

La pirquitasite, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, un nouveau membre du groupe de la stannite

par ZDENEK JOHAN (*) et PAUL PICOT (**),

(*) GIS BRGM-CNRS, Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux,
1 A, rue de la Férellerie, 45045 Orléans Cedex, France.

(**) BRGM, Service Géologique National, BP 6009, Orléans Cedex, France.

Résumé. — La pirquitasite, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, quadratique, $I\bar{4}2m$ ou $I\bar{4}$, $a = 5,786$, $c = 10,829$ Å, à structure type stannite, a été découverte dans le gisement de Pirquitas (Argentine), en association avec hocartite, pyrite, marcasite, wurtzite, franckéite, miargyrite, aramayoïte, chalcostibite, stannite, kèsterite, rhodostannite et cassitérite. En lumière réfléchie, elle est gris brunâtre; macles polysynthétiques, anisotropie forte du rouge brique au vert clair. Réflexions internes rouges. Microdureté Vickers : 218 kg/mm² (P = 25 g). Raies les plus intenses du diagramme de poudre : 3,267 (10) (112), 2,901 (4) (200), 2,049 (6) (220), 1,976 (8) (204), 1,735 (8) (132), 1,289 (4) (240), 1,165 (4) (244). Pouvoir réflecteur (R_{\max} et R_{\min}) : 24,6 – 21,7 (420), 23,8 – 21,8 (500), 24,1 – 22,2 (540), 24,1 – 22,9 (600), 21,6 – 20,1 (700 nm). Elle forme une solution solide très étendue (12 à 67 % mol.) avec la hocartite. On observe une immiscibilité de la hocartite avec la stannite. La rhodostannite de Pirquitas forme une solution solide avec le terme extrême $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ jusqu'à la composition $(\text{Ag}_{1,143}\text{Cu}_{0,899})_{2,042}\text{Fe}_{0,996}\text{S}_{3,014}\text{S}_{7,946}$. Les propriétés optiques de cette phase sont données.

Mots clés : pirquitasite, nouveau minéral, hocartite, rhodostannite, solution solide, Argentine.

Pirquitasite, a new member of the stannite group.

Abstract. — Pirquitasite, $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, tetragonal $I\bar{4}2m$ or $I\bar{4}$, with $a = 5.786$, $c = 10.829$ Å, stannite-like structure, was found in the Pirquitas deposit (Argentina), associated with hocartite, pyrite, marcasite, wurtzite, franckéite, miargyrite, aramayoite, chalcostibite, stannite, kèsterite, rhodostannite and cassiterite. In reflected light, it is brownish grey, polysynthetically twinned, and strongly anisotropic with colours changing from brick-red to light green. Red internal reflections. Microhardness (Vickers) : 218 kg/mm² (P = 25 g). Strongest lines in the powder pattern : 3.267 (10) (112), 2.901 (4) (200), 2.049 (6) (220), 1.976 (8) (204), 1.735 (8) (132), 1.289 (4) (240), 1.165 (4) (244). Reflectivity (R_{\max} and R_{\min}) : 24.6 – 21.7 (420), 23.8 – 21.8 (500), 24.1 – 22.2 (540), 24.1 – 22.9 (600), 21.6 – 20.1 (700 nm). It forms an extensive solid solution (12 to 67 % mol.) with hocartite. Structures observed in polished sections reveal the immiscibility between hocartite and stannite. Rhodostannite from the Pirquitas deposit forms a solid solution with $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ end-member, up to the composition $(\text{Ag}_{1.143}\text{Cu}_{0.899})_{2.042}\text{Fe}_{0.996}\text{Sn}_{3.014}\text{S}_{7.946}$. Optical properties of this phase are given.

Key words : pirquitasite, new mineral, hocartite, rhodostannite, solid solution, Argentina.

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, le groupe des minéraux à structure de stannite a été élargi par la découverte de la černýite, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (Kissin *et al.*, 1978) et de la kuramite, $\text{Cu}_2(\text{Cu}, \text{ZnFe})\text{SnS}_4$ (Kovalenker *et al.*, 1979). La formule générale de ce groupe peut s'écrire A_2BCMe_4 , où A = Cu, Ag; B = Cu, Zn, Fe, Hg, Cd, Mn, Co; C = Sn, Ge, Si; Me = S, Se, Te (Hahn et Schulze, 1965; Schäfer et Nitsche, 1974; Yamanaka et Kato, 1976).

Dans la nature, les membres avec Cu occupant la position A sont largement prédominants (stannite, kèsterite, sakuraiïte, briartite, černýite, kuramite), le seul représentant avec Ag jusqu'alors connu étant la hocartite, $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ (Caye *et al.*, 1968).

