusite, par un minéral de formule  $\text{Cu}_3(\text{Te}, \text{As})\text{S}_4$  et à structure type cuivre gris.

Il semble que la colusite possède également la structure des cuivres gris, bien que les réflexions caractéristiques du passage d'une structure type blende à une structure type cuivre gris soient d'intensité très faible et puissent être attribuables à des impuretés.

La goldfieldite a pour formule  $\text{Cu}_3(\text{Te}, \text{Sb}, \text{As})\text{S}_4$  et possède la structure type cuivre gris.

La sulvanite a pour formule  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  et possède une structure nettement différente de celle des cuivres gris ou de la colusite. La courbe de dispersion de ses pouvoirs réflecteurs est très différente de celle de la colusite et présente des bandes d'absorption absolument exceptionnelles.

## II. CONSIDÉRATIONS SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MINÉRAUX OPAQUES

Nous poursuivons, en établissant systématiquement les courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs, un double but que nous rappelons ici :

- d'une part, nous cherchions à fournir pour les minéraux opaques des constantes optiques qui en permettent la détermination objective (remplaçant la reconnaissance subjective pratiquée actuellement);
- d'autre part, nous espérons ouvrir des perspectives de recherches tendant à préciser l'influence des éléments chimiques, de la structure et du type de liaison sur les propriétés optiques de ces minéraux.



## A. POSSIBILITÉ DE DÉTERMINATION DES MINÉRAUX OPAQUES.

Nous avons rassemblé sur la figure (en annexe) les courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs établies pour seize minéraux différents (nous n'y avons porté, afin de ne pas trop surcharger, qu'une courbe type par minéral). L'examen de cette planche montre que ces minéraux, pourtant si proches par leur aspect, présentent des courbes de pouvoirs réflecteurs différents et qu'il est possible maintenant de les déterminer par des mesures quantitatives indépendantes de l'observateur.

De la concentration des courbes dans un domaine restreint de pouvoirs réflecteurs (entre 25 et 30 %), il résulte que la forme d'une courbe est beaucoup plus caractéristique d'un minéral que la valeur de ses pouvoirs réflecteurs. Il suffit, à ce sujet, d'imaginer la valeur moyenne des pouvoirs réflecteurs représentés par chaque courbe pour réaliser que les points représentatifs de mesures effectuées uniquement en « lumière blanche » seraient si proches qu'il serait impossible d'en tirer le moindre critère de détermination.

L'utilisation pratique des pouvoirs réflecteurs ne se fera pas par la comparaison pure et simple de courbes obtenues sur les minéraux à déterminer avec celles que nous avons établies. L'appareillage que nous avons utilisé est, en effet, relativement « lourd » et complexe (emploi d'un monochromateur, etc...) et il est difficile d'en envisager la généralisation dans les laboratoires de métallogénie et de géologie appliquée. Son emploi nécessite des manipulations nombreuses (étalonnages fréquents en raison des dérives possibles du photomultiplicateur et de l'ensemble électronique) qui sortent de la spécialité du géologue intéressé par l'obtention de résultats rapides.

Ces résultats rapides pourront être obtenus par des mesures ponctuelles (avec un appareillage très simple comportant une cellule photoélectrique et des filtres colorés) dans des longueurs d'onde ou « couleurs » judicieusement choisies d'après les courbes déjà établies. Ainsi, il sera possible de déterminer un minéral blanc jaunâtre pouvant être de la colusite ou de la sulvanite par la comparaison de ses pouvoirs réflecteurs à 5 100 et 5 600 Å. On pourra, de même, distinguer mawsonite et renierite en mesurant les deux pouvoirs réflecteurs de la plage examinée dans des longueurs d'onde situées de part et d'autre de 5 500 Å : la simple constatation de l'inversion du signe optique amènera à conclure que le minéral est de la mawsonite (ce qui pourrait éventuellement être confirmé par la constatation de l'isotropie à 5 500 Å), etc... Nous n'avons pas cherché à « codifier » ici les points dont la mesure pourrait être caractéristique d'un minéral, car ils dépendent du problème soulevé par l'observateur lui-même (indétermination entre plusieurs minéraux), des connaissances qu'il peut déjà avoir du minéral examiné (sa composition chimique, par exemple) des moyens dont il dispose (filtres colorés à bandes passantes différentes), etc... Mais nous rappelons que ces mesures ponctuelles, ne peuvent être réellement utilisables que si elles procèdent de courbes de dispersion déjà établies.

Enfin, il faut noter que la méthode de détermination basée sur la comparaison des pouvoirs réflecteurs dans plusieurs longueurs d'onde présente l'avantage de diminuer l'influence de l'état de polissage dont la reproductivité est encore incertaine d'un échantillon à l'autre et qui peut donc être une cause d'erreur dans la mesure des valeurs absolues des pouvoirs réflecteurs.

Pour terminer, nous tenons à rappeler que les pouvoirs réflecteurs ne constituent qu'un des éléments permettant d'aboutir à une détermination. Cette dernière ne peut être obtenue, que par la connaissance de différentes propriétés dont l'ensemble caractérise le minéral.

## B. ESSAI DE CORRÉLATION ENTRE LA CRISTALLOCHIMIE ET LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SULFURES DE CUIVRE.

Nous avons été frappé par les analogies et différences présentées par les propriétés optiques des minéraux des deux groupes parallèles germanifère et stannifère que nous avons étudiés.

La stannite, la stannite jaune et la mawsonite possèdent une composition chimique extrêmement proche (et qualitativement identique) et présentent des différences de propriétés structurales si faibles que nous n'avons pu les mettre en évidence par les diagrammes Debye-Scherrer. Elles présentent, par contre, des propriétés optiques extrêmement différentes — notamment la stannite et la mawsonite — par la forme de leurs courbes de pouvoirs réflecteurs, leur symétrie optique, etc...

Il en est de même pour le groupe germanifère — briartite et renierite homologues de la stannite et de la mawsonite par remplacement de l'étain par le germanium — dont un changement discret dans la composition chimique et les propriétés structurales est accompagné d'un changement brutal dans les propriétés optiques.

L'influence relativement faible des éléments chimiques sur les propriétés optiques des minéraux de ces deux séries est soulignée par le fait que les courbes de pouvoirs réflecteurs de la stannite et de la briartite d'une part, et de la mawsonite et de la renierite d'autre part sont très proches prises deux à deux, malgré la substitution de l'étain par le germanium, tandis que celles de la stannite et de la mawsonite d'une part, et de la briartite et de la renierite d'autre part sont extrêmement différentes malgré l'analogie de composition chimique.

On peut d'ailleurs ajouter que la courbe de l'idaïte (qui ne contient ni étain, ni germanium) est très proche de celle de la mawsonite et proche de celle de la renierite.

Puisqu'il semble *a priori* difficile d'admettre que les éléments chimiques ou les propriétés structurales aient pu influencer de façon considérable sur les propriétés optiques de la mawsonite, de la renierite et de l'idaïte, nous pensons qu'il est probable qu'un changement des états de valence et du type, de liaison en est à l'origine. Peut-être peut-on penser qu'il y a changement de valence et du type de liaison (métallique?) pour le cuivre « en excédent » dans ces minéraux (passage de  $Cu_2 Sn Fe S_4$  à  $Cu_2 Cu_{0,5} Sn_{0,5} Fe S_4$  et  $Cu_2 Cu Fe S_4$ , etc...)?

### III. CONSIDÉRATIONS SUR LES ESSAIS DE TRANSFORMATION DES MINÉRAUX PAR VOIE THERMIQUE

#### A. MINÉRAUX CUPROSTANNIFÈRES ET CUPROGERMANIFÈRES.

Avant d'essayer de dégager la signification que peuvent avoir nos essais sur les conditions physiques de formation des gisements cuprostannifères, nous pensons qu'il convient de rappeler l'importance essentielle des conditions chimiques existant au moment du dépôt. Il est nécessaire, en effet, pour qu'il y ait formation de stannite jaune ou de mawsonite, que les solutions génératrices contiennent du cuivre en quantité excédentaire, par rapport à celle suffisante pour se combiner à l'étain dans le réseau de la stannite normale (ou à d'autres éléments dans le réseau d'autres minéraux, tels que le fer dans la chalcopyrite, etc...). Il s'agit là de conditions exceptionnelles pour les gisements stannifères qui expliquent, de façon très simple, que la stannite jaune et la mawsonite soient si rares et que la stannite normale soit, au contraire, très fréquente.

