

LA CHALCOSTIBITE ET LA DADSONITE DE SAINT-PONS, ALPES DE HAUTE PROVENCE, FRANCE

B.D. CERVELLE, F.P. CESBRON ET M.-C. SICHÈRE
*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S.,
Université P. et M. Curie, 75230 Paris Cedex 05, France*

J. DIETRICH

*Laboratoire de Pétrologie-Minéralogie, Université de Nice,
06034 Nice Cedex, France*

SOMMAIRE

Le nouveau gisement de sulfosels de plomb découvert à Saint-Pons, situé dans la région de Barcelonnette (Alpes de haute Provence, France), est localisé dans des marnes noires callovo-oxfordiennes. On y trouve les sulfosels suivants: bournonite, boulangerite, zinckénite, chalcostibite, ainsi que la dadsonite dont Saint-Pons est le cinquième gisement mondial. Les propriétés cristallochimiques et optiques de ces deux dernières espèces ont été précisées. Pour le *chalcostibite* CuSbS_2 , orthorhombique: a 6.026(3), b 14.510(6), c 3.800(2) Å. Réflectances de 400 à 800 nm: (air) R_x 39.2-33.4; R_y 40.5-36.0; R_z 44.2-37.9; (huile) R_x 23.7-18.1; R_y 27.2, 20.1; R_z 29.0-21.8. Pour la *dadsonite*, une nouvelle formule $\text{Pb}_{21}\text{Sb}_{23}\text{ClS}_{55}$, tenant compte de la présence d'un atome de chlore, et une nouvelle maille sont proposées. Le minéral est monoclinique avec a 19.041(7), b 8.226(3), c 17.327(7) Å, β 96° 18'. Réflectances de 400 à 800 nm: (air) $R // y$ 46.6-37.1, $R \perp y$ 44.0-35.3; (huile) $R // y$ 32.8-21.5, $R \perp y$ 26.9-18.4.

ABSTRACT

A new deposit of lead sulfosalts in Callovo-Oxfordian black shales at Saint-Pons, near Barcelonnette (Alpes de haute Provence, France), contains bourbonite, boulangerite, zinckenite, chalcostibite and is the fifth world occurrence of dadsonite. Crystallochemical and optical properties are: for *chalcostibite*, CuSbS_2 , orthorhombic: a 6.026(3), b 14.510(6), c 3.800(2) Å. Reflectances from 400 to 800 nm are: (air) R_x 39.2-33.4, R_y 40.5-36.0, R_z 44.2-37.9; (oil) R_x 23.7-18.1, R_y 27.2-20.1, R_z 29.0-21.8. For *dadsonite*, a new formula $\text{Pb}_{21}\text{Sb}_{23}\text{ClS}_{55}$, taking into account the presence of a chlorine atom, and a new cell are proposed. The mineral is monoclinic, a 19.041, b 8.226, c 17.327 Å, β 96° 18'. Reflectances from 400 to 800 nm are: (air) $R // y$ 46.6-37.1, $R \perp y$ 44.0-35.3; (oil) $R // y$ 32.8-21.5, $R \perp y$ 26.9-18.4.

INTRODUCTION

La découverte de différents sulfosels de plomb

dans des marnes noires de la région de Barcelonnette (Alpes de haute Provence) par R. Proal, L. Steve, J. et A. Davoux nous a incités à entreprendre une étude plus détaillée sur deux d'entre eux: d'une part la chalcostibite, rare en France et qui se présente ici en cristaux centimétriques, et d'autre part la dadsonite dont c'est le cinquième gisement mondial avec ceux de Yellowknife, N.W.T., Madoc, Ontario, comté de Pershing au Nevada (U.S.A.) et Wolfsberg (Allemagne), et dont certaines propriétés physiques méritaient d'être précisées.