L'étude des concentrés provenant de la mine de Pirquitas en Argentine, nous a permis de mettre en évidence une espèce nouvelle appartenant à ce groupe, de formule $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, nommée pirquitasite d'après le gisement type. Lorsque sa description a été soumise à l'IMA, le Dr A. Kato a attiré notre atten-

tion sur le fait que le même minéral avait été signalé par Kojima *et al.* (1979) dans le gisement de Toyoha (Hokkaido) au Japon. D'après Kojima *et al.* (1979), la pirquitasite s'y trouve en association avec hocartite, freibergite, diaphorite, pyrargyrite, acanthite, pyrite, galène et blende dans les filons tardifs (filon Sorachi) de ce district minier à gisements filoniens de Pb – Zn.

La description de la pirquitasite a été approuvée par 17 voix contre 0 par la Commission des nouveaux minéraux et des noms de minéraux de l'IMA (vote du 24 janvier 1981).

La section polie renfermant des plages de la pirquitasite de Pirquitas a été déposée à la Collection de l'École nationale des mines de Paris.

CONDITIONS DE GISEMENT

Le gisement de Pirquitas dont l'exploitation a commencé en 1933 et se poursuit de nos jours, est situé dans la partie Nord-Ouest de l'Argentine, à une

altitude de 4 200 m environ, dans la Puna de la province de Jujuy, département de Rinconada.

Il s'agit d'une zone filonienne recoupant les schistes ordoviciens ployés en anticlinal. Le contrôle structural de la minéralisation est très fort car les filons remplissent des fractures générées par les contraintes à proximité de la charnière anticlinale. D'après Ahlfeld (1950), trois directions des filons peuvent être distinguées : N 75 W, N 45 W et N 80 E. La minéralisation est accompagnée d'une altération hydrothermale intense (argilisation et séricitisation). Deux séquences minéralisantes ont été reconnues (Malvicini, 1975). La première, subdivisée en deux épisodes, comprend un dépôt précoce de quartz, pyrrhotite, pyrite et cassitérite, suivi d'une paragenèse filonienne à galène, blende (schalenblende), sulfures de Sn, freibergite, sulfures complexes de Ag et Sb, qui recoupe les filons du premier épisode.

La deuxième séquence est caractérisée par une prépondérance de Sn sous forme de cassitérite et de sulfures associés à des sulfures complexes de Bi et Ag. Malvicini (1975) a mis en évidence une très riche paragenèse comprenant une trentaine d'espèces sulfurées, paragenèse tout à fait comparable à celle des gisements d'étain et d'argent en Bolivie.

Ces similitudes s'expliquent par le fait que la minéralisation de Pirquitas est sans doute liée, de même que les gisements de Sn - Ag du Sud de la Bolivie, à un volcanisme calco-alkalin cénozoïque.

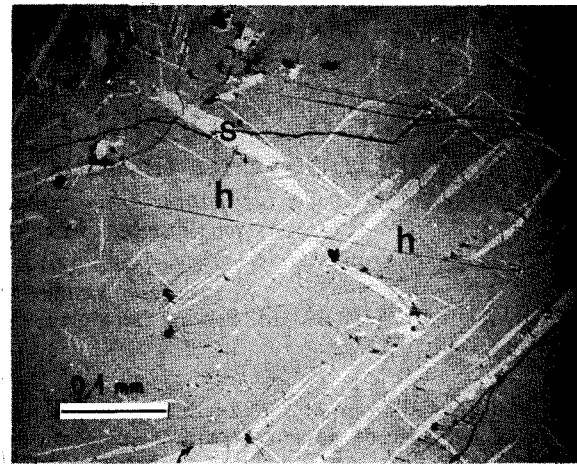
L'étude des concentrés de la mine de Pirquitas a montré que la pirquitasite fait partie de la paragenèse suivante : pyrite, marcasite, wurtzite, franckéite, miargyrite, aramayoïte, chalcostibite, stannite, kèsterite, rhodostannite, hocartite et cassitérite. Cette paragenèse est surtout caractérisée par l'abondance de la hocartite en plages centimétriques, beaucoup plus belles que celles du gisement original (Caye *et al.*, 1968), et par la présence de quatre minéraux du groupe de la stannite (stannite, kèsterite, hocartite, pirquitasite) dont les relations mutuelles, bien que seulement partiellement étudiées dans les concentrés, apportent des données intéressantes sur les limites de miscibilité entre ces composés.

HOCARTITE ET PIRQUITASITE

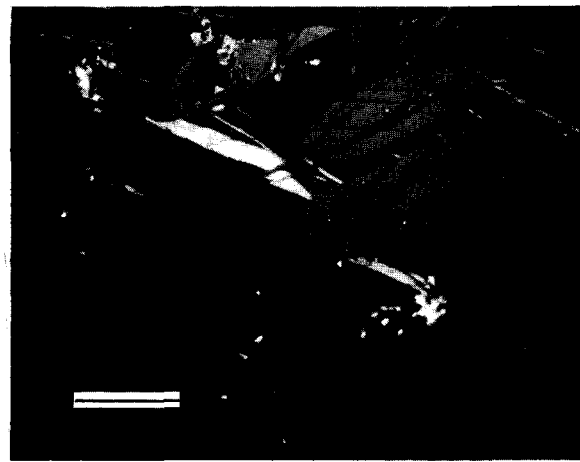
Comme nous venons de le signaler, la hocartite se présente en belles plages maclées, renfermant souvent des lamelles d'exsolution de stannite (Figure 1 *a, b*). Elle est également associée à l'aramayoïte et à la miargyrite, plus précoces. Par contre, les plages maclées de pirquitasite sont exemptes d'exsolution et se trouvent associées à la rhodostannite postérieure (Figure 2 *a, b*), ou elles sont parfois bordées d'un liséré de wurtzite. Malheureusement, l'étude des concentrés n'a pas permis de déterminer les relations entre kèsterite d'une part, hocartite et pirquitasite d'autre part.

