

SYNTHÈSE DE LA NUFFIELDITE DANS LE SYSTÈME Bi-Pb-Sb-Cu-S

COLETTE MAUREL ET YVES MOËLO

C.N.R.S. - Centre de Synthèse et Chimie des Minéraux, 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 02, France

SOMMAIRE

La nuffieldite, définie comme sulfosel complexe de plomb, cuivre et bismuth, n'a jamais été synthétisée dans le système $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$. La mise en évidence d'une faible teneur en antimoine (2,2%) dans la nuffieldite d'un nouveau gisement de France nous a conduit à étudier la stabilité de ce sulfosel dans le système Pb-Bi-Sb-Cu-S . La nuffieldite synthétique est facilement obtenue dans ce système, à 435°C, pour un large domaine de fugacité en soufre, et une teneur en antimoine pouvant atteindre 5%. L'antimoine apparaît ainsi comme élément essentiel pour la stabilisation de la nuffieldite. La formule structurale proposée pour l'échantillon naturel, $\text{Pb}_2\text{Cu}_{1+x}(\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x-y})\text{Sb}_y\text{Bi}_2\text{S}_7$, peut être étendue aux échantillons synthétiques, le cuivre restant constant ($x \approx 0,37$) tandis que l'antimoine varie en se substituant au bismuth ($0,19 \leq y \leq 0,55$). Dans certains essais, la nuffieldite est en équilibre avec un terme de la solution solide aikinite - bismuthinite proche de la friedrichite (ou de la hammarite, pour la teneur la plus forte en Sb). D'autres phases synthétiques accessoires, heyrovskyite et lillianite, sont enrichies en cuivre, qui s'incorpore dans leur réseau selon le schéma de substitution: $2 \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Bi}^{3+}$.

Mots-clés: nuffieldite, synthèse, système Bi-Pb-Sb-Cu-S , sulfosel.

ABSTRACT

Nuffieldite, defined as a complex sulfosalt of lead, copper and bismuth, has never been synthesized in the $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ system. The detection of a minor amount of antimony (2.2 wt. %) in a new occurrence from France led us to study the stability of this sulfosalt in the system Bi-Pb-Cu-Sb-S . Synthetic nuffieldite is easily obtained in this system, at 435°C, at various values of sulfur fugacity and antimony content (up to 5 wt. %). Thus, antimony appears as an essential component for the stabilization of nuffieldite. The structural formula proposed for natural nuffieldite, $\text{Pb}_2\text{Cu}_{1+x}(\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x-y})\text{Sb}_y\text{Bi}_2\text{S}_7$, can be extended to all samples studied, in which the Cu content is constant ($x \approx 0.37$) and the antimony content varies, substituting for Bi ($0.19 \leq y \leq 0.55$). In some experiments, nuffieldite is in equilibrium with a member of the aikinite-bismuthinite solid-solution series close in composition to friedrichite (or hammarite, where Sb content is higher). Other accessory phases obtained, heyrovskyite and lillianite, have a high Cu content, according to the substitution scheme: $2 \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Bi}^{3+}$.

Keywords: nuffieldite, synthesis, Bi-Pb-Sb-Cu-S system, sulfosalt.

INTRODUCTION

La nuffieldite, sulfosel de bismuth, cuivre et plomb, découverte en Colombie Britannique et définie par Kingston (1968), n'a jamais été synthétisée jusqu'à présent dans le système ternaire $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-PbS}$ (Chang & Hoda 1977, Sugaki & Shima 1978, Mariolacos 1979, 1980, Bente 1980, Chang *et al.* 1988). L'analyse de nuffieldite d'une nouvelle localité (Les Houches, France: Moëlo 1989) a révélé une teneur significative en antimoine (2,2%), qui contraste avec celle de la friedrichite associée, nettement plus faible (0,5%). Cela nous a conduit à penser que l'antimoine pouvait être un stabilisateur de la nuffieldite. Des expériences menées dans ce sens ont permis de synthétiser ce composé dans le système à cinq éléments Bi-Pb-Sb-Cu-S .