GÉOLOGIE

Les indices étudiés sont situés à peu de distance au NNE du village de Saint-Pons, près de Barcelonnette, dans le département des Alpes de haute Provence. Ils ont été reconnus de part et d'autre de la crête de la Farière, orientée sensiblement N-S, dont la terminaison méridionale domine la vallée de l'Ubaye (Fig. 1). Cette crête sépare le bassin du torrent de la Vallette à l'est de celui du torrent de Saint-Pons à l'ouest, tous deux affluents de la rive droite de l'Ubaye.

Dans la zone reconnue, ces deux cours d'eau entament largement les "terres noires" d'âge callovo-oxfordien, et les profondes ravines de leurs affluents saisonniers impartissent à ces terrains une topographie de "badlands". Faisant partie du bassin de Barcelonnette, ces terres noires appartiennent au soubassement autochtone de la région et forment un ensemble monotone auquel on attribue une puissance de 250 à 300 mètres.

L'indice 1 se situe en rive gauche du torrent de Saint-Pons, sur le flanc ouest de la crête de la Farière, tandis que l'indice 2, situé sur le versant oriental de cette même crête, fait partie du bassin du torrent de la Valette. Tous deux

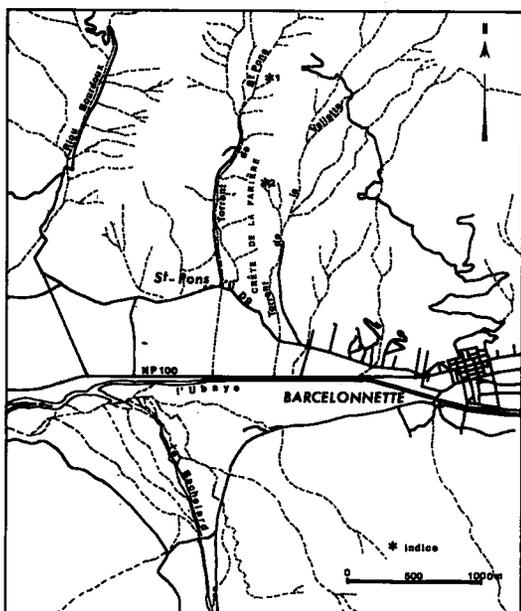


FIG. 1. Situation géographique des indices minéralisés.

sont inclus dans les marnes noires callovo-oxfordiennes, extrêmement friables, se délitant en fines esquilles lorsqu'elles sont sèches, et donnant lieu, par temps de pluie, à de véritables coulées boueuses.

Ces deux indices se trouvent dans quelques épaississements en amandes de rares bancs carbonatés décimétriques de marnes noires callovo-oxfordiennes dans lesquelles ils sont interstratifiés. Ces épaississements, essentiellement formés de sidérite, atteignent jusqu'à 0.70 m de puissance sur quelques mètres d'extension et recèlent des géodes qui ont livré notamment de très beaux cristaux de chalcostibite.

MINÉRALOGIE

Les sulfosels de plomb présents dans les amandes de sidérite sont habituellement massifs, mais de rares cristaux peuvent cependant être observés dans les cavités. La sidérite est partiellement altérée en limonite, la goéthite étant abondante, et on peut y observer localement des placages de petits cristaux d'aragonite ainsi que des alvéoles remplis de kaolinite très pure et fort bien cristallisée.

Les sulfosels rencontrés sont les suivants: (1) *bournonite*, parfois en prismes cannelés atteignant 6 mm, les faces étant altérées; (2) *bou-*

langérite en enchevêtrements de fibres centimétriques et parfois en cristaux aciculaires dans les cavités; (3) *zinckénite* en aiguilles ternes de quelques mm sur la chalcostibite; (4) *chalcostibite*, parfois géodique mais habituellement en masses clivables; des lames atteignant 1 cm sont en général dispersées dans la sidérite. Jusqu'à ce jour, il s'agit des plus beaux cristaux rencontrés en France; (5) *dadsonite* en cristaux aciculaires inclus dans de la calcite massive à laquelle ils confèrent une couleur noire.