Les mêmes considérations peuvent s'appliquer, bien qu'aboutissant à des résultats inverses, aux gisements cuprogermanifères. On constate, en effet, que si la renierite — et la germanite — sont les constituants essentiels des minerais de germanium, les gisements qui les contiennent sont, avant tout, riches en cuivre qui est l'objet principal de leur exploitation. La présence certaine d'un « excès » de cuivre dans les solutions au moment du dépôt des minéraux explique, de façon très simple, la rareté de la briartite par rapport à la fréquence de la renierite et de la germanite.

La quantité de cuivre présente dans les solutions explique ainsi la différence que nous avons constatée entre les séries cuprostannifère et cuprogermanifère : abondance de la stannite et rareté de la mawsonite, rareté de la briartite et abondance de la renierite.

Du point de vue physique, nos essais (que nous avons résumés schématiquement sur la figure 34) signifient que le dépôt de la renierite s'est effectué à une température assez basse. La présence locale de briartite signifierait, si elle s'était déposée antérieurement à la renierite (ce qui pourrait, peut-être, être connu par l'étude de la « texture » du minerai au microscope) que le dépôt a commencé à une température légèrement supérieure à celle de l'exsolution. Si, par contre, elle s'était déposée postérieurement, elle pourrait ne correspondre qu'à un appauvrissement en cuivre des solutions résiduelles.

Il en est de même pour la stannite jaune et la mawsonite dont la présence dans les minerais cuprostannifères signifie que le dépôt s'est effectué — même s'il a commencé à une température supérieure — à une température correspondante à la zone de stabilité de ces minéraux — l'épuisement rapide du faible « excès » de cuivre présent pouvant amener ensuite au dépôt de la stannite.

Mais ces considérations ne peuvent être que schématiques, étant donné la complexité de l'histoire des gisements métallifères. Il est possible, ainsi que l'étude des « microstructures » a permis de le constater pour les gisements de Vaulry (France) et Tingha (Australie) qu'une venue secondaire de solutions riches en cuivre ait pu remanier le minerai déjà consolidé et amener au remplacement de la stannite (et de la cassitérite) par de la stannite jaune ou de la mawsonite.

## B. MINÉRAUX CUPROARSENIFÈRES ET CUPROANTIMONIFÈRES.

La transformation polymorphique de la luzonite en énargite ne fait pas intervenir de considérations chimiques et pourrait donc être plus significative des conditions physiques de leur formation. Nous avons vu que la luzonite est moins stable que l'énargite et sa température de transformation donne donc une limite supérieure à la température du gisement au moment de son dépôt. Il faut noter que les résultats obtenus semblent en contradiction avec l'observation au microscope des « microstructures » qui amène à conclure que l'énargite est postérieure et remplace la luzonite. On peut, sans doute, expliquer cette contradiction apparente par le fait que la transformation luzonite - énargite n'a pu être décelée par la méthode, pourtant très sensible, qu'est l'analyse thermique différentielle, ce qui montre que « les deux arrangements (structuraux de la luzonite et de l'énargite) sont à peu près équivalents du point de vue énergétique », ainsi que le signale EVANS pour la blende et la würtzite, et qu'il suffit donc de variations locales, très discrètes, de la température dans le gisement au moment du dépôt (circulation de solutions dans les joints de grains?) pour aboutir à la formation de l'un ou l'autre de ces minéraux.

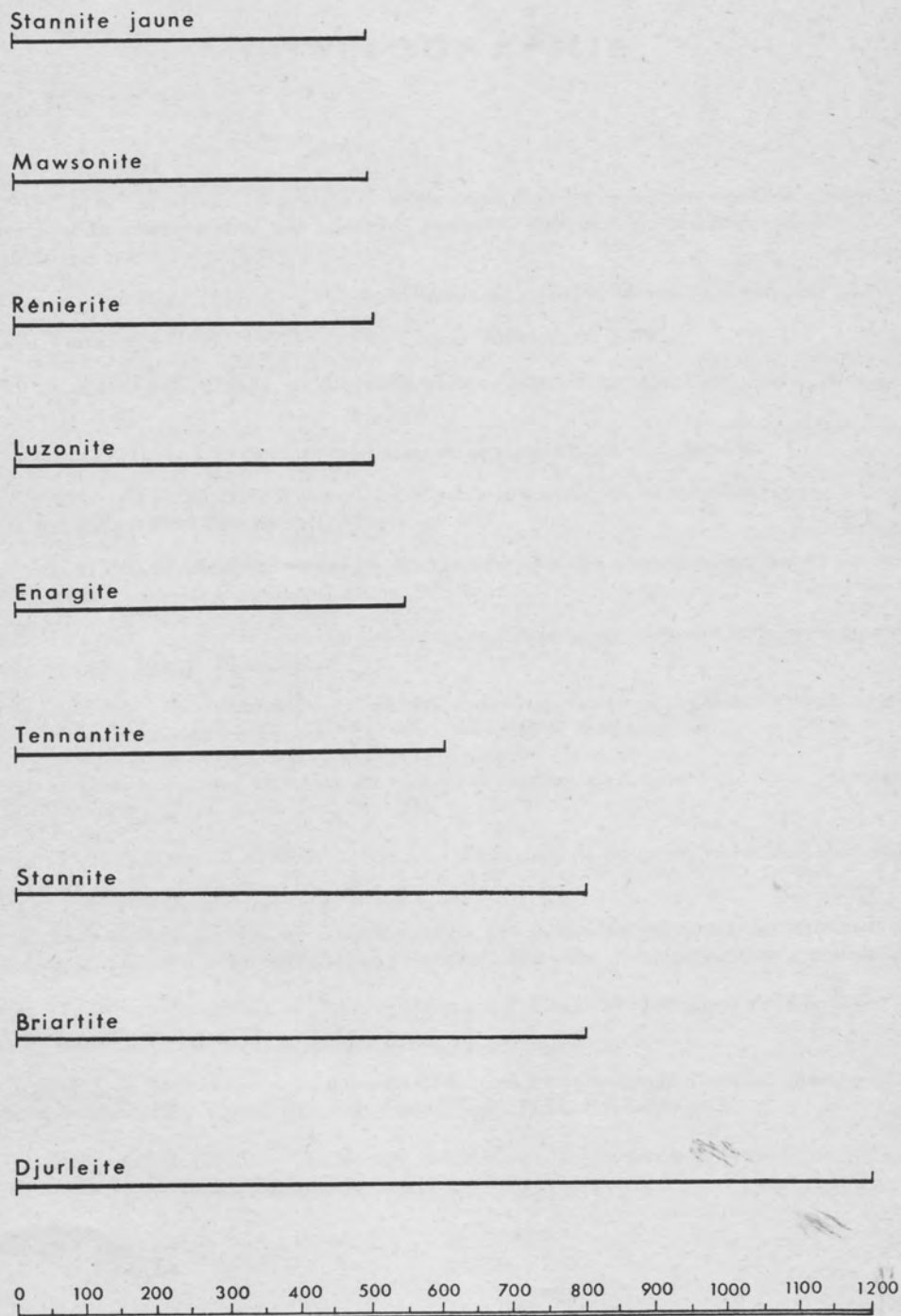
La tennantite est plus stable que l'énargite et la luzonite (bien que dans des limites faibles), et l'analyse thermique différentielle a montré que la transformation énargite - tennantite était endothermique et que l'énergie interne de la tennantite était donc vraisemblablement plus forte que celle de l'énargite. Nous constatons, sans trouver d'explication, qu'il est difficile de concilier cette observation avec le fait que la tennantite est extrêmement répandue dans les gisements (riches en cuivre ou non) alors que l'énargite est beaucoup plus rare et que la luzonite est presque une curiosité minéralogique.

Nous ne pouvons dire que peu de choses de la stibiolumonite, si ce n'est de rappeler qu'elle ne se transforme pas, contrairement à la luzonite, en un terme dimorphe, mais passe directement à la tétraédrite. L'intérêt plus cristallogénique que métallogénique de cette constatation nous amène à formuler une remarque que nous a inspirée la comparaison des deux dernières figures (stabilité thermique et pouvoirs réflecteurs) : les minéraux de cuivre incolores (stannite, briartite, tennantite) sont les plus stables, alors que les plus colorés (mawsonite, renierite, luzonite) sont les moins stables. Cette observation purement casuelle pourrait, elle, être en relation avec l'importance respective des différents types de liaison dans ces minéraux?



Fig. 34

STABILITÉ THERMIQUE  
DE QUELQUES SULFURES DE CUIVRE





En conclusion, nous pensons que la poursuite systématique de ces essais de transformation — sur les constituants des minerais, en général — pourrait contribuer à préciser les données actuelles de la métallogénie. L'analyse thermique différentielle pourrait, de plus par la mesure des chaleurs de transformation apporter une contribution à la connaissance, au moins relative, de l'énergie réticulaire de ces minéraux : le lien entre la cristallogénie et la métallogénie a, en effet, déjà été souligné par différents auteurs, notamment par F. LEUTWEIN qui utilise l'énergie réticulaire (calculée) pour l'établissement de l'ordre de succession des minéraux dans les gisements métallifères.