Propriétés physiques.

En section polie, la pirquitasite ressemble à la hocartite. Cependant, elle s'en distingue déjà en lu-



a)



b)

FIG. 1.

a) Hocartite (h) avec exsolutions de stannite (s) en lamelles orientées. Pirquitas, lumière réfléchi non analysée.

b) *Idem* entre nicols croisés. On remarque des macles polysynthétiques de hocartite.

mière non analysée par une couleur un peu moins brune et un pléochroïsme plus net allant du gris verdâtre au brunâtre.

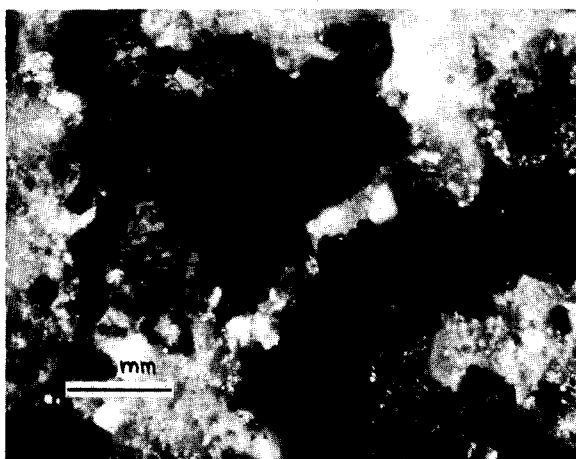
Entre nicols croisés, elle présente des macles polysynthétiques analogues à celles de la hocartite (Caye *et al.*, 1968); mais elle se distingue de cette dernière par une anisotropie plus forte et des teintes beaucoup plus vives qui apparaissent avec les nicols légèrement décroisés. Les couleurs vont alors du rouge brique au vert clair. En outre, la pirquitasite présente des réflexions internes rouges très fréquentes.

Aucun clivage n'est observable en section polie. La microdureté Vickers est de 218 kg/mm² (P = 25 g, moyenne de 5 mesures avec les valeurs extrêmes de 170 et 251 kg/mm²). Cette valeur est légèrement plus forte que celle mesurée, dans les mêmes conditions, pour la hocartite de Pirquitas : 199 kg/mm² (valeurs extrêmes 188 et 212 kg/mm²).

La réflectance de la pirquitasite est très proche de la hocartite. En effet, les courbes de pouvoir réflecteur



a)



b)

FIG. 2.

a) Plages de pirquitasite (p) entourées de rhodostannite (r) et de $(\text{Ag}, \text{Cu})\text{FeSn}_3\text{S}_8$ (Ag - r) postérieures. Cristaux automorphes de pyrite (py).

Minéraux de gangue (noir).

Pirquitas, lumière réfléchi non analysée.

b) *Idem* entre nicols croisés. Les plages de pirquitasite sont polysynthétiquement maclées; par ailleurs, on observe des macles complexes en échiquier de rhodostannite.

de ces deux minéraux occupent des domaines qui se recouvrent pratiquement sur toute l'étendue étudiée du spectre (420 à 700 nm). Comme dans la hocartite, les courbes de pouvoir réflecteur obtenues sur les plages les plus anisotropes de pirquitasite, se croisent. La position du point de croisement varie avec l'orientation des plages, se situant entre 590 et 610 nm (Tableau I, pages A et C). Par contre, les mesures effectuées sur les plages peu anisotropes donnent des courbes subparallèles avec un maximum vers 560 nm (page B, Tableau I). Les mesures consignées dans le tableau I ont été effectuées sur la pirquitasite dont la composition variait de $\text{Ag}_2(\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{SnS}_4$ à $\text{Ag}_2(\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{SnS}_4$ (cf. plus loin). La faible quantité de matériel disponible a empêché d'effectuer des mesures de densité du nouveau minéral.

λ (nm)	A		B		C	
	R_{\max}	R_{\min}	R_{\max}	R_{\min}	R_{\max}	R_{\min}
420	24,6	24,3	24,3	23,7	23,4	21,7
440	24,0	23,4	24,2	23,6	23,2	21,8
460	23,7	23,1	24,1	23,5	23,0	21,9
480	23,6	23,0	23,9	23,3	22,8	21,9
500	23,5	23,0	23,8	23,1	22,9	21,8
520	23,6	23,0	23,9	23,1	23,1	21,9
540	23,7	23,0	24,1	23,4	23,4	22,2
560	23,8	23,1	24,3	23,7	23,6	22,5
580	23,8	23,1	24,2	23,6	23,1	22,7
600	23,4	23,2	24,1	23,2	22,4	22,9
620	22,7	23,3	23,8	22,6	21,8	22,8
640	22,1	22,8	23,2	22,1	21,3	21,9
660	21,6	22,1	22,5	21,7	20,9	21,2
680	21,2	21,4	22,0	21,2	20,5	20,7
700	20,9	21,0	21,6	20,8	20,1	20,4

TABLEAU I. — Pouvoirs réflecteurs de la pirquitasite.