Les rhomboèdres de clivage attaqués par HCl dilué donnent des rhomboèdres constitués d'un véritable feutre de cristaux. Sur certains échantillons, la dadsonite et la zinckénite sont parfois plus ou moins profondément altérées en un mélange de cérussite et d'un oxyde d'antimoine. Le cliché de poudre de ce dernier présente des raies diffuses correspondant exactement au cliché de la stetefeldite $Ag_2Sb_2(O, OH, H_2O)_7$ (fiche PDF 8-12), bien qu'aucune trace d'argent ne soit présente. Ce composé, tout comme la stibiconite $Sb_2O_3(OH)$, fait partie de la famille structurale des pyrochlores; la phase observée à Saint-Pons doit donc avoir une composition voisine de celle de la stibiconite bien que n'en présentant pas le diagramme caractéristique; malheureusement, son mélange avec la cérussite en empêche une étude plus approfondie.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOCHIMIQUES

Chalcostibite

Les paramètres de la chalcostibite de Saint-Pons ont été obtenus par affinement par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs d_{hkl} d'un diagramme de poudre effectué avec une chambre Guinier-de Wolff (radiation utilisée $Cu K\alpha_1$): a 6.026(3), b 14.510(6), c 3.800(2) Å. Le diagramme de poudre est présenté dans le Tableau 1. L'analyse chimique par voie humide (Tableau 2) laisse apparaître un léger excès de Sb et un léger déficit de S par rapport à la formule théorique $CuSbS_2$ et à celle de la chalcostibite de Huanchaca, Bolivie (Penfield & Frenzel 1897).

Dadsonite

L'impossibilité d'indexer totalement notre diagramme de dadsonite avec les valeurs des paramètres de Jambor (1969) d'une part, et l'observation de strates intermédiaires (Moëlo

TABLEAU 1. DIAGRAMME DE POUDRE DE LA CHALCOSTIBITE

| d _{obs} | I | hkl | d _{calc} | d _{obs} | I | hkl | d _{calc} |
|------------------|-----|-----|-------------------|------------------|----|-----|-------------------|
| 7,28 | 29 | 020 | 7,254 | 2,307 | 65 | 051 | 2,306 |
| 4,644 | 13 | 120 | 4,635 | 2,245 | 27 | 221 | 2,245 |
| 3,676 | 7 | 011 | 3,676 | | | 160 | 2,245 |
| 3,629 | 19 | 040 | 3,627 | 2,123 | 45 | 231 | 2,122 |
| 3,142 | 96 | 111 | 3,138 | 2,988 | 5 | 310 | 1,990 |
| 3,110 | 89 | 140 | 3,108 | 1,831 | 46 | 251 | 1,831 |
| 3,015 | 100 | 200 | 3,013 | 1,814 | 15 | 080 | 1,814 |
| 2,990 | 94 | 031 | 2,987 | 1,763 | 53 | 311 | 1,763 |
| 2,951 | 35 | 210 | 2,950 | 1,757 | 41 | 122 | 1,758 |
| 2,783 | 12 | 220 | 2,783 | 1,740 | 12 | 171 | 1,742 |
| 2,613 | 5 | 150 | 2,614 | 1,689 | 10 | 261 | 1,688 |
| 2,556 | 16 | 230 | 2,557 | 1,620 | 21 | 142 | 1,621 |
| 2,402 | 3 | 141 | 2,405 | 1,607 | 14 | 202 | 1,606 |
| 2,357 | 3 | 201 | 2,357 | 1,596 | 6 | 212 | 1,597 |

Chambre Guinier-de Wolff Nonius, radiation Cu K α_1 , $\lambda = 1,5405$.