## BIBLIOGRAPHIE

- BAILLY R. (1947). — Utilisation des radiations infrarouges dans les recherches minéralogiques et en particulier pour la détermination des minéraux opaques. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **70**, n° 49, p. 152.
- BERMAN H., GONYER F.-A. (1939). — Re-examination of colusite. *Amer. Mineralogist*, **24**, p. 377-381.
- BERRY L.-G., THOMPSON R.-M. (1962). — *The Peacock Atlas*. New York.
- BOWIE S.-H.-U., TAYLOR K. (1958). — A system of ore minerals identification. *Ming. Mag.*, G. B., **99**, p. 265-277.
- BROCKWAY L.-O. (1934). — La structure cristalline de la stannite. *Zs. Kr.*, **89**, 434.
- CAMBON T. (1949). — Contribution à l'emploi des méthodes optiques en métallographie microscopique. *Publ. sci. techn. Ministère de l'Air*, Paris, n° 236.
- CAPDECOMME L. (1938). — Recherches sur les mesures de pouvoirs réflecteurs au moyen du microscope. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **61**, p. 5-118.
- CAPDECOMME L. (1939). — Sur le sens de dispersion de l'anisotropie dans les minéraux opaques. *C. R. Acad. Sci. Fr.*, **208**, p. 2086-2088.
- CAPDECOMME L. (1939). — Nouveau dispositif destiné à des comparaisons précises de pouvoirs réflecteurs en lumière polarisée quasi normale. *Rev. Opt. théorique et instrumentale*, **18**, p. 57-65.
- CAPDECOMME L. (1942). — Sur l'inversion du sens de dispersion de l'anisotropie dans quelques cristaux orthorhombiques. *C. R. Acad. Sci., Fr.*, **215**, p. 88-90.
- CAPDECOMME L., JOURAVSKY G. (1937). — Sur les indicatrices de pouvoirs réflecteurs des cristaux peu absorbants. *C. R. Acad. Sci., Fr.*, **204**, p. 137-139.
- CAPDECOMME L., ORCEL J. (1941). — Détermination des propriétés optiques des cristaux opaques à l'aide du microscope métallographique polarisant. *Rev. Opt. théorique et instrumentale*, p. 47-114.
- CAPDECOMME L., PULOU R. (1954). — Nouveau dispositif d'analyse thermique différentielle. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **77**, p. 969-973.
- CASTAING R. (1951). — Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Thèse, Fac. Sci. Univ. Paris, Publ. ONERA, n° 55.
- CASTAING R., DESCAMPS J. (1958). — Le dosage des éléments légers par le microanalyseur à sonde électronique. *Rech. aéronaut., Fr.*, **63**, p. 41-51.

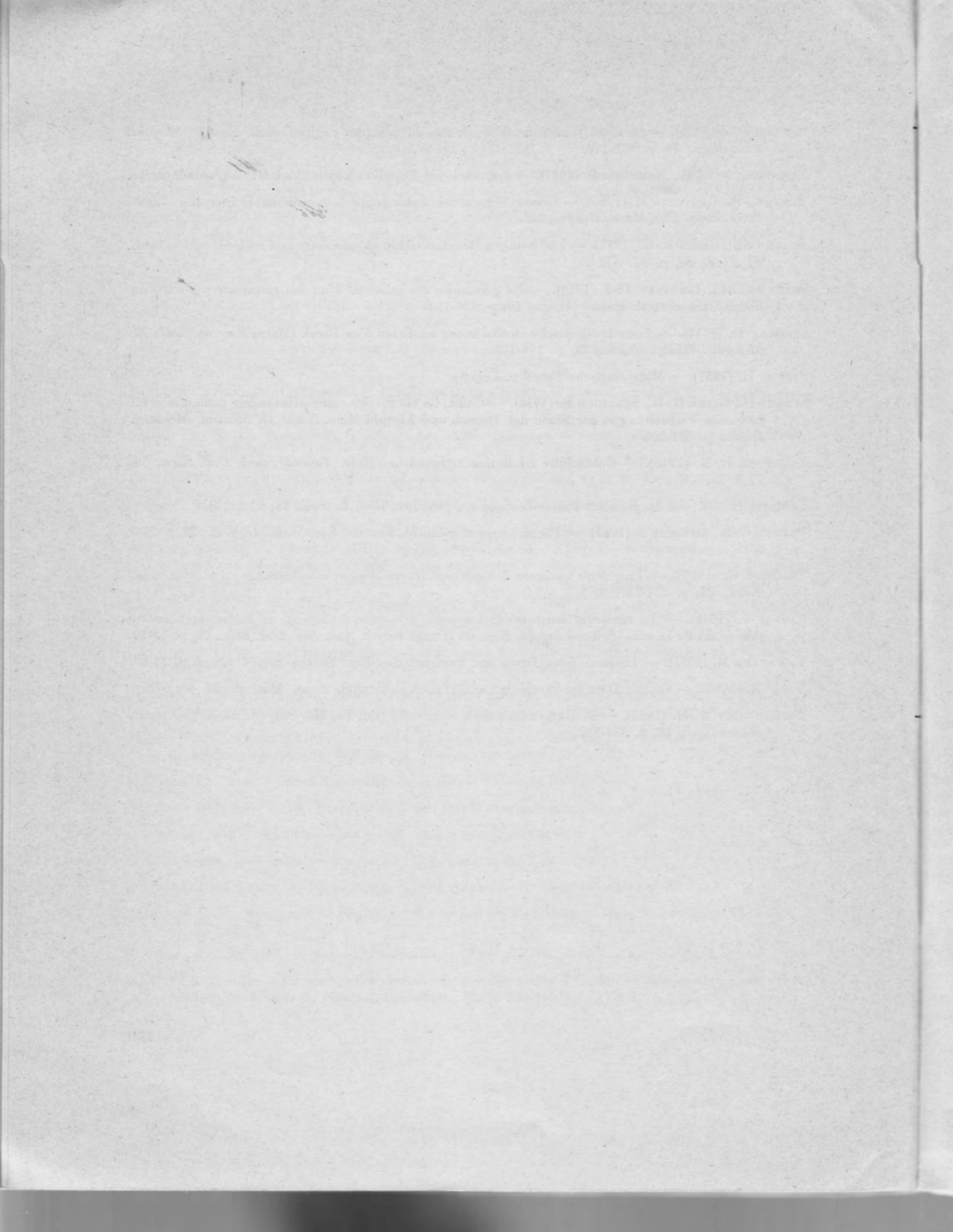
- CLARINGBULL G.-F., HEY M.-E. (1955). — Isostannite, Priv. Comm. Min. Soc. London, n° 91 (in Strunz).
- COGNAT M. (1962). — La balance automatique Ugine - Eyraud, série B, 60. Rapport 487. Société d'Electrochimie d'Ugine.
- DE JONGH (1930). — Structure de la germanite,  $Cu_3(Fe, Ge)S_4$ . *Zs. Kr.*, 73, 176.
- DJURLE S. (1958). — An X Ray Study on the system Cu - S. *Acta Chem. Scand.*, 12, p. 1415.
- EVANS R.-C. (1954). — Chimie et structure cristalline. *Trad. J. Bardolle*, 330 p., éd. Dunod (Paris).
- FLEISCHER M. (1950). — Renierite, in « discredited minerals ». *Amer. Mineralogist*, 35, p. 136.
- FRANCOTTE J., LEVY C., MOREAU P., OTTENBURGS R. (1965). — La briartite,  $Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$ , une nouvelle espèce minérale. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, p. 432-437.
- FRENZEL G. (1959). — Idaït und « blaubleibender covellin ». *Neues Jb. Mineral., Abhdlg Dtsch*, 93, p. 87-132.
- FRENZEL G. (1963). — On crystal data for idaïte. *Amer. Mineralogist*, 48, 676.
- GAINES R.-V. (1957). — Luzonite, famatinite and some related minerals. *Amer. Mineralogist*, 42, p. 766-779.
- GALOPIN R. (1947). — Observations sur la dispersion du plan de polarisation après réflexion normale sur les minéraux métalliques anisotropes. *Schweiz. miner. Petrogr. Mitt.* 27, p. 190-235.
- GAUDIN A.-M., DICKE G. (1939). — The pyrosynthesis, microscope study and iridescent filming of sulfide compounds of copper, with arsenic, antimony and bismuth. *Econ. Geol., U. S. A.*, 34, p. 49-81.
- GEHLEN V., PILLER H. (1964). — On errors of reflectivity measurements and calculations of refractive index  $n$  and absorption coefficient  $k$ . *Beitr. Mineral. Petrogr. Dtsch.*, 10, p. 94-110.
- GRAY I.-M., MILLMAN A.-P. (1962). — Reflection characteristics of ore minerals utilisation. *Econ. Geol., U. S. A.*, 57, p. 325-349.
- GUILLEMIN, CAPITANT M. (1960). — Utilisation de la microsonde électronique de Castaing pour des études minéralogiques. 21<sup>e</sup> *Internation. Geol. Congr.*, 21, p. 201-204.
- HALLIMOND A.-F. (1953). — Manual of the Polarizing Microscope, Cooke - Troughton - Simms.
- HALLIMOND A.-F. (1957). — Direct measurement of standard reflectances with the microphotometer. *Mineral. Mag., G. B.*, 31, p. 487-494.
- HALLIMOND A.-F. (1960). — On slow polishing. *Neues Jb. Mineral., Abhdlg Dtsch*, 94, p. 1441-1446.
- HARCOURT G. (1937). — The distinction between enargite and famatinite (luzonite). *Amer. Mineralogist*, 22, p. 517-525.
- HOCART R., WEYL R. (1947). — Symétrie et réseau structural apparent de la luzonite. *C. R. Acad. Sci. fr.*, p. 194-195.
- IMAI H. (1949). — The copper ore from the Mankayan Mine - Luzon - Philippine Island with special reference to the problem of luzonite, famatinite and enargite. *Jap. J. Geol. Geogr., Trans.*, 21, p. 57-69.
- IVANOV V.-V., PYATENKO Y.-A. (1956). — A propos de la köstérite. *Zap. Vsesojuzn. mineral. Obshch.*, S. S. S. R., 88, p. 165-168.
- KARAPETJAN A.-I. (1963). — Renierite et germanite dans les minerais d'un gisement de chalcopryrite. *Zap. Vsesojuzn. mineral. Obshch. S. S. S. R.*, 92, p. 594-597.
- KHOURCHOUDIAN E.-K., GUEVORKIAN S.-V. (1962). — Identification de la renierite par les rayons X. *Dokl. Akad. Nauk.*, S. S. S. R., 35, p. 71-74.