Monochromateur à prisme, photomultiplicateur à cathode S_{20} , objectif 44/0,65 pour les plages B et C, 16/0,40 pour la plage A, étalon SiC (C.O.M.), compensation d'obliquité par $(R_{\perp} + R_{\parallel})/2$.

Étude chimique.

Des analyses à la microsonde électronique ont révélé les variations considérables dans la composition chimique de la pirquitasite et de la hocartite. En effet, la pirquitasite (Tableau II) présente une solution solide très étendue avec la hocartite car les analyses s'étalent d'une composition $(\text{Ag}_{1,934}\text{Cu}_{0,005})_{1,937}(\text{Zn}_{0,916}\text{Fe}_{0,123})_{1,039}\text{Sn}_{1,023}\text{S}_{4,000}$ proche du terme extrême $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, jusqu'à la composition $(\text{Ag}_{1,816}\text{Cu}_{0,171})_{1,987}(\text{Zn}_{0,552}\text{Fe}_{0,450})_{1,002}\text{Sn}_{1,024}\text{S}_{3,987}$, contenant 45 % mol. de $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ et située par conséquent près de la limite du domaine de la pirquitasite.

La formule idéale de la pirquitasite s'écrit $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ et le nom doit s'appliquer à tous les termes de la solution solide $\text{Ag}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ avec $\text{Zn} > \text{Fe}$. Les dosages systématiques des plages monocristallines de pirquitasite ont mis en évidence un zonage diffus qui se traduit par une augmentation de la teneur en fer jusqu'à l'apparition de fines bordures de hocartite dont la formule est $(\text{Ag}_{1,996}\text{Cu}_{0,020})_{2,016}(\text{Fe}_{0,667}\text{Zn}_{0,277})_{0,944}\text{Sn}_{1,007}\text{S}_{4,031}$ (Tableau III, analyse 10). Ces bordures sont surtout développées près du contact de la pirquitasite avec la rhodostannite (Figure 2 a, b). Puisque cette dernière est exempte de zinc (Tableau VI), la formation des franges de hocartite pourrait résulter d'un rééquilibrage des cristaux de pirquitasite avec la rhodostannite postérieure. Il convient de signaler que cette hocartite se distingue par une faible teneur en cuivre (0,25 %) comparable à celle de la pirquitasite qui n'excède pas 0,6 % Cu pour $\text{Ag}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ contenant de 12,3 à 27,7 % mol. de $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ (Tableau II); par contre, les pirquitasites contenant entre 40 et 50 % mol. de hocartite en solution solide (Tableau II, analyses 10 et 11) sont caractérisées par des teneurs en cuivre beaucoup plus

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ag	39,72	39,41	39,91	40,52	39,83	40,78	40,25	40,05	40,67	38,55	37,81
Cu	0,06	0,00	0,43	0,41	0,52	0,48	0,57	0,48	0,45	2,18	2,10
Zn	11,40	10,84	11,04	10,43	9,92	9,95	9,40	9,10	8,92	7,16	6,97
Fe	1,31	1,35	1,32	1,78	1,85	2,05	2,22	2,87	2,93	4,51	4,86
Sn	23,12	23,12	22,75	22,75	22,84	22,52	22,93	22,24	22,61	23,46	23,46
S	24,42	24,46	23,96	23,92	24,29	24,04	23,84	24,59	24,17	24,73	24,68
Total	99,18	100,03	99,40	99,81	99,25	99,82	99,22	99,33	99,76	100,59	99,87
Ag*	1,934	1,932	1,963	1,988	1,953	1,997	1,987	1,949	1,988	1,843	1,816
Cu	0,005	--	0,036	0,034	0,043	0,040	0,048	0,040	0,037	0,177	0,171
Zn	0,916	0,877	0,896	0,845	0,803	0,804	0,766	0,731	0,719	0,565	0,552
Fe	0,123	0,128	0,125	0,169	0,175	0,194	0,212	0,270	0,277	0,416	0,450
Sn	1,023	1,030	1,017	1,015	1,018	1,002	1,029	0,984	1,004	1,019	1,024
S	4,000	4,033	3,964	3,949	4,007	3,962	3,959	4,026	3,974	3,978	3,987

TABLEAU II. — Analyses à la microsonde électronique de la pirquitasite.

* calculé sur la base de 8 atomes par unité formulaire.