TABLEAU 2. ANALYSE CHIMIQUE DE LA CHALCOSTIBITE

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------|------|------|--------|-------|
| Cu | 25,5 | 1 | 25,48 | 24,72 |
| Sb | 49,4 | 1,01 | 48,81 | 48,45 |
| S | 24,6 | 1,91 | 25,71 | 26,20 |
| Total | 99,5 | | 100,00 | 99,37 |

1. Chalcostibite de Saint-Pons; analyste: H. Vachey.

2. Rapports moléculaires.

3. Composition théorique pour CuSbS₂.

4. Chalcostibite de Huanchaca, Bolivie: Penfield & Frenzel (1897).

1979) sur les clichés de cristal tournant effectués autour de l'axe *b* d'autre part, nous ont amenés à affiner les paramètres en doublant la valeur de *b*. Les paramètres sont alors les suivants: *a* 19.041(7), *b* 8.226(3), *c* 17.327(7) Å, β 96°18'. Le diagramme de poudre indexé avec ces nouvelles valeurs est présenté dans le Tableau 3.

L'analyse chimique par voie humide (colonne 1 du Tableau 4; le chlore n'a pas été dosé) a donné des valeurs très proches de celles obtenues à l'aide de la microsonde électronique par Moëlo (1979) sur des échantillons de la même provenance (colonne 3).

Sur la base de un atome de chlore par maille, ces deux analyses conduisent à la formule Pb₂₃Sb₂₅ClS₅₅; cette formule est un peu différente de celle, Pb₂₃Sb₂₅ClS₆₀, proposée par Moëlo (1979) à partir d'une moyenne de plusieurs analyses effectuées à la microsonde électronique sur des échantillons de provenance différente, bien que cette moyenne conduise en fait à la formule Pb_{23,4}Sb_{25,4}ClS_{61,2} qui n'est pas neutre électriquement.

La formule Pb₂₃Sb₂₅ClS₆₀ donne une densité calculée de 6.01 alors que la première conduit à une densité de 5.51 pour *Z* = 1. La mesure de la densité par la méthode hydrostatique (immersion dans CCl₄) sur 26.9 mg a donné une valeur observée égale à 5.68, intermédiaire entre les deux valeurs calculées mais plus pro-