- KISSELEV A.-I. (1948). — La stannite à zinc et argent du gisement d'Arga-Ynynnakh. *Trav. Inst. Rech. Magadan*, **3**, p. 113-117.
- LAMBOT H. (1950). — Sur la renierite. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, **73**, p. 183-186.
- LONDON R.-E., MCGILNOR A.-H. (1933). — Colusite, a new mineral of the sphalerite group. *Amer. Mineralogist*, **18**, p. 528-533.
- LEGRAYE M. (1933). — Un sulfure double de cuivre et de fer particulier des minerais de cuivre du Katanga : bornite orange ou chalmersite (?). *Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg.*, **5**, 19, 262.
- LE BIHAN T. (1966). — Communication personnelle (sous presse).
- LEVY C. (1956). — La stannite jaune du gisement de Vaulry, Haute-Vienne. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **79**, p. 383-391.
- LEVY C. (1965). — Analyse thermique différentielle des minerais sulfurés. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **81**, p. 29-34.
- LEVY C. (1965). — Dispersion des pouvoirs réflecteurs et symétrie de la « stannite normale », la « stannite jaune » et la « bornite orange ». *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **88**, XLVI.
- LEVY C., PROUVOST J. (1957). — Rapport entre la chalcopryrite, la stannite et la renierite. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **80**, p. 59-66.
- LOGINOVA L.-A. (1960). — Une expérience de mesure des constantes optiques de la germanite et de la renierite. *Inst. Minéral. Geokhim. S. S. S. R.*, **4**, p. 224-234.
- MARKHAM N.-L., LAWRENCE L.-J. (1965). — Mawsonite, a new copper-iron-tin sulfide from Mont-Lyell, Tasmania and Tingha, New South Wales. *Amer. Mineralogist*, **50**, p. 900-908.
- MAUREL C. (1964). — Types de réactions d'oxydation observés au cours de l'analyse thermique différentielle, dans l'air, de minéraux sulfurés et arseniés de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag et Pb. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **87**, p. 377-384.
- MAZIERES C. (1961). — Etude sur microéchantillons, des phénomènes thermiques liés aux transformations structurales. Thèse, Paris (Masson).
- MERWIN H.-E., LOMBARD R.-H. (1937). — The system Cu, Fe, S. *Econ. Geol., U. S. A.*, **32**, p. 203-284.
- MOH G. (1960). — Experimentelle Untersuchungen an Zinnkiesen und analogen germaniumverbindungen. *Neues Jb. Mineral., Abhdlg. Dtsch.*, **94**, p. 1125-1146.
- MONCLOVA R.-C. (1930). — Recherches sur la décomposition de quelques minéraux du groupe du mispickel. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **53**, p. 491-505.
- MURDOCH J. (1916). — Microscopical determination of the opaque minerals, New York.
- MURDOCH J. (1953). — X ray investigation of colusite, germanite and renierite. *Amer. Mineralogist*, **38**, p. 794-801.
- NELSON R. (1939). — Colusite. Its occurrence, paragenesis, and genetic significance. *Amer. Mineralogist*, **24**, p. 369-376.
- OEHMICHEN J.-P. (1954). — Un photomètre linéaire et logarithmique. *Toute la radio*, 190.
- ORCEL J. (1927). — Recherches sur la composition des chlorites. Thèse. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **50**, p. 75-456.
- ORCEL J. (1928). — Notes sur les caractères microscopiques des minéraux opaques, principalement en lumière polarisée. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **51**, p. 197-210.



- ORCEL J. (1935). — L'éclat des minéraux et la mesure de leur pouvoir réflecteur au moyen du microscope photoélectrique. *Arch. du Muséum* (5<sup>e</sup>), 12, p. 171-189.
- ORCEL J. (1937). — Sur l'existence de l'érubescite orange et d'un nouveau sulfure double de cuivre et de fer dans l'érubescite de Vaulry (Haute-Vienne). *C. R. 70<sup>e</sup> Congr. Soc. Sav.*, 6, p. 135-139.
- ORCEL J. (1943). — Composition minéralogique et structure des zones cuprifères du minerai stannifère de Vaulry (Haute-Vienne); caractères du nouveau type de stannite qu'elles renferment. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 66, 435.
- ORCEL J., BERTHELOT C. (1930). — Les Minerais, Baillière et fils, p. 21-79.
- ORCEL J., RIVIERA-PLAZA (1928). — Etude microscopique de quelques minerais métalliques du Pérou. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 51, 230.
- ORLOVA Z.-V. (1956). — Recueil d'analyses chimiques des minerais du N.-E. de l'U. R. S. S. *Trav. Inst. Rech. Magadan*, 276.
- PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL C. (1958). — Dana's System of Mineralogy, I, éd. J. Wiley and sons. New York.
- PARRAVANO N., DE CESARIS P. (1912). — Les sulfoantimonites de cuivre. *Atti Accad. nazion. Lincei*, 21, p. 798-802.
- PAULING-WEINBAUM (1934). — The crystal structure of enargite,  $Cu_3 As S_4 Zs. Kr.$ , 88, 48.
- PICOT P., SAINFELD P., VERNET J. (1963). — Découverte de germanite en France. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 86, p. 299-300.
- PICOT P., SCOLARI G., TROLY G. (1963). — Nouvelles données sur la paragenèse du minerai de la mine de M'Passa (République du Congo) et comparaison avec d'autres gisements de l'Afrique Centrale. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 86, p. 355-358.
- PICOT P., TROLY G., VINCIENNE H. (1963). — Précisions nouvelles sur les minéralisations de Chizeuil (Saône-et-Loire). *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 86, p. 373-375.
- PROUVOST J. (1960). — Transformations expérimentales des sulfures métalliques naturels, étude de leur mécanisme. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 83, p. 265-294.
- PUDOVKINA I.-A. (1957). — Méthodes précises de détermination du pouvoir réflecteur et de la dureté des minéraux et des minerais. *Sov. Meth. Miner. Geol. Tekh.*, p. 139-183.
- RAGUIN E., MACHAIRAS J. (1956). — Procédé pratique de comparaison des pouvoirs réflecteurs au microscope minéralographique. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 79, p. 353-354.
- RAMDOHR P. (1944). — Zum Zinnkiesproblem. *Akad. Wissench. Berlin*.
- RAMDOHR P. (1960). — Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin.
- RINNE F. (1949). — La Science des roches, Delamarre, p. 633-667.
- ROSE A.-J. (1957). — Tables et abaques..., 142 p., publ. C. N. R. S.
- ROSEBOOM E.-H. (1962). — Djurleite,  $Cu_{1.98} S$ , a new mineral. *Amer Mineralogist*, 47, 1181.
- ROSEBOOM E.-H., KULLERUD G. (1958). — The system Cu Fe S *Carnegie Inst. Washington Year book*, 57, p. 22-227.
- ROUTHIER P. (1963). — Les gisements métallifères, Masson, Paris.
- SABATIER G. (1954). — La mesure des chaleurs de transformation à l'aide de l'analyse thermique différentielle. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 77, p. 953-968.