Microsonde électronique BRGM-CNRS, R. Giraud analyste; témoins : Ag, Cu, Fe métaux, ZnS, FeS₂, SnO₂.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ag	37,18	37,75	37,98	35,62	38,28	38,29	38,19	37,62	37,45	41,13
Cu	3,36	2,43	2,44	3,92	2,26	2,20	2,13	2,66	2,32	0,25
Zn	5,61	5,49	5,35	5,52	5,26	5,39	5,25	5,50	5,28	3,46
Fe	5,80	5,81	6,04	6,12	6,17	6,19	6,22	6,33	6,46	7,12
Sn	23,62	23,18	22,69	23,42	22,57	23,64	23,47	23,26	23,74	22,83
S	24,77	24,81	24,74	24,56	24,68	24,05	24,60	24,51	24,30	24,69
Total	100,34	99,47	99,24	99,16	99,22	99,75	99,86	99,89	99,55	99,48
Ag*	1,769	1,812	1,825	1,705	1,842	1,853	1,834	1,802	1,806	1,996
Cu	0,271	0,198	0,199	0,318	0,185	0,181	0,174	0,216	0,190	0,020
Zn	0,440	0,435	0,424	0,436	0,418	0,431	0,416	0,435	0,420	0,277
Fe	0,533	0,538	0,561	0,566	0,573	0,579	0,577	0,586	0,602	0,667
Sn	1,021	1,011	0,991	1,019	0,987	1,040	1,024	1,012	1,040	1,007
S	3,965	4,006	4,000	3,955	3,995	3,916	3,975	3,949	3,942	4,031

TABLEAU III. — Analyses à la microsonde électronique de la hocartite de Pirquitas.

* calculé sur la base de 8 atomes par unité formulaire.

Microsonde électronique BRGM-CNRS, C. Gilles et R. Giraud analystes; témoins : Cu, Ag, Fe métaux, FeS₂, ZnS, SnO₂.

élevées, comparables à la hocartite (Tableau III, analyses 1 à 9).

On note que l'étendue de la solution solide que présente la pirquitasite et qui se traduit par une forte variation du rapport Zn/(Zn + Fe) allant de 0,88 à 0,55 (Tableau II), contraste avec une variation de composition beaucoup plus limitée de la hocartite coexistante (Zn/(Zn + Fe) ne variant que de 0,45 à 0,41; tableau III, analyses 1 à 9).

Certaines plages de hocartite du gisement de Pirquitas présentent des exsolutions de stannite en lamelles orientées (Figure 1 a, b), identiques à celles observées par Caye *et al.* (1968) dans le gîte de Tacama (Bolivie). Des structures d'exsolation analogues, quoique généralement plus fines, sont connues pour les associations késterite - stannite (Oen, 1970; Harris et Owens, 1972; Kissin et Owens, 1979) et késterite - černýte (Kissin *et al.*, 1978).

En comparant le chimisme de la stannite exsolvée (Tableau IV) et de la hocartite - hôte (Tableau III, analyses 1 à 9), on s'aperçoit que le rapport Zn/(Zn + Fe) de ces deux phases est identique, valant respectivement 0,430 pour la hocartite et 0,427 pour la stannite.

On note que la solubilité de Cu₂(Fe Zn)SnS₄ dans la hocartite atteint 10,7 % mol., tandis que la miscibilité de Ag₂(Fe, Zn)SnS₄ avec la stannite en équilibre est beaucoup plus faible, de 2,5 % mol. seulement (cf. Tableaux III et IV). Caye *et al.* (1968) rapportent 7,8 % mol. de Cu₂(Fe, Zn)SnS₄ en solution solide dans la hocartite de Tacama. Il apparaît, que la stannite en exsolution dans la hocartite est plus enrichie en molécule de késterite que certaines stannites en lamelles d'exsolution dans la késterite-hôte (Petruk, 1973; Kissin et Owens, 1979). A Pirquitas, la composition moyenne de la stannite exsolvée (Tableau IV), correspond à la formule (Cu_{1,938}Ag_{0,051})_{1,989}(Fe_{0,570}Zn_{0,425})_{0,995}Sn_{1,002}S_{4,013}. Les analyses de la hocartite et de la pirquitasite de Pirquitas révèlent l'existence d'une très large miscibilité entre Ag₂(Zn, Fe)SnS₄ et Ag₂(Fe, Zn)SnS₄ allant de 12,3 à 66,7 % mol. de hocartite en solution solide avec la pirquitasite. Les données de Kojima *et al.* (1979) sur la hocartite de Toyoha exemptée de zinc, permettent de conclure sur une miscibilité quasi complète entre les termes extrêmes de ce système.