TABLEAU 3. DIAGRAMME DE POUDRE DE LA DADSONITE DE SAINT-PONS

| d _{obs} | I | hkl | d _{calc} | d _{obs} | I | hkl | d _{calc} | d _{obs} | I | hkl | d _{calc} |
|------------------|----|-----|-------------------|------------------|-------|-----|-------------------|------------------|----|----------|-------------------|
| 8,69 | 4 | 201 | 8,639 | 3,027 | 15 | 404 | 3,027 | 2,266 | 11 | 332 | 2,268 |
| 8,21 | 9 | 010 | 8,223 | 2,996 | 29 | 422 | 2,989 | | | 721 | 2,267 |
| 7,56 | 7 | 110 | 7,544 | 2,967 | 6 | 124 | 2,972 | 2,255 | 13 | 525 | 2,255 |
| | | | | 102 | 7,538 | 5 | 215 | 2,986 | | 432 | 2,256 |
| 6,06 | 5 | 202 | 6,054 | 2,898 | 18 | 224 | 2,900 | | | 416 | 2,255 |
| 5,69 | 4 | 211 | 5,711 | | | 305 | 2,896 | 2,222 | 24 | 802 | 2,221 |
| | | | | | | 103 | 5,668 | 2,878 | | 530 | 2,221 |
| 4,318 | 9 | 004 | 4,306 | 2,852 | 40 | 422 | 2,857 | 2,215 | 13 | 721 | 2,215 |
| 4,111 | 19 | 020 | 4,112 | 2,843 | 47 | 414 | 2,841 | | | 234 | 2,218 |
| 4,037 | 19 | 303 | 4,037 | 2,795 | 100 | 106 | 2,794 | 2,161 | 6 | 108 | 2,166 |
| 3,973 | 29 | 402 | 3,971 | 2,771 | 11 | 324 | 2,771 | 2,135 | 10 | 615 | 2,135 |
| 3,946 | 18 | 313 | 3,945 | 2,731 | 32 | 315 | 2,731 | 2,118 | 6 | 901 | 2,115 |
| 3,899 | 18 | 121 | 3,895 | 2,721 | 38 | 116 | 2,722 | | | 533 | 2,117 |
| 3,880 | 12 | 403 | 3,864 | 2,673 | 5 | 191 | 2,674 | 2,069 | 92 | 630 | 2,069 |
| 3,792 | 46 | 500 | 3,786 | 2,653 | 15 | 423 | 2,653 | 2,057 | 33 | 821 | 2,059 |
| | | | | | | 405 | 2,653 | 2,044 | 17 | 813 | 2,043 |
| 3,754 | 39 | 304 | 3,751 | 2,647 | 12 | 116 | 2,646 | 2,018 | 10 | 606 | 2,018 |
| 3,713 | 51 | 022 | 3,711 | | | 125 | 2,646 | 2,011 | 8 | 240 | 2,010 |
| 3,680 | 34 | 122 | 3,675 | 2,634 | 18 | 230 | 2,634 | 2,002 | 10 | 247 | 2,001 |
| | | | | 2,609 | 7 | 424 | 2,607 | 1,994 | 9 | 902 | 1,994 |
| | | | | 2,594 | 3 | 522 | 2,591 | | | 142 | 1,994 |
| 3,655 | 38 | 221 | 3,652 | | | 231 | 2,592 | 1,986 | 8 | 804 | 1,986 |
| 3,630 | 45 | 313 | 3,623 | 2,566 | 3 | 514 | 2,568 | 1,963 | 3 | 508 | 1,965 |
| 3,608 | 26 | 122 | 3,611 | | | 513 | 2,568 | 1,935 | 6 | 043 | 1,936 |
| 3,470 | 9 | 403 | 3,473 | 2,514 | 9 | 330 | 2,515 | 1,924 | 7 | 534 | 1,925 |
| 3,434 | 20 | 511 | 3,438 | | | 306 | 2,513 | | | 526 | 1,925 |
| 3,393 | 74 | 304 | 3,391 | | | | | 1,896 | 14 | 731 | 1,897 |
| 3,371 | 72 | 404 | 3,371 | 2,459 | 10 | 007 | 2,461 | 1,887 | 22 | 440 | 1,886 |
| 3,337 | 13 | 502 | 3,336 | | | 622 | 2,461 | 1,874 | 21 | 119 | 1,875 |
| 3,295 | 9 | 512 | 3,308 | 2,447 | 9 | 207 | 2,447 | 1,862 | 12 | 10, 0, 1 | 1,860 |
| 3,252 | 15 | 123 | 3,258 | | | 621 | 2,448 | | | 913 | 1,859 |
| 3,218 | 8 | 223 | 3,164 | 2,431 | 3 | 523 | 2,432 | 1,831 | 13 | 343 | 1,832 |
| 3,162 | 29 | 601 | 3,164 | | | 524 | 2,428 | 1,815 | 17 | 535 | 1,815 |
| 3,125 | 33 | 413 | 3,119 | 2,388 | 12 | 332 | 2,386 | 1,799 | 15 | 419 | 1,800 |
| 3,080 | 11 | 115 | 3,085 | 2,375 | 10 | 430 | 2,372 | | | | |
| 3,067 | 12 | 602 | 3,071 | 2,357 | 12 | 017 | 2,357 | 1,798 | 15 | 337 | 1,800 |
| 3,038 | 18 | 323 | 3,034 | 2,328 | 4 | 614 | 2,325 | | | | |