- SABATIER G. (1956). — Analyse thermique différentielle de quelques sulfures. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 79, p. 172-174.
- SCHNEIDERHOHN H., RAMDOHR P. (1931). — Lehrbuch der Erzmikroskopie. Trad. Ht Com<sup>t</sup>. Madagascar.
- SCLAR C.-B., DROVENIK M. (1960). — Lazarevicite, a new cubic copper - arsenic sulfide from Bor, Jugoslavia, *Prog. Ann. Meet.*, Denver, 202.
- SCLAR C.-B., GEIER B.-H. (1957). — The paragenetic relationship of germanite and renierite. *Econ. Geol., U. S. A.*, 52, p. 612-631.
- SMIRNOV F.-L., IAKOVLEV L.-I. (1959). — La germanite des minerais d'un des gisements pyriteux du Kazakhstan central. *Miner. Museja*, 10, p. 180-184.
- STROKAY K. (1944). — Erzmikroskopische Beobachtung an Erzen Von Reesk (Matra Banyá). *Neues Jb. Mineral. Abhdlg., Dtsch.*, 29, p. 104-128.
- STRUNZ H. (1957). — Mineralogische Tabellen. Leipzig.
- STRUNZ H., GEIER B.-H., SEELIGER E. (1958). — Gallit,  $Cu Ga S_2$ , das erste selbständige galliummineral und seine Verbreitung in der Erzen der Tsumeb und Kipushi Mine. *Neues Jb. Mineral. Monatsch. Dtsch.*, p. 241-264.
- THOMPSON R.-M. (1946). — Goldfieldite : tellurian tetrahedrite. *Univ. Toronto Stud. Geol. Serv.*, 50, 77 à 78.
- THOREAU (1928). — « Le gisement Prince-Léopold ». *Mém. Inst. Géol. Louvain*, 14, n<sup>o</sup> 3, 273.
- TOLMAN C.-F., AMBROSE J. (1934). — The rich ores of goldfield, Nevada. *Econ. Geol., U. S. A.*, 29, p. 255-279.
- TOUBEAU G. (1965). — Propriétés optiques des wolframites en diascopie infra-rouge. *Ann. Soc. Géol. Nord.*, 84, p. 237-247.
- VAES J.-F. (1948). — La renierite (anciennement appelée « bornite orange »), un sulfure germanifère provenant de la mine Prince-Léopold, Kipushi (Congo belge). *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 72, p. 13-19.
- WATANABE M. (1951). — Luzonite from Japan and Formose. *Ser. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 4, p. 33-45.
- YUND R. (1963). — Crystal Data for synthetic  $Cu_{5,5x} Fe_x S_{6,5x}$  (idaïte). *Amer. Mineralogist*, 48, 672.
- ZACHARIESEN W.-M. (1933). — X Ray examination of colusite  $(Cu, Fe, Mo, Sn)_4 (S, As, Te)_{3-4}$ . *Amer. Mineralogist*, 18, p. 534-537.



**PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES**



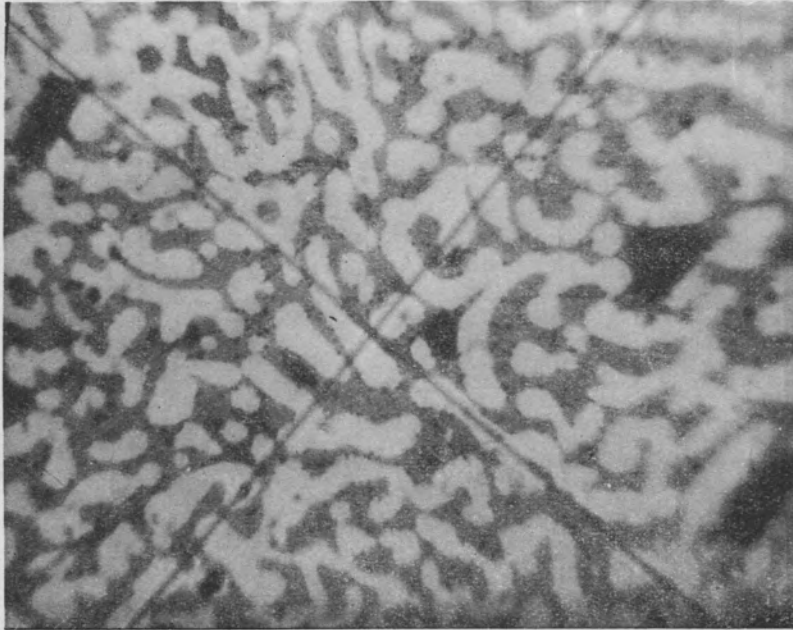
PLANCHE I

STANNITE JAUNE ET RENIERITE

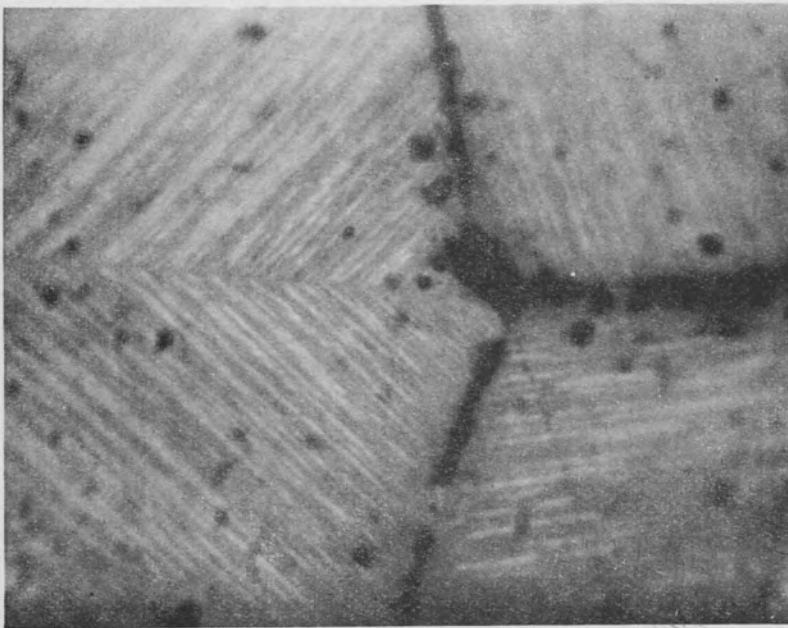
Transformations par voie thermique

FIG. 1. — Stannite jaune après chauffage à 500° : Exsolutions de bornite (gris foncé) dans la stannite de néoformation (gris clair). × 1 000.

FIG. 2. — Renierite après chauffage à 500° : Exsolutions en « chevrons » de bornite (gris foncé) dans la briartite de néoformation (gris clair). × 1 000.



1



2

PLANCHE II

STANNITE

Microphotographies de lames minces en lumière  
transmise infrarouge

FIG. 1. — Microcristaux en texture grenue :

a) Lumière polarisée.  $\times 100$ .

b) Lumière analysée.  $\times 100$ .

FIG. 2. — Macles polysynthétiques :

a) Lumière polarisée.  $\times 100$ .

b) Lumière analysée.  $\times 100$ .



1 a



1 b



2 a



2 b



PLANCHE III

GERMANITE

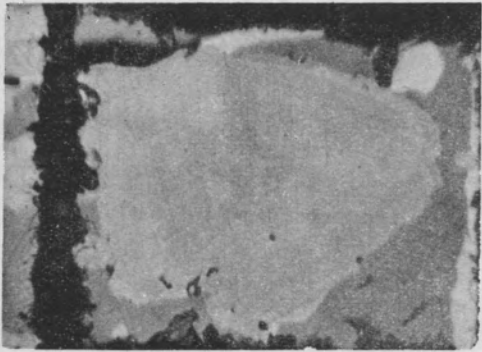
Etude par balayage à la microsonde électronique  
(300 microns)

FIG. 1. — Microphotographie.  $\times 300$ .

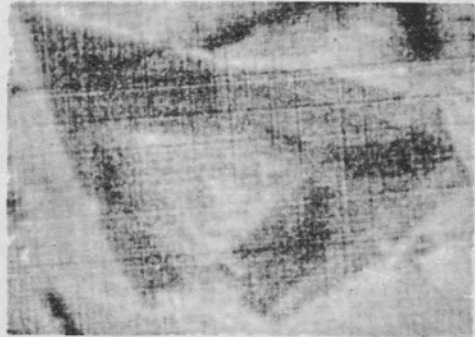
FIG. 2. — Fer.