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Les synthèses sont réalisées par voie sèche, selon le mode opératoire le plus classique, dans des ampoules en silice scellées sous vide. Les premiers essais ont été effectués à partir d'éléments très purs (Bi, Pb, Sb, Cu et S, produits Koch-Light à 99,99% minimum). Dans ce cas, les tubes sont d'abord chauffés à 200°C pendant 24 heures, afin d'éviter une réaction brutale du soufre avec les métaux au cours de la montée en température. Après 90 jours à 435°C, le produit obtenu est un mélange hétérogène de phases hors d'équilibre. L'analyse chimique ponctuelle révèle bien l'existence de cristaux à composition de nuffieldite, mais en proportion insuffisante pour pouvoir la confirmer par diffraction X sur poudre. C'est sans doute la présence de gros cristaux de galène formés rapidement qui limite la cinétique de la réaction. Plutôt que de rebroyer les produits ainsi obtenus et de les soumettre à un nouveau cycle de chauffage, nous avons préféré utiliser comme produits de départ des mélanges de sulfures synthétiques en grains très fins. Pour améliorer la cinétique des réactions, on aurait pu envisager de travailler à plus haute température. Mais, dans les essais effectués à 545°C à partir des éléments, la nuffieldite n'apparaît pas; la limite supérieure de stabilité se situe donc entre 435 et 545°C.

A la suite de ces essais préliminaires, les synthèses de nuffieldite ont été réalisées à partir de mélanges de sulfures simples (Bi_2S_3 , PbS , Sb_2S_3 , Cu_2S) ou

complexes (aïkinite, CuPbBiS_3 , et lillianite, $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$) synthétisés au préalable. La température est fixée à 435°C, pour une durée de 90 à 110 jours. La composition globale du mélange initial correspond à celle de la nuffieldite naturelle des Houches, avec un rapport $\text{Sb}/(\text{Bi} + \text{Sb})$ identique ou deux fois plus élevé, et en présence ou non de soufre excédentaire. En fin d'essai, les échantillons sont trempés, les phases obtenues identifiées par diffraction X sur poudre, et analysées à la microsonde électronique après observation en section polie au microscope métallographique.

SYNTHÈSE DE LA NUFFIELDITE

Résultats

Le Tableau 1 rend compte de six essais réalisés en présence d'antimoine. Pour les essais 3 et 10, la composition globale du produit initial est celle de la nuffieldite des Houches. Dans les autres essais, deux modifications ont été apportées: le rapport $\text{Sb}/(\text{Bi} + \text{Sb})$ a été doublé, par substitution de Sb à Bi (essais 9 et 9+S), et dans les essais 2+S, 9+S et 16, la fugacité de S_2 a été augmentée en ajoutant un large excès de soufre élémentaire. Dans tous les cas, que l'on parte de sulfures simples ou complexes, le produit obtenu est constitué pour l'essentiel de

nuffieldite finement cristallisée. Les compositions chimiques de nuffieldite sont exprimées en nombre d'atomes métalliques pour 7 atomes de soufre, selon la formule structurale établie par Kohatsu & Wuensch (1973). La composition de la nuffieldite des Houches a été reportée pour faciliter la comparaison.

Pour ces six essais, les diffractogrammes de poudre montrent toutes les raies observées par Kingston (1968) à partir de $d = 4 \text{ \AA}$, avec un certain nombre de raies supplémentaires communes à ces six échantillons. Les raies observées pour l'essai n° 3, où la nuffieldite est la moins riche en antimoine, sont reportées dans le Tableau 2, avec les données de Kingston (1968) et de Moëlo (1989) pour comparaison. Il n'y a pas de différence notable entre les raies communes à ces trois diagrammes. De ce fait, les raies supplémentaires de l'échantillon synthétique ont été indexées à partir des paramètres a , b et c déterminés par Kingston (1968). Pour les échantillons plus riches en antimoine, les variations des distances inter-réticulaires restent dans la limite des incertitudes de mesure propres à la technique utilisée.