Chambre Guinier-de Wolff Nonius, radiation Cu K α_1 , $\lambda = 1,5405$

TABLEAU 4. ANALYSE CHIMIQUE DE LA DADSONITE

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| Pb | 48,6 | 20,85 | 48,7 | 20,8 | 48,61 |
| Sb | 31,5 | 23 | 31,3 | 22,9 | 31,29 |
| S | 19,7 | 54,62 | 19,7 | 54,5 | 19,70 |
| Cl | n.d.* | | 0,4 | | 0,40 |
| Total | 99,8 | | 100,1 | | 100,00 |

1. Dadsonite de Saint-Pons. Analyse par voie humide de H. Vachey * non dosé.
2. Rapports moléculaires sur la base Sb = 23
3. Dadsonite de Saint-Pons. Analyse à la microsonde électronique, Mo810 (1979).
4. Rapports moléculaires sur la base Cl = 1.
5. Composition théorique pour $Pb_{21}Sb_{23}Cl_{55}$

che de celle fournie par la formule $Pb_{21}Sb_{23}Cl_{55}$. Il est évident que seule la détermination de la structure atomique permettra de lever le doute quant à la formule exacte.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET MICRODURETÉS

Les réflectances de la dadsonite et de la chalcostibite ont été déterminées sur sections polies orientées. Les techniques de polissage et de mesure ont été décrites (Cervelle 1971), et sont conformes aux recommandations de la "Commission on Ore Microscopy" de l'IMA. Les conditions opératoires sont: objectifs x16-ON:0.40 (air) et x12.5-ON:0.25 (huile); huile d'immersion Cargille type D/A norme DIN 58.884; étalon WC n° 48 de Zeiss. Les courbes de réflectance sont présentées sur les Figures 2 et 3 (air) et 4 et 5 (huile). Les valeurs de couleur x , y et $Y\%$ par rapport à l'illuminant C de la CIE ont été calculées (Cervelle *et al.* 1977) pour chaque orientation. Pour la dadsonite: // allongement: $x = 0.3020$, $y = 0.3122$, $Y = 42.81\%$; ⊥ allongement: $x = 0.3044$, $y = 0.3089$, $Y = 38.66\%$. Pour la chalcostibite: // [100]: $x = 0.2993$, $y = 0.3113$, $Y = 37.20\%$; // [010]: $x = 0.2982$, $y = 0.3123$, $Y = 40.30\%$; // [001]: $x = 0.2944$, $y = 0.3089$, $Y = 42.80\%$.

Les mesures de microduretés Vickers ont fourni les valeurs suivantes, pour des charges de 15 ou 50 g (au-delà desquelles les cristaux se fracturent): dadsonite: $VHN_{15} = 86$; chalcostibite: $VHN_{50} = 226-279$.

Toutes les données concernant ces deux minéraux ont été compilées sur des fiches sou-

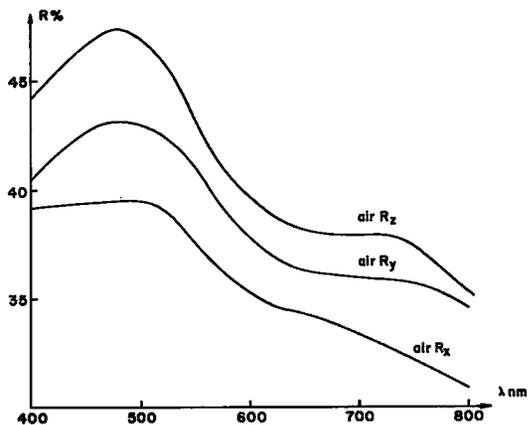


FIG. 2. Courbes de réflectance dans l'air de la chalcostibite de Saint-Pons.