FIG. 3. — Germanium + tungstène.

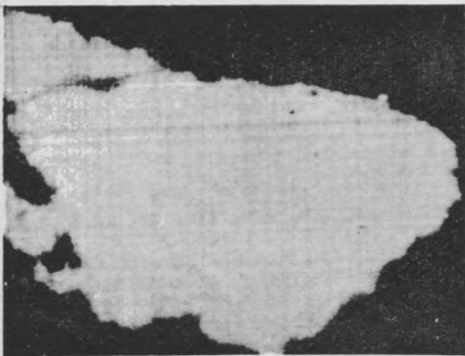
FIG. 4. — Tungstène.



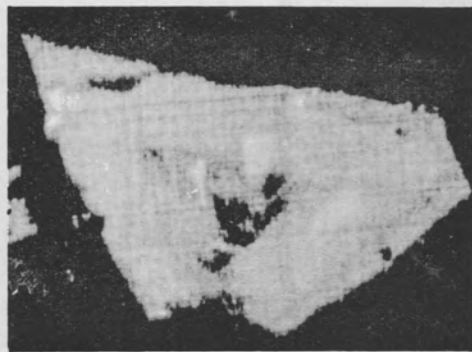
1



2



3



4

PLANCHE IV

ÉNARGITE ET LUZONITE

Étude par balayage à la microsonde électronique

FIG. 1. — Aspect microscopique.  $\times 250$ .

FIG. 2. — Arsenic.

FIG. 3. — Antimoine.

FIG. 4. — Fer.



1



2



3



4



PLANCHE V

ÉNARGITE

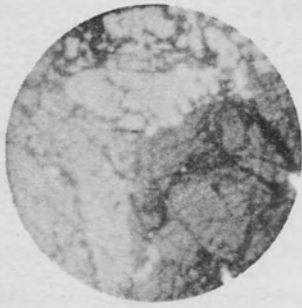
Microphotographies de lames minces  
en lumière transmise infrarouge

FIG. 1. — Cristaux différemment orientés :

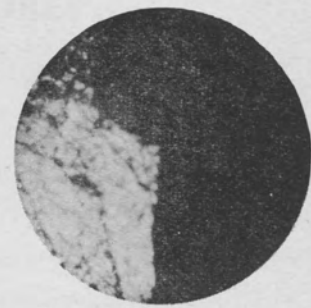
- a) Lumière polarisée (on peut remarquer le pléochroïsme extrêmement net de l'énargite).
- b) Lumière analysée.

Les zones très facilement repérables en lumière transmise ne sont pas visibles en lumière réfléchie.

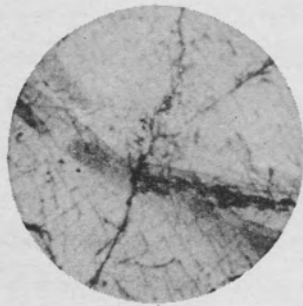
FIG. 2. — Cristaux zonés.



1 a



1 b



2 a



2 b



## TABLE DES FIGURES

Nos	Pages.
1. Voltmètre électronique du microphotomètre.....	22
2. Répartition spectrale de la source xenon X BO 150 W.....	29
3. Stannite, stannite jaune et bornite orange. Composition chimique.....	39
4. Stannite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs (éch. n° 2).....	52
5. Stannite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs (éch. n° 1).....	52
6. Stannite jaune. Dispersion des pouvoirs réflecteurs (éch. n° 12).....	54
7. Stannite jaune. Dispersion des pouvoirs réflecteurs (éch. n° 11).....	54
8. Bornite orange. Dispersion des pouvoirs réflecteurs (éch. n° 18).....	55
9. Bornite orange. Dispersion des pouvoirs réflecteurs (éch. n° 15).....	58
10. Mawsonite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	58
11. Idaïte. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	61
12. Composé artificiel $Cu_5 Fe S_6$ . Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	62
13. Idaïte, bornite orange et composé artificiel $Cu_5 Fe S_6$ . Dispersion des pouvoirs réflecteurs...	64
14. Stannite, stannite jaune et mawsonite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	65
15. Kōstérite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	67
16. Stannite. Analyses thermique différentielle et thermo-pondérale (sous argon).....	69
17. Stannite. Analyses thermique différentielle et thermopondérale (dans l'air).....	71
18. Germanite et briartite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	84
19. Renierite de Kipushi. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	88
20. Renierite de Tsumeb. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	88
21. Renierite et mawsonite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	91
22. Gallite et briartite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	91
23. Renierite. Analyses thermique différentielle et thermopondérale (sous argon).....	94



	Pages.
24. Renierite. Analyses thermique différentielle et thermopondérale (dans l'air).....	98
25. Enargite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	108
26. Luzonite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	111
27. Stibioluzonite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	113
28. Luzonite. Analyses thermique différentielle et thermopondérale (sous argon).....	114
29. Enargite et tennantite de néoformation. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	115
30. Stibioluzonite. Analyse thermopondérale (sous argon).....	120
31. Enargite. Analyses thermique différentielle et thermopondérale (dans l'air). Luzonite. Analyse thermopondérale (dans l'air).....	123 et 124
32. Colusite et sulvanite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	137
33. Goldfieldite, tennantite et tétraédrite. Dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	139
34. Stabilité thermique de quelques sulfures de cuivre.....	153
35. Dispersion des pouvoirs réflecteurs de quelques sulfures de cuivre.....	en poche.

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
Sommaire.....	3
Résumé.....	5
INTRODUCTION.....	
I. Minéraux étudiés.....	9
II. Propriétés étudiées.....	10
A. <i>Composition chimique</i> .....	10
B. <i>Structure</i> .....	10
C. <i>Propriétés optiques</i> .....	10
D. <i>Stabilité thermique</i> .....	11
CHAPITRE I	
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	
I. Analyse à la microsonde électronique de Castaing.....	15
II. Etude aux rayons X.....	16
III. Etablissement des courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs.....	17
A. <i>Rappel de quelques définitions</i> .....	17
B. <i>Principe de la méthode</i> .....	18
C. <i>Description de l'appareillage</i> .....	20
1. <i>Source lumineuse</i> .....	20
2. <i>Microscope</i> .....	20
3. <i>Dispositif de mesure</i> .....	20

	Pages.
D. <i>Méthode expérimentale</i> .....	22
1. Mise en place de l'étalon.....	23
2. Mesure des pouvoirs réflecteurs de l'étalon.....	23
3. Mise en place du minéral étudié.....	24
4. Mesure des pouvoirs réflecteurs du minéral étudié.....	24
E. <i>Précision des mesures</i> .....	25
IV. <i>Etude des propriétés optiques en lumière transmise polarisée infrarouge</i> ..	25
V. <i>Essais thermiques</i> .....	29
A. <i>Analyse thermique différentielle</i> .....	29
1. Appareillage.....	29
2. Conditions expérimentales.....	30
B. <i>Analyse thermopondérale</i> .....	31
C. <i>Etude de sections polies chauffées</i> .....	31

## CHAPITRE II

<b>STANNITE, STANNITE JAUNE, BORNITE ORANGE, MAWSONITE, IDAÏTE, KOSTÉRITE</b> .....	33
I. <i>Historique</i> .....	35
II. <i>Description des minéraux</i> .....	36
III. <i>Composition chimique</i> .....	37
A. <i>Stannite jaune et bornite orange</i> .....	37
B. <i>Mawsonite</i> .....	39
C. <i>Idaïte</i> .....	41
D. <i>Köstérite</i> .....	43
IV. <i>Propriétés structurales</i> .....	45
A. <i>Bornite orange et mawsonite</i> .....	45
B. <i>Stannite, stannite jaune et mawsonite</i> .....	45
C. <i>Idaïte</i> .....	48
D. <i>Köstérite</i> .....	48
V. <i>Propriétés optiques</i> .....	49
A. <i>Stannite</i> .....	50
B. <i>Stannite jaune</i> .....	50
C. <i>Bornite orange et mawsonite</i> .....	55

	Pages
D. <i>Idaïte</i> .....	59
E. <i>Discussion des résultats</i> .....	64
F. <i>Köstérite</i> .....	66
VI. <b>Transformations par voie thermique</b> .....	68
A. <i>Stannite</i> .....	68
B. <i>Stannite jaune</i> .....	68
C. <i>Mawsonite</i> .....	70
D. <i>Analyses thermiques de la stannite dans l'air</i> .....	70