Le Tableau 1 donne enfin les résultats de l'essai 17, analogue à l'essai 3+S, mais dans lequel l'antimoine a été éliminé au profit du bismuth. Le produit obtenu est un mélange de deux phases; l'une, proche de la friedrichite, appartient à la solution solide $\text{CuPbBiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$; l'autre est une lillianite cuprifère. Ces deux minéraux sont ici en équilibre, alors qu'en

TABLEAU 1. SYNTHÈSES DE NUFFIELDITE, A 435°C, DANS LE SYSTÈME Bi-Pb-Sb-Cu-S

n° essai	durée (jours)	Synthèses produit initial	Sb/(Bi + Sb) (cations)	Analyses de nuffieldite				E _v ^a %	Phases ^f associées	
				nombre analyses	nombre de cations pour S=7	Pb	Bi			Sb
Echantillon naturel				7 ^b	2,40	2,47	0,24	1,37	+2,1	frd
				14 ^c	2,39	2,42	0,25	1,39	+1,3	frd
3	110	$\text{Cu}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3$	0,1	10	2,35	2,42	0,19	1,40	- 0,2	Bi,her
3+S	110	"	+S 0,1	7	2,28	2,39	0,25	1,35	- 1,2	S,fam,frd
9	110	$\text{Cu}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3$	0,2	11	2,36	2,09	0,50	1,35	- 1,1	Bi
9+S	110	"	+S 0,2	11	2,28	2,13	0,55	1,35	- 0,4	S,fam
10	110	aïkinite ^d , $\text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3$	0,1	10	2,28	2,45	0,23	1,40	0	Bi,frd
16	92	aïkinite ^e , lillianite ^e +S	0,1	10	2,25	2,47	0,23	1,37	- 0,2	S,fam
Essai sans Sb										
17	116	$\text{Cu}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{S}$	0		friedrichite lillianite		$\text{Pb}_{4,90}\text{Cu}_{4,92}\text{Bi}_{7,15}\text{S}_{18}$ $\text{Pb}_{2,73}\text{Cu}_{0,23}\text{Bi}_{2,15}\text{S}_6$			

a : E_v = erreur relative sur la somme des valences calculée avec Cu⁺

b : Moëlo (1989)

c : nouvelles analyses sur le même échantillon

d : aïkinite synthétique sans antimoine

e : aïkinite et lillianite synthétisées dans le système Bi-Pb-Sb-Cu-S

f : Bi = bismuth métal, S = soufre élémentaire, her = heyrovskyite, fam = famatinité, frd = friedrichite

présence d'antimoine (essai 16), ils réagissent pour former la nuffieldite.

DISCUSSION

Dans tous les essais où le rapport Sb/(Bi + Sb) de la nuffieldite naturelle a été conservé, la composition de la phase synthétique est tout à fait comparable à celle de la nuffieldite des Houches, que la synthèse soit faite en présence de Bi métal (essais 3 et 10) ou d'un excès de soufre suffisant pour atteindre l'équilibre $S_{liq.} \rightleftharpoons S_{vap.}$, (essais 3 + S et 9 + S). La nuffieldite est donc stable dans un domaine de fugacité de soufre relativement large: à 435°C, pour $Bi - Bi_2S_3$, $f(S_2) \cong 10^{-7,8}$ atm. (d'après Craig & Barton 1973) et pour $S_{liq.} \rightleftharpoons S_{vap.}$, $f(S_2) \cong 10^{-1,5}$ atm. (d'après Mills 1974).

La présence d'antimoine est nécessaire pour synthétiser la nuffieldite. Ceci est tout à fait en accord avec le fait que ce minéral n'a jamais été obtenu par les auteurs qui ont étudié le système ternaire $Bi_2S_3 - PbS - Cu_2S$ (Chang & Hoda 1977, Sugaki & Shima 1978, Mariolacos 1979, 1980, Bente 1980, Chang *et al.* 1988).

Dans les essais 9 et 9 + S, où le rapport Sb/(Bi + Sb) a été doublé, ce rapport se conserve fidèlement dans la nuffieldite obtenue, sans affecter les proportions en Cu et Pb. L'antimoine remplace donc simplement le bismuth, mais il existe une limite supérieure à cette substitution, puisqu'il n'y a pas de phase analogue à la nuffieldite dans le système $PbS - Sb_2S_3 - Cu_2S$ (Hoda & Chang 1975). Cette limite reste à déterminer, de même que son évolution avec la température.