Ainsi, bien que formellement la pirquitasite et la hocartite soient les équivalents argentifères de la

	1	2	3	4	5	6
Ag	1,27	1,37	1,13	2,39	0,71	0,66
Cu	28,35	28,02	28,12	27,19	28,54	28,80
Zn	6,54	6,63	6,10	6,08	6,35	6,47
Fe	7,28	7,48	7,37	7,12	7,22	7,26
Sn	26,79	27,36	27,93	27,08	27,39	26,72
S	29,37	29,53	29,46	29,28	29,49	29,45
Total	99,60	100,39	100,10	99,13	99,69	99,36
Ag*	0,051	0,055	0,046	0,097	0,029	0,027
Cu	1,950	1,917	1,932	1,889	1,961	1,979
Zn	0,437	0,441	0,407	0,411	0,424	0,432
Fe	0,570	0,582	0,576	0,563	0,564	0,568
Sn	0,987	1,002	1,027	1,007	1,007	0,983
S	4,004	4,003	4,011	4,032	4,015	4,011

TABLEAU IV. — Analyses à la microsonde électronique de la stannite en exsolution dans la hocartite de Pirquitas.

* calculé sur la base de 8 atomes par unité formulaire.

Microsonde électronique BRGM-CNRS, C. Gilles analyste; témoins : Ag, Cu, Fe métaux, FeS_2 , ZnS, SnO_2 .

du solvus existant dans le système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (Springer, 1972; Kissin et Owens, 1979). Cependant, les observations faites à Pirquitas mettent en évidence une immiscibilité importante entre $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$ et $\text{Ag}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$, avec un partage de (Fe, Zn) proche d'unité entre ces deux phases.

Étude cristallographique.

Un éclat monocristallin de hocartite prélevé sur section polie, a été examiné par la méthode de Weissenberg. Les strates 0, 1 et 2 suivant [001], [100] et [110] ont été enregistrées. Les clichés révèlent une maille quadratique avec $a = 5,75$, $c = 10,88$ Å. Les paramètres affinés par moindres carrés à partir du diagramme de poudre (Tableau V), sont les suivants : $a = 5,750$ (3) Å ; $c = 10,866$ (6) ; $c/a = 1,890$; $Z = 2$; $V = 359,2$ Å³.

Pour la composition $(\text{Ag}_{1,79}\text{Cu}_{0,21})_2(\text{Fe}_{0,57}\text{Zn}_{0,43})\text{SnS}_4$ des cristaux examinés, la densité calculée est égale à 4,745 g/cm³. L'affinement du diagramme de poudre de la hocartite de Tacama dont la composition moyenne est proche de la formule $(\text{Ag}_{1,84}\text{Cu}_{0,16})_2(\text{Fe}_{0,69}\text{Zn}_{0,31})\text{SnS}_4$, a conduit aux paramètres : $a = 5,753$ (4), $c = 10,880$ (8) Å, légèrement différents, en particulier en ce qui concerne c , des données de Caye *et al.* (1968).

La seule condition d'extinction observée sur les clichés de Weissenberg est $h + k + l = 2n + 1$; le symbole de diffraction déterminé à partir de la symétrie des strates est $4/mmmI$ -/---. Par conséquent, les groupes spatiaux possibles sont $I4/mmm$, $I4m2$, $I42m$, $I4mm$ et $I422$. Le diagramme de poudre montre incontestablement que la structure de la hocartite doit avoir un arrangement d'atomes métalliques autour de S proche de celui des phases à structure de stannite, ce qui limite le choix du groupe spatial à $I42m$.

Vu l'exiguïté des pages, aucune étude sur mono-

crystal n'a pu être effectuée sur la pirquitasite. Son diagramme de poudre (Tableau V), obtenu à partir d'un matériel de composition moyenne $(\text{Ag}_{1,99}\text{Cu}_{0,01})_2(\text{Zn}_{0,88}\text{Fe}_{0,12})\text{SnS}_4$, est très voisin de celui de la hocartite. L'affinement par moindres carrés a abouti aux paramètres suivants : $a = 5,786$ (4) Å ; $c = 10,829$ (6) Å ; $c/a = 1,871$; $Z = 2$; $V = 362,5$ Å³.

La densité calculée pour la formule indiquée cidessus est de 4,822 g/cm³.

PIRQUITASITE			HOCARTITE			
I	d _{mes}	d _{calc}	I	d _{mes}	d _{calc}	hkl
1	5,11	5,103	1	5,12	5,082	101
1	4,12	4,091	1	4,06	4,065	110
10	3,267	3,264	10	3,259	3,255	112
3	3,042	3,064	3	3,042	3,064	103
4	2,901	2,893	4	2,874	2,875	200
3	2,717	2,707	2	2,717	2,716	004
1	2,517	2,516	1	2,504	2,502	121
1	2,260	2,258	1	2,275	2,259	114
			1	2,102	2,097	123
6	2,049	2,045	6	2,033	2,033	220
8	1,976	1,977	8	1,975	1,974	204
			1	1,911	1,904	222
1	1,898	1,899				301
8	1,735	1,733	6	1,725	1,724	132
3	1,650	1,651	4	1,654	1,654	116
2	1,630	1,632	2	1,626	1,627	224
2	1,447	1,446	2	1,440	1,437	400
1	1,351	1,353	1	1,355	1,352	226
3	1,324	1,322	2	1,318	1,315	332
4	1,289	1,294	4	1,284	1,286	240
			1	1,255	1,251	242
			1	1,225	1,228	208
4	1,165	1,167	3	1,162	1,162	244
1	1,128	1,129	1	1,129	1,129	228
			1	1,112	1,112	327
2	1,110	1,110	1	1,104	1,104	512
1	1,089	1,089	1	1,085	1,085	336

TABLEAU V. — Diagrammes de poudre de la pirquitasite, $(\text{Ag}_{1,99}\text{Cu}_{0,01})_2(\text{Zn}_{0,88}\text{Fe}_{0,12})\text{SnS}_4$ et de la hocartite, $(\text{Ag}_{1,79}\text{Cu}_{0,21})_2(\text{Zn}_{0,43}\text{Fe}_{0,57})\text{SnS}_4$ de Pirquitas.