### CHAPITRE III

<b>BRIARTITE, RENIERITE, GERMANITE, GALLITE</b> .....	73
I. <b>Historique</b> .....	75
II. <b>Description des minéraux</b> .....	76
III. <b>Composition chimique</b> .....	77
A. <i>Briartite</i> .....	77
B. <i>Renierite</i> .....	77
C. <i>Germanite</i> .....	80
D. <i>Gallite</i> .....	81
IV. <b>Propriétés structurales</b> .....	83
V. <b>Propriétés optiques</b> .....	84
A. <i>Briartite</i> .....	84
B. <i>Germanite</i> .....	87
C. <i>Renierite</i> .....	87
D. <i>Gallite</i> .....	90
VI. <b>Transformations par voie thermique</b> .....	93

### CHAPITRE IV

<b>ÉNARGITE, STIBIOÉNARGITE, LUZONITE, STIBIOLUZONITE, FAMATINITE</b> .....	99
I. <b>Historique</b> .....	101
II. <b>Description des minéraux</b> .....	102
III. <b>Composition chimique</b> .....	103
A. <i>Enargite</i> .....	103
B. <i>Luzonite - stibioluzonite</i> .....	104



	Pages.
IV. Propriétés structurales.....	105
V. Propriétés optiques.....	108
A. <i>Enargite</i> .....	108
B. <i>Luzonite</i> .....	110
C. <i>Stibioluzonite</i> .....	111
VI. Transformations par voie thermique.....	113
A. <i>Enargite et luzonite</i> .....	115
B. <i>Stibioluzonite</i> .....	120

## CHAPITRE V

COLUSITE, SULVANITE, GOLDFIELDITE TENNANTITE, TÉTRAÉDRITE.....	125
I. Historique.....	127
II. Description des minéraux.....	128
III. Composition chimique.....	129
A. <i>Colusite</i> .....	129
B. <i>Goldfieldite, tennantite, tétraédrite</i> .....	129
C. <i>Sulvanite</i> .....	132
IV. Propriétés structurales.....	132
V. Propriétés optiques.....	135
A. <i>Colusite et sulvanite</i> .....	135
B. <i>Goldfieldite, tennantite, tétraédrite</i> .....	139
1. <i>Tennantite et tétraédrite</i> .....	139
2. <i>Goldfieldite et tennantite tellurifère</i> .....	140
CONCLUSION.....	145
I. Résumé des résultats.....	147
II. Considérations sur les propriétés optiques des minéraux opaques.....	149
A. <i>Possibilités de détermination des minéraux opaques</i> .....	150
B. <i>Essais de corrélation entre la cristallographie et les propriétés optiques des sulfures de cuivre</i> .....	150
III. Considérations sur les essais de transformation des minéraux par voie thermique.....	151
A. <i>Minéraux cuprostannifères et cuprogermanifères</i> .....	151
B. <i>Minéraux cuproarsenifères et cuproantimonifères</i> .....	152
Bibliographie.....	155
Planches photographiques (I à V).....	161
Table des illustrations.....	173

# MÉMOIRES DU B. R. G. M.

Nos		Prix
1	A. CHERMETTE (1960). — Les ressources de la France en spath-fluor, 56 p., 16 fig. ....	12,97
2	J. FABRE (1961). — Contribution à l'étude de la zone houillère en Maurienne et en Tarentaise (Alpes de Savoie), 315 p., 38 fig, 26 pl., 8 dpl. h.-t., 10 pl. h.-t., 1 carte coul. dpl. h.-t. ....	86,78
3	M. ARNOULD (1961). — Etude géologique des migmatites et des granites précambriens du Nord-Est de la Côte-d'Ivoire et de la Haute-Volta méridionale, 175 p., 44 fig., 12 pl. ....	32,50
	<i>Annexe</i> (1960). — Monographie des massifs de migmatites et de granites précambriens du Nord-Est de la Côte-d'Ivoire et de la Haute-Volta méridionale, 33 p. + 432 p., fig., multigraphiée, à tirage limité. ....	22,00
4	« Colloque » sur le Lias français (1961), 862 p., fig., 21 pl. h.-t. ....	285,00
5	L. RENAUD (1961). — Le Précambrien du Sud-Ouest de la Mauritanie et du Sénégal oriental, 141 p., 11 fig., 12 pl. ....	30,00
6	R. FEYS (1963). — Etude géologique du Carbonifère briançonnais (Hautes-Alpes), 387 p., 165 fig., 29 pl. h.-t., 1 schéma dpl. h.-t., 2 cartes coul. dpl. h.-t. ....	120,00
7	P. ELOUARD (1962). — Etude géologique et hydrogéologique du Guebla mauritanien et de la vallée du Sénégal, 252 p., 31 fig., 28 pl. h.-t., 8 pl. photo h.-t. ....	30,00
8	J. TRICART (1961). — Notice explicative de la carte géomorphologique du Delta du Sénégal, 118 p., 4 pl., 9 pl. h.-t., 3 dpl. h.-t. coul. ....	30,00
9	G. LIENHARDT (1962). — Géologie du bassin houiller du Jura et des morts-terrains, XIX + 449 p., 159 fig., 14 pl., 1 pl. coul., 15 dpl. h.-t. ....	95,00
10	J. DUCELLIER (1962). — Formations cristallines et métamorphiques Centre et Nord Haute-Volta, 320 p., 41 fig., 3 dpl. h.-t., 8 pl. h.-t., 2 cartes dpl. h.-t., 6 cartes coul. dpl. h.-t. (Rés. angl., port., all.) ..	125,00
11	M. SLANSKY (1962). — Contribution à l'étude du bassin sédimentaire côtier du Dahomey et du Togo, 270 p., 91 fig., 8 pl., 1 carte coul. dpl. h.-t. ....	30,00
12	R. DARS (1961). — Les formations sédimentaires et les dolérites du Soudan occidental (Afrique de l'Ouest), 329 p., 85 fig., 1 dpl. h.-t., 27 pl. h.-t., 2 cartes dpl. h.-t. ....	30,00
13	M. DÉFOSSEZ (1963). — Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de la boucle du Niger, 174 p., 22 fig., 7 pl., 15 dpl. h.-t., 2 cartes coul. dpl. h.-t. ....	30,00
14	G. MATHERON (1962). — Traité de géostatistique appliquée, tome I, 333 p., 78 fig., 6 abaques. ....	80,00
15	« Colloque » sur le Trias de la France et des régions limitrophes (1963), 742 p., nombreuses figures et dpl. h.-t. ....	207,00
16	A. LEFAVRAIS-RAYMOND (1962). — Contribution à l'étude géologique de la Bresse d'après les sondages profonds, 170 p., 50 fig., 10 pl. h.-t., 4 dpl. h.-t. ....	25,00
17	S. FREINEIX et A. GORODISKI (1963). — Bivalves éocènes du Sénégal; première partie, 123 p., 13 pl. ....	35,00
18	B. BESSOLES (1962). — Géologie de la région de Bria et d'Ippy (République Centrafricaine). Contribution à l'étude de la migmatisation, 205 p., 13 fig., 13 pl., 6 pl. h.-t., 1 carte coul. dpl. h.-t. ..	30,00
19	R. DÉGALLIER (1962). — Hydrogéologie du Ferlo septentrional (Sénégal), 44 p., 29 dpl. h.-t., 1 carte coul. dpl. h.-t. ....	30,00
20	G. GUÉRIN-VILLEAUBREIL (1962). — Hydrogéologie en Côte-d'Ivoire, 43 p., 80 dpl. h.-t. ....	30,00
21	Ch. GREBER (1965). — Flore et stratigraphie du Carbonifère des Alpes françaises, 380 p., 11 tabl., 37 fig., 60 pl. h.-t., carte coul. dpl. h.-t. ....	200,00
22	G. MACHAIRAS (1963). — Métallogénie de l'or de la Guyane française, 210 p., 34 fig., 1 pl. coul., 19 pl. h.-t. ....	75,00
23	P.-M. VINCENT (1963). — Les volcans tertiaires et quaternaires du Tibesti occidental (Sahara du Tchad), 307 p., 71 fig., 23 pl. h.-t. ....	86,00
24	G. MATHERON (1963). — Traité de Géostatistique appliquée, tome II, Le Krigeage, 171 p., 71 fig., 1 abaque, nombreux diagr., schémas et grilles. ....	50,00
25	Cl. MÉGNIEN (1964). — Observations hydrogéologiques sur le Sud-Est du Bassin parisien. Les circulations aquifères dans le Jurassique et le Crétacé de l'Yonne, 287 p., 77 fig. ....	97,00
26	C. BENSE (1964). — Les formations sédimentaires de la Mauritanie méridionale et du Mali nord-occidental (Afrique de l'Ouest), 270 p., 61 fig., 20 pl. h.-t., 1 carte coul. dpl. h.-t. 2 feuilles. ....	83,00
27	M. CLIN (1964). — Etude géologique de la haute chaîne des Pyrénées centrales entre le cirque de Troumouse et le cirque du Lys, 379 p., 48 fig., 27 pl. h.-t., 1 carte coul. h.-t. ....	100,00
28	« Colloque » sur le Paléogène (1964), xv + 1107 p. (102 communications), nombreuses fig., 11 dpl. h.-t.	270,00
29	J. BARRÈRE et M. SLANSKY (1965). — Notice explicative de la carte géologique au 1/2 000 000 de l'Afrique Occidentale, 120 p. ....	30,00
30	H. GRILLOT et J. BÉGUINOT et all. (1964). — Méthodes d'analyse quantitative appliquées aux roches et aux prélèvements de la prospection géochimique, 225 p., 17 fig. ....	31,00