En l'absence de données spectroscopiques, l'état de valence du cuivre dans la nuffieldite peut être discuté d'un point de vue formel à travers l'examen de l'équilibre des valences. La formule structurale établie par Kohatsu & Wuensch (1973) est basée sur le rapport d'un atome de cuivre pour 7 atomes de soufre: $PbCu(Pb, Bi)Bi_2S_7$. Avec du cuivre monovalent (l'état de valence largement prédominant dans les sulfosels naturels), l'équilibre des valences ne peut être assuré que si le site mixte à Pb et Bi est occupé entièrement par le bismuth. Donc, pour préserver cet équilibre lorsque Pb remplace partiellement Bi, le plus simple serait d'avoir une partie du cuivre à l'état divalent Cu^{2+} . Les nouvelles données obtenues, tant pour la nuffieldite synthétique que pour celle des Houches (Moëlo 1989), montrent qu'il n'est pas nécessaire d'envisager la présence de Cu^{2+} . L'équilibre des valences est en effet assuré de manière satisfaisante avec le cuivre monovalent seul (Tableau 1), grâce à l'excès de cuivre ($\cong 0,37$ atomes) qui compense le remplacement de Bi par Pb dans le site mixte. Il est remarquable que la proportion de cuivre soit constante ($1,37 \pm 0,02$ atomes de cuivre pour

TABLEAU 2. DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DE LA NUFFIELDITE SYNTHETIQUE N°3

Les Houches Moëlo (1989)	Colombie Brit. Kingston (1968)	Synthèse n°3	* d _{calc.}	hkl
I d _{mes.}	I d _{mes.}	I d _{mes.}		
1/2 7,28	1 7,30	-	7,30	200
-	1/2 5,38	-	5,34	040
-	1/2 5,09	-	5,10	230
-	3/4 4,75	-	4,75	310
1/2 4,29	1 4,29	-	4,28	050
5 3,97	9 4,00	6 4,00	4,02	330
-	-	1 3,78	3,82	111
-	-	4 3,67	3,69	250
10 3,65	10 3,66	10 3,65	3,65	400
-	-	3 3,61	3,60	410,340
9 3,54	10 3,54	10 3,55	3,53	201
1/2 3,47	1/2 3,44	4 3,48	3,46	420
-	-	2 3,42	3,41	131
1/2 3,34	1/2 3,35	2 3,34	3,35	221
-	-	2 3,20	3,20	260
9 3,16	8 3,16	10 3,14	3,16	231
4 2,98	3 2,98	5 2,98	2,98	170,321
-	2 2,94	3 2,94	2,94	241
2 2,87	3 2,87	5 2,87	2,87	360,151
-	-	5 2,84	2,85	331
-	1 2,81	1 2,79	2,82	520,270
3 2,73	2 2,76	3 2,76	2,78	450
-	2 2,72	6 2,72	2,71	251
1 2,67	1/2 2,67	5 2,68	2,67	080
-	1/2 2,62	-	2,62	161,421
6 2,53	7 2,54	5 2,54	2,55	460
-	-	2 2,52	2,51	280,351,261
-	-	1 2,43	2,42	610
1 2,40	2 2,40	3 2,40	2,40	171
-	-	1 2,35	-	-
1 2,35	2 2,34	3 2,34	2,34	470,380
2 2,30	3 2,31	4 2,30	2,31	521,271
-	-	1 2,26	2,26	290
1 2,23	1 2,22	3 2,23	2,22	640
-	-	2 2,20	2,20	181
-	-	3 2,18	2,18	371
-	1 2,16	2 2,15	2,16	541
-	1 2,13	2 2,13	2,13	281
8 2,03	3 2,04	5 2,03	2,04	091,621
-	3 2,02	6 2,02	2,02	471,361
-	-	2 1,99	1,99	112,490
1 1,969	2 1,967	4 1,96	1,96	561,291
1/2 1,931	2 1,940	3 1,93	1,94	641,202
6 1,878	6 1,871	4 1,88	1,87	651,232

* d calculé à partir des paramètres de Kingston (1968) :

a = 14,61 Å, b = 21,38 Å, c = 4,03 Å

Diffractionnètre à compteur, Co K α , filtre Fe).

7 atomes de soufre) avec des fugacités de S_2 différentes, et un rapport Sb/(Bi + Sb) qui varie de 0,07 à 0,21. La formule structurale proposée par Moëlo (1989), $Pb_2Cu_{1+y}[Pb_xBi_{1-x-y}Sb_y]Bi_2S_7$, s'applique à l'ensemble des échantillons avec une même valeur $x \cong 0,37$, et avec une variation du coefficient y selon l'intervalle $0,19 \leq y \leq 0,55$.