Cu/Ni, chambre de 240 mm de circonférence, intensités relatives de 1 à 10 estimées visuellement.

Compte tenu de la miscibilité complète entre hocartite et pirquitasite, ces deux composés doivent être isotypes, ce qui nous amène à attribuer à la pirquitasite le groupe spatial $I42m$, groupe qui caractérise également la structure de la stannite (Brockway, 1934; Hall *et al.*, 1978). Or, l'existence d'un solvus dans le système stannite-hocartite mis en évidence tant à Pirquitas qu'à Tacama, va à l'encontre d'une parfaite isotypie entre $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ et $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$. Ceci pose le problème du groupe spatial de la hocartite, et par extension, également de la pirquitasite. En effet, comme l'ont observé Hall *et al.* (1978) pour le kèsterite, il se peut qu'il y ait une très faible différence dans les intensités des taches hkl et khl conduisant à une symétrie C_4 et C_1 des strates 1 et 2 perpendiculaires respectivement à [001] et [100], au lieu de C_{4i} et C_{2i} , et à un symbole de diffraction $4/mI$ -/-. L'attribution du groupe spatial $I4$ à la hocartite et à la pirquitasite expliquerait une large immiscibilité avec la stannite. Il est évident, que cette hypothèse nécessite une confirmation par la détermination de la structure de $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$.

RHODOSTANNITE ET $(Ag, Cu)_2FeSn_3S_8$

Les plages de pirquitasite sont fréquemment associées à la rhodostannite en agrégats polycristallins à structure poreuse (Figure 2 a) déjà signalée par Springer (1968) et, plus tard, par Wang (1975). Il convient

dé souligner, qu'à une exception près, la rhodostannite de Pirquitas est exempte de zinc (Tableau VI). Par contre, le cuivre est partiellement remplacé par Ag. Dans deux cas, le nombre d'atomes de Ag par unité formulaire est supérieur à Cu (Tableau VI, analyses 5 et 6). Ces deux analyses, effectuées sur une même

	1	2	3	4	5	6
Ag	4,34	6,51	11,77	12,32	14,17	14,86
Cu	13,42	11,69	8,23	8,37	6,70	6,75
Fe	6,79	6,80	6,42	6,27	6,59	6,50
Zn	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	43,81	44,21	43,46	42,77	42,20	42,00
S	31,26	31,47	30,29	30,19	29,82	30,15
Total	99,80	100,66	100,18	99,93	99,47	100,25
Ag*	0,327	0,491	0,918	0,963	1,121	1,166
Cu	1,719	1,497	1,089	1,111	0,900	0,899
Fe	0,990	0,991	0,967	0,947	1,007	0,985
Zn	0,021	--	--	--	--	--
Sn	3,005	3,032	3,080	3,039	3,034	2,994
S	7,937	7,989	7,946	7,940	7,937	7,956

TABLEAU VI. — Analyses à la microsonde électronique de la rhodostannite et de $(Ag, Cu)_2FeSn_3S_8$ de Pirquitas.

* calculé sur la base de 14 atomes par unité formulaire.

Microsonde électronique BRGM-CNRS, R. Giraud analyste; témoins : Ag, Cu, Fe métaux, FeS_2 , ZnS , SnO_2 .

λ (nm)	$(Ag, Cu)_2FeSn_3S_8$		$Cu_2FeSn_3S_8$	
	R_{max}	R_{min}	R_{max}	R_{min}
420	23,0	22,8	29,9	28,7
440	24,6	24,4	29,4	28,3
460	25,6	25,4	29,3	28,2
480	26,2	26,1	29,4	28,2
500	27,1	26,9	29,8	28,3
520	27,8	27,6	30,2	28,5
540	28,3	28,1	30,4	28,8
560	28,6	28,4	30,6	28,9
580	28,9	28,6	30,8	28,9
600	29,2	28,9	30,8	28,9
620	29,4	29,1	30,8	28,9
640	29,6	29,2	30,7	28,8
660	29,8	29,4	30,7	28,8
680	29,8	29,4	30,5	28,7
700	29,6	29,4	30,3	28,6

TABLEAU VII. — Pouvoirs réflecteurs de $(Ag, Cu)_2FeSn_3S_8$ de Pirquitas et de la rhodostannite de Poopo (Picot et Johan, 1977).