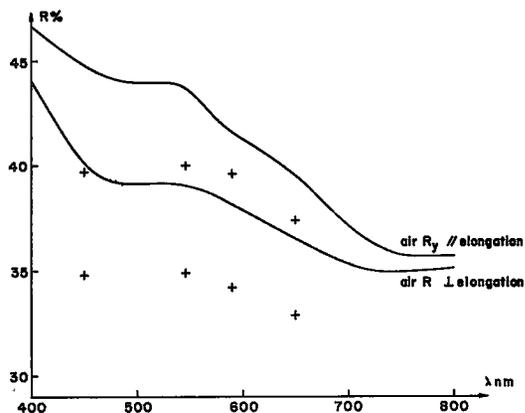


FIG. 3. Courbes de réflectance dans l'air de la dadsonite de Saint-Pons. Les croix correspondent aux valeurs de Jambor (1969).

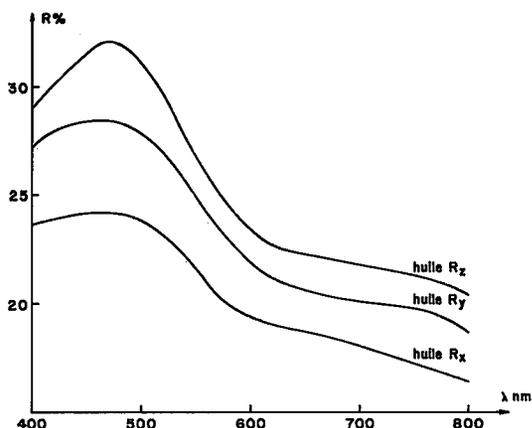


FIG. 4. Courbes de réflectance dans l'huile de la chalcostibite.

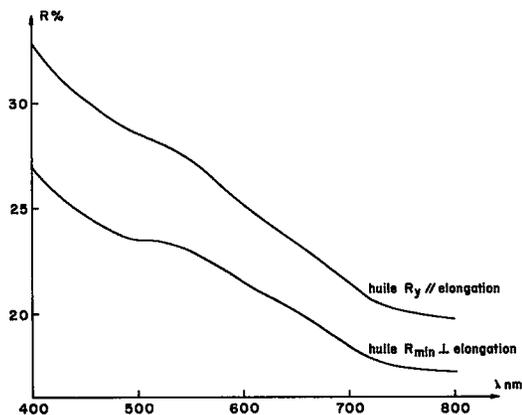


FIG. 5. Courbes de réflectance dans l'huile de la dadsonite.

mises à la "Commission on Ore Microscopy" pour publication dans le IMA/COM quantitative Data File. Des copies de ces fiches peuvent être obtenues en s'adressant aux auteurs.

REMERCIEMENTS

Nous remercions bien vivement R. Proal et L. Stève, inventeurs du gisement, de nous avoir communiqué divers échantillons et amenés sur les deux sites. Nous remercions également J. Feraud et J. Vernet, qui avaient de leur côté

amorcé un travail sur les données de A. et J. Davoux, co-inventeurs de l'un des indices, de nous avoir laissé le bénéfice de l'antériorité.

RÉFÉRENCES

- CERVELLE, B.D. (1971): Contribution à l'étude des minéraux fortement absorbants. *Bur. Rech. Géol. Minières Bull.* II(5), 9-34.
- , MALÉZIEUX, J.-M. & CAYE, R. (1977): Expression quantitative de la couleur, liée à la réflectance diffuse, de quelques roches et minéraux. *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 100, 185-191.
- HENRY, N.F.M., ed. (1977): *Commission on Ore Microscopy, IMA/COM Quantitative Data File* (1st issue). McCrone Research Associates, London.
- JAMBOR, J.L. (1969): Dadsonite (minerals Q and QM), a new lead sulphantimonide. *Mineral. Mag.* 37, 437-441.
- MOËLO, Y. (1979): Quaternary compounds in the Pb-Sb-S-Cl system: dadsonite and synthetic phases. *Can. Mineral.* 17, 595-600.
- PENFIELD, S.L. & FRENZEL, A. (1897): On the identity of chalcostibite (wolfsbergite) and guejarite, and on chalcostibite from Huanchaca, Bolivia. *Amer. J. Sci.* 154, 27-35.
- Reçu janvier 1979, révision acceptée mars 1979.