REMARQUES SUR LES MINÉRAUX ACCESSOIRES

Phase du type "friedrichite"

Dans deux essais (10 et 3 + S), quelques cristaux chimiquement proches de la friedrichite sont associés à la nuffieldite. Leur composition est reportée

TABLEAU 3. COMPOSITION DE LA FRIEDRICHITE ASSOCIEE A LA NUFFIELDITE

	nombre analyses	nombre de cations pour S = 18					Sb/(Bi + Sb)	
		Cu	Pb	Bi	Sb	Bi + Sb	Friedr. Nuff.	Friedr. Nuff.
Les Houches ^a	5	5,08	5,02	6,72	0,18	6,90	0,026	0,089
Les Houches ^b	6	5,14	4,96	6,72	0,19	6,91	0,027	0,094
(10) synth.	3	5,06	4,96	6,84	0,15	6,99	0,021	0,086
(3+S) synth.	6	4,60	4,65	7,02	0,31	7,33	0,042	0,095
friedrichite (théorique)		5	5	7				
hammarite		4	4	8				

a : Moëlo (1989)

b : nouvelles analyses sur le même échantillon

dans le Tableau 3, en nombre de cations pour 18 atomes de soufre, selon la formule établie par Chen *et al.* (1978), ainsi que celle de la friedrichite associée à la nuffieldite des Houches, pour comparaison. Dans l'essai 10, "friedrichite" et nuffieldite ont la même composition que dans l'échantillon des Houches, avec les mêmes rapports Sb/(Bi + Sb). L'équilibre entre les minéraux de la paragenèse naturelle est ainsi confirmé.

En présence d'un excès de soufre (essai 3 + S), la "friedrichite" est enrichie en Sb et Bi, et par conséquent appauvrie en Pb et Cu (évolution vers la hammarite, $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$). Une fugacité de soufre élevée semblerait ainsi favoriser l'intégration de l'antimoine suivant la substitution $\text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Sb}^{3+}$, alors qu'une telle substitution n'a pas été signalée par Hoda & Chang (1975) dans leur étude expérimentale du système $\text{PbS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$.

Heyrovskyite

La composition chimique de la heyrovskyite cristallisée avec la nuffieldite dans l'essai 3 conduit à la formule $\text{Cu}_{0,32}\text{Bi}_{2,19}\text{Sb}_{0,04}\text{Pb}_{5,39}\text{S}_9$. Cette heyrovskyite est enrichie en Cu et Bi et appauvrie en Pb par rapport à la formule théorique, $\text{Bi}_2\text{Pb}_6\text{S}_9$, et ne contient pratiquement pas d'antimoine. L'incorporation du cuivre semble résulter, pour l'essentiel, du remplacement de 2 Pb^{2+} par le couple $\text{Cu}^+ + \text{Bi}^{3+}$, mécanisme de substitution différent de celui qui régit la série aikinite-bismuthinite, et identique à celui qui régit l'incorporation de Ag dans ce type de structure (Makovicky & Karup-Møller 1977).

L'existence d'une solution solide de heyrovskyite dans le système ternaire $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ a déjà été signalée par Chang & Hoda (1977) et confirmée par Chang *et al.* (1988). La teneur maximale de 0,47 atomes de cuivre pour 9 atomes de soufre, à 500°C, est tout à fait compatible avec la valeur de 0,32 obtenue à plus basse température.

Lillianite

La lillianite a été obtenue en l'absence d'antimoine, donc de nuffieldite, en équilibre avec la friedrichite (Tableau 1, essai 17). La teneur en Cu est de 0,23 atomes pour 6 atomes de soufre, et l'incorporation du cuivre s'accompagne d'une diminution du plomb et d'une augmentation du bismuth. On peut penser qu'il s'agit, comme dans la heyrovskyite, d'une substitution du type $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Cu}^+$. La présence d'une solution solide affectant la lillianite n'avait pas encore été signalée dans le système ternaire $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$, mais Chang *et al.* (1988) ont observé l'existence d'un tel type de solution solide dans le système quaternaire $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$, avec un schéma de substitution analogue, Ag et Cu jouant le même rôle, mais avec Ag dominant.