Monochromateur à prisme, photomultiplicateur à cathode S_{20} , objectif 44/0,65, étalon SiC (C.O.M.), compensation d'obliquité par $(R_{\perp} + R_{\parallel})/2$.

plage de rhodostannite, conduisent à la formule $(Ag_{1,143}Cu_{0,899})_{2,042}Fe_{0,996}Sn_{3,014}S_{7,946}$ calculée sur la base de 14 atomes. Ainsi, dans le gisement de Pirquitas, la rhodostannite présente une solution solide très étendue avec le terme extrême théorique $Ag_2FeSn_3S_8$. En fait, certaines plages renferment plus que 50 % mol. de l'équivalent argentifère de la rhodostannite.

Bien que les propriétés optiques de ces plages, tant en lumière non analysée, qu'entre nicols croisés (macles en échiquier), soient proches de la rhodostannite exempte de Ag (Picot et Johan, 1977), les mesures de pouvoir réflecteur permettent de voir, qu'entre 420 et 580 nm, la réflectance de $(Ag, Cu)_2FeSn_3S_8$ est nettement inférieure à celle de la rhodostannite (Tableau VII).

Malheureusement, aucune étude aux rayons X n'a pu être effectuée sur ce minéral dont les plages ne dépassent pas 60 microns. Faute de cette étude, nous nous abstenons de proposer un nouveau nom pour ce composé bien que son isotypie avec la rhodostannite soit hautement probable.

Reçu le 5 octobre 1981
Accepté le 22 février 1982

RÉFÉRENCES

- AHLFELD, F. (1950). — Géologie de la Mine de Pirquitas. *Miner. Bol.* 7, n° 52.
- BROCKWAY, L. O. (1934). — The crystal structure of stannite, $Cu_2FeSn_3S_8$. *Z. Krist.* 89, 434-441.
- CAYE, R., LAURENT, Y., PICOT, P. et PIERROT, R. (1968). — La hocartite, $Ag_2FeSn_3S_8$, une nouvelle espèce minérale. *Bull. Soc. franç. Min. Cristallogr.* 91, 383-387.
- HAHN, H. et SCHULZE, H. (1965). — Über quaternäre Chalcogenide des Germaniums und Zinns. *Naturwiss.* 52, 426.
- HALL, S. R., SZYMAN'SKI, J. T. et STEWART, J. M. (1978). — Kesterite, $Cu_2(Zn, Fe)Sn_3S_8$, and stannite, $Cu_2(Fe, Zn)Sn_3S_8$, structurally similar but distinct minerals. *Canad. Miner.* 16, 131-137.

- HARRIS, D. C. et OWENS, D. R. (1972). — A stannite — kesterite exsolution from British Columbia. *Canad. Miner.* 11, 531-534.
- KISSIN, S. A., OWENS, D. R. et ROBERTS, W. L. (1978). — Černýite, a copper-cadmium-tin sulfide with the stannite structure. *Canad. Miner.* 16, 139-146.
- KISSIN, S. A. et OWENS, D. R. (1979). New data on stannite and related tin sulfide minerals. *Canad. Miner.* 17, 125-135.
- KOJIMA, S., KAWAZUMI, T., TAKEYAMA, T. et MIYASHI, O. (1979). — The modes of occurrence and mineralogy of silver minerals from the Toyoha mine (in Japanese). *Mining Geol.* 29, 197-206.
- KOVALENKER, V. A., EVSTIGNEVA, T. L., TRONEVA, N. V. et VJALSOV, L. N. (1979). — Kuramite Cu_3SnS_4 , un nouveau minéral du groupe de la stannite (en russe). *Zap. Vses. Min. Obsch.* 108, 564-569.
- MALVICINI DE LLAMBIAS (1975). — Las vetas de estaño y plata de Mina Pirquitas (Pircas), provincia de Jujuy, Republica Argentina. VI Congr. Geol. Argen. Buenos Aires 1975 (inédit).
- OEN, I. S. (1970). — Paragenetic relations of some Cu — Fe — Sn sulphides in the Mangualde pegmatite, North Portugal. *Miner. Deposita* 5, 59-84.
- PETRUK, W. (1973). — Tin sulphides from the deposit of Brunswick tin mines limited. *Canad. Miner.* 12, 46-54.
- PICOT, P. et JOHAN, Z. (1977). — Atlas des minéraux métalliques. *Mém. BRGM* 90, 403 p.
- SCHÄFER, W. et NITSCHKE, R. (1974). — Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$. *Mat. Res. Bull.* 9, 645-654.
- SPRINGER, G. (1968). — Electronprobe analyses of stannite and related tin minerals. *Min. Mag.* 36, 1045-1051.
- SPRINGER, G. (1972). — The pseudobinary system $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and its mineralogical significance. *Canad. Miner.* 11, 535-541.
- WANG, N. (1975). — Investigation of synthetic rhodostannite $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$. *N. Jb. Min. Mh.*, 166-171.
- YAMANAKA, T. et KATO, A. (1976). — Mössbauer effect study of ^{57}Fe and ^{119}Sn in stannite, stannoidite, and mawsonite. *Amer. Miner.* 61, 260-265.
-