3 9001 03462 1485

Nos		Prix
31	L. CHAURIS (1965). — Les minéralisations pneumatolytiques du Massif armoricain, 218 p., 24 fig. 38 tabl., 36 pl. et cartes h.-t. ....	80,00
32	« Colloque international » de Micropaléontologie (1965), xiv + 369 p., 47 fig., 47 pl. h.-t., 1 dpl. h.-t. ....	200,00
33	« Colloque » sur le Dévonien inférieur. (Rennes 1964). Paru 1967, 460 p., (34 communications), 73 fig., 14 pl. photo. ....	180,00
34	« Colloque » sur le Crétacé inférieur (1965), XXI + 840 p., nombreuses fig. et planches. ....	240,00
35	G. SCOLARI (1965). — Etude géologique du Niari oriental (République du Congo) et de ses minéralisations cuivre - plomb - zinc, 224 p., 33 fig., 16 tabl., 23 pl. h.-t., 1 carte coul. dpl. h.-t. ....	120,00
36	J. GREIGERT (1966). — Description des formations crétacées et tertiaires du « Bassin des Iullemmeden », 234 p., 86 fig., 1 carte coul. dpl. en pochette séparée (1).	
37	R. GÉRAUDON (1965). — La série basique de la Rianila, le complexe gabbro-syénitique de l'Iharandahy et leur cadre géologique, sur la côte orientale de Madagascar, 220 p., 24 fig. h.-t., 6 pl. h.-t. ....	66,00
38	B. LEMAIRE (1965). — Etude géologique de l'île Erromango (Nouvelles-Hébrides). Métallogénie locale du manganèse, 185 p., 31 fig., 8 photos aériennes, 5 pl., 3 cartes dpl. h.-t. ....	70,00
39	P. SOLETY (1966). — Les gisements de fluorine de la Provence cristalline (Maures, Tanneron, Esterel), 262 p., 2 fig., 12 pl., 21 cartes et schémas h.-t. ....	80,00
40	J.-P. BASSOT (1966). — Etude géologique du Sénégal oriental et de ses confins guinéo-maliens, 322 p., 44 fig., 4 tabl., 9 pl. h.-t., 2 cartes dpl. h.-t. ....	100,00
41	M. AUDIBERT (1966). — Etude hydrogéologique de la nappe profonde du Sénégal « Nappe Maestrichtienne », 115 p., 48 fig., 5 pl. dpl. h.-t. ....	30,00
42	J. BARRÈRE (1967). — Le groupe précambrien de l'Amsaga entre Atar et Akjoujt (Mauritanie). Etude d'un métamorphisme profond et de ses relations avec la migmatisation, 275 p., 27 fig., 26 tabl., 11 pl. h.-t., 4 cartes dpl. h.-t. ....	150,00
43	C. MONCIARDINI (1966). — La sédimentation éocène au Sénégal, 65 p., 9 fig., 1 pl.-photo h.-t., 14 pl. et 20 coupes h.-t. en annexe. ....	65,00
44	F. WITSCHARD (1965). — Contribution à l'étude géologique, pétrographique et métallogénique des massifs granitiques du Sénégal oriental, 172 p., 31 fig., 12 pl. h.-t., 2 cartes coul. h.-t. ....	165,00
45	J. GONI (1966). — Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques, 68 p., 26 tabl., 3 fig. et 18 pl. photo h.-t. ....	90,00
46	G. AUBERT. — Les coupoles granitiques de Montebraz et d'Echassières (Massif Central français) et la genèse de leurs minéralisations en étain, lithium, tungstène et béryllium ( <i>sous presse</i> ).	
47	H. FAURE (1966). — Reconnaissance géologique des formations sédimentaires postpaléozoïques du Niger oriental, 632 p., 181 fig., 12 pl. h.-t., carte coul. dpl. h.-t. ....	200,00
48	J. GREIGERT et R. POUGNET (1967). — Essai de description des formations géologiques de la République du Niger, 236 p., 23 fig., 5 pl. h.-t. ....	125,00
49	J. DÉPAGNE (1967). — Etude hydrogéologique de la région d'Idini, en vue de l'alimentation en eau de Nouakchott (République Islamique de Mauritanie), 79 p., 20 fig., 6 tabl. ....	35,00
50	H. PALOC (1967). — Carte hydrogéologique de la France : région karstique nord-montpelliéraine - Notice explicative, 229 p., 17 fig., 9 pl.-photo, 1 carte coul. dpl. h.-t. ....	100,00
51	J.-R. VILLEMUR (1967). — Reconnaissance géologique et structurale du bassin de Taoudenni, 172 p., 30 fig., 19 pl. h.-t. ....	40,00
52	Contribution de la Carte Gravimétrique à la Géologie du Massif Armoricaïn (1967), 129 p., (préface et 10 articles), 22 fig., 1 carte double et 5 cartes coul. dpl. h.-t. ....	75,00
53	R. REICHELDT. — Géologie de Gourma (Boucle du Niger) ( <i>à paraître</i> ).	
54	C. LÉVY. (1967) — Contribution à la minéralogie des sulfures de cuivre du type $Cu_3 X S_4$ 178 p., 34 fig., 42 tabl., 5 pl.-photo, 1 pl. dpl. h.-t. ....	85,00
55	R. LILLE. — Etude Géologique du Guidimaka (Mauritanie). Essai de résolution structurale d'une série épimétamorphique ( <i>sous presse</i> ).	
56	P. GY. (1967). — L'échantillonnage des minerais en vrac, Tome I : Théorie Générale, 186 p., 30 fig., 45 tabl.	30,00
57	H. MICHEL et H. PÉLISSONNIER. — Les dimensions des gisements de cuivre dans le Monde. — Essai de métallogénie quantitative ( <i>à paraître</i> ).	
58	« Colloque » sur l'Eocène. Volume I : communications ( <i>sous presse</i> ).	
59	« Colloque » sur l'Eocène. Volume II : comptes rendus des sondages ( <i>à paraître</i> ).	
60	J.-L. MESTRAUD. — Géologie et ressources minérales de la République Centrafricaine ( <i>sous presse</i> ).	

(1) Devient « Publication n° 2 » de la Direction des Mines et de la Géologie de la République du Niger (à demander au « Service des Mines » à Niamey).

## LES ÉDITIONS DU B. R. G. M.

- I. — « **Mémoires du B.R.G.M.** ». — Publication, sans périodicité fixe, destinée à recevoir essentiellement les gros travaux, du genre thèses par exemple, ou traitant d'un sujet important.
- II. — « **Bulletin du B.R.G.M.** » — Précédemment trimestriel, bimestriel depuis 1965.
- Trimestriel : sont parus les n° 1 à 4-1961, 1 à 4-1962, 1 à 4-1963 et 1 à 4-1964.
- Prix : le numéro 6 F, l'année 20 F — Tous les numéros sont disponibles.
- Bimestriel : sont parus les n° 1 à 6-1965, 1 à 6-1966 et 1 à 6-1967.
- Prix : le numéro 6 F, l'abonnement annuel 30 F.
- Voir, en fin de numéro, le « Sommaire » des articles parus.
- III. — « **Chronique d'Hydrogéologie** » Trimestrielle.
- Sont édités les n° 1 à 9.
- Prix : le numéro 6 F, l'abonnement annuel 20 F.
- IV. — « **Cartes** » :
- géologiques ;
  - métallogéniques ;
  - hydrogéologiques ;
  - gravimétriques.
- V. — **Publications diverses** (voir « Catalogue général »).
- Nous adressons, sur demande, le « Catalogue général » des éditions du B.R.G.M.

Vente des « Editions B.R.G.M. » :

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES

Centre Scientifique et Technique d'Orléans - La Source (Loiret)

Boîte Postale 818 — 45 ORLÉANS R.P.