CONCLUSIONS

L'étude du système Bi-Pb-Sb-Cu-S au voisinage de la composition $\text{Pb}_2\text{CuBi}_2\text{S}_7$ prouve la nécessité de la présence d'antimoine, au moins au-dessus de 400°C, pour la stabilisation de la nuffieldite. Cette règle peut très probablement être généralisée aux échantillons naturels de cette espèce, compte tenu de sa rareté relativement aux espèces chimiquement proches de la série de l'aikinite. A ce titre, un réexamen chimique de la nuffieldite du gisement-type s'avère nécessaire.

Les synthèses ont de plus confirmé l'excès de cuivre par rapport à la formule structurale de Kohatsu & Wuensch (1973), et montré que cet excès a une valeur constante ($\approx 0,37$ atomes pour 7 atomes de soufre). Même en prenant le contenu global de la maille élémentaire ($Z = 4$), cet excédent n'est pas un nombre entier ($0,37 \times 4 = 1,48$ at.), ce qui implique que ce cuivre est très probablement en remplissage partiel d'un site cristallin spécifique (avec

une incidence au niveau de l'apparition de phénomènes de surstructure).

A l'inverse, on note une variabilité de la substitution de Sb à Bi, indépendante donc de la proportion de cuivre, mais probablement tributaire de la température, notamment dans sa limite supérieure. L'examen de cette question doit être replacé dans l'étude plus générale du sous-système $\text{CuBiPbS}_3 - \text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ en fonction de la température.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Prof. Dr. K. Bente, ainsi qu'un second lecteur, anonyme, pour leurs remarques et critiques.

RÉFÉRENCES

- BENTE, K. (1980): Experimentelle Untersuchungen an Cu-Pb-Bi Sulfosalzen im System $\text{CuS-Cu}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 385-395.
- CHANG, L.L.Y. & HODA, S.H. (1977): Phase relations in the system $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$ and the stability of galenobismutite. *Am. Mineral.* **62**, 346-350.
- , WU, D. & KNOWLES, C.R. (1988): Phase relations in the system $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$. *Econ. Geol.* **83**, 405-418.
- CHEN, T.T., KIRCHNER, E. & PAAR, W. (1978): Friedrichite, $\text{Cu}_5\text{Pb}_5\text{Bi}_7\text{S}_{18}$, a new member of the aikinite-bismuthinite series. *Can. Mineral.* **16**, 127-130.
- CRAIG, J.R. & BARTON, P.B., JR. (1973): Thermochemical approximations for sulfosalts. *Econ. Geol.* **68**, 493-506.
- HODA, S.H. & CHANG, L.L.Y. (1975): Phase relations in the pseudo-ternary system $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ and the synthesis of meneghinite. *Can. Mineral.* **13**, 388-393.
- KINGSTON, P.W. (1968): Studies of mineral sulphosalts. XXI. Nuffieldite, a new species. *Can. Mineral.* **9**, 439-452.
- KOHATSU, I. & WUENSCH, B.J. (1973): The crystal structure of nuffieldite, $\text{Pb}_2\text{Cu(Pb,Bi)Bi}_2\text{S}_7$. *Z. Kristallogr.* **138**, 343-365.
- MAKOVICKY, E., & KARUP-MØLLER, S. (1977): Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. I. General properties and definitions. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **130**, 264-287.
- MARIOLACOS, K. (1979): Phase relations in the system $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS-CuPbBiS}_3$ at 450°C. Extension into the system $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS-Cu}_2\text{S}$. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 73-80.
- (1980): Phasenbeziehungen im System $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS-Cu}_2\text{S}$ bei 440°C. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 396-400.
- MILLS, K.C. (1974): *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*. Butterworths, London.
- MOËLO, Y. (1989): Antimoine dans la nuffieldite associée à de la friedrichite (commune des Houches, Alpes de Haute-Savoie); redéfinition cristallographique de la nuffieldite. *C.R. Acad. Sci. Paris* **309**, Sér. II, 1659-1664.
- SUGAKI, A. & SHIMA, H. (1978): Experimental petrology. *Rec. Prog. Sci. Jap.* **3**, 367-378.

Reçu le 4 avril, 1990, manuscrit révisé accepté le 15 juillet, 1990.