

La kirkiite, $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$, une nouvelle espèce minérale homologue de la jordanite

par YVES MOËLO⁽¹⁾, ELISABETH OUDIN⁽²⁾, EMIL MAKOVICKY⁽³⁾, SVEN KARUP-MØLLER⁽⁴⁾,
FRANÇOIS PILLARD⁽²⁾, MICHEL BORNUAT⁽²⁾ et EVANGHELI EVANGHELOU⁽⁵⁾

- (1) Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux (G.I.S.-C.N.R.S.-B.R.G.M.),
1A, rue de la Férollerie, 45045 Orléans Cedex, France.
(2) Bureau de Recherches Géologiques et Minières, B.P. 6009, 45060 Orléans Cedex, France.
(3) Institut for Mineralogi, Øster Voldgade 10, DK - 1350 København K, Danemark.
(4) Institute of Mineral Industry, Danish Technical University, DK - 2800 Lyngby, Danemark.
(5) Proj. Stud. in Min. Devel. - Corporation S.A., 15 Valaoritou Street, Athens 134, Grèce.

Résumé. — La kirkiite a été découverte dans le gisement à Pb-Zn de Saint-Philippe, près de Kirki (Thrace, Grèce). Elle est associée à la cosalite, la bismuthinite, la jordanite bismuthifère, la galène et la séligmannite, dans un mélange de sphalérite et pyrite.

L'analyse à la microsonde donne : Pb = 59,4 ; Sb = 0,5 ; Bi = 15,2 ; As = 6,2 ; S = 17,4 ; total = 98,7 %.
Formule, sur la base de S = 19 : $Pb_{10,08}Bi_{2,55}Sb_{0,13}As_{2,91}S_{19}$; formule idéale : $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$.

La kirkiite est pseudo-hexagonale, groupe spatial $P6_322$, avec $a = 8,69$ et $c = 26,06$ Å, et $Z = 2$. On observe deux sous-structures. Le diagramme de poudre aux rayons X est identique à celui de la "phase A" synthétique de Walia et Chang (1973). Les raies les plus intenses sont : 3,65 (5) (02.2, 11.4), 3,475 (6) (02.3), 3,260 (10) (00.8, 02.4), 3,070 (7) (11.6, 02.5), 2,854 (6) (12.0, 02.6), 2,190 (5) (22.0), 2,135 (3) (02.10), 2,003 (4) (02.11), 1,879 (3) (02.12, 22.7), 1,815 (5) (22.8, 04.4).

En lumière réfléchiée polarisée analysée, la kirkiite apparaît faiblement anisotrope, sans teinte de polarisation. On observe toujours des macles polysynthétiques très fines suivant une seule direction ; ces macles indiquent une symétrie vraie monoclinique ou orthorhombique. La microdureté Vickers est : $VHN_{100} \approx 150$ kg/mm². La formule idéale donne comme densité calculée : $d = 6,82$.

Réfectances maximales et minimales mesurées dans l'air ($\lambda - R_M/R_m$) : 420 nm - 45,3/40,2 % ; 460 - 45,2/40,9 ; 500 - 44,5/40,4 ; 540 - 43,5/39,4 ; 580 - 42,6/38,6 ; 620 - 42,1/38,0 ; 660 - 41,5/37,5 ; 700 - 40,9/36,9 ; 740 - 39,9/35,7.

La structure de la kirkiite est homologue de celle de la jordanite, ce qui conduit à des associations épitaxiales.

Les conditions de genèse de la kirkiite dans la minéralisation de Saint-Philippe sont discutées.

Mots-clés : kirkiite, sulfosel, plomb, bismuth, arsenic, Grèce.

Kirkiite, $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$, a new mineral species homologous to jordanite.

Abstract. — Kirkiite has been discovered in the lead-zinc deposit of Aghios Philippos, near Kirki (Thrace, Greece). It is associated with cosalite, bismuthinite, Bi-jordanite, galena and seligmannite, in a matrix of sphalerite and pyrite.

Microprobe analysis gives Pb 59.4, Sb 0.5, Bi 15.2, As 6.2, S 17.4, sum 98.7 %, corresponding to $Pb_{10,08}Bi_{2,55}Sb_{0,13}As_{2,91}S_{19}$, on the basis of S = 19 at., or ideally $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$.

Kirkiite is pseudo-hexagonal, space group $P6_322$, with $a = 8,69$ and $c = 26,06$ Å, $Z = 2$; two subcells are observed. X-ray powder diffraction is identical with that of synthetic "phase A" of Walia and Chang (1973). The strongest lines are : 3.65 (5) (02.2, 11.4), 3.475 (6) (02.3), 3.260 (10) (00.8, 02.4), 3.070 (7) (11.6, 02.5), 2.854 (6) (12.0, 02.6), 2.190 (5) (22.0), 2.135 (3) (02.10), 2.003 (4) (02.11), 1.879 (3) (02.12, 22.7), 1.815 (5) (22.8, 04.4).

Between crossed polars, the mineral appears weakly anisotropic, without any polarization colour. Very fine polysynthetic twinning along one direction is always observed ; it indicates monoclinic or orthorhombic true symmetry. The Vickers microhardness (VHN_{100}) is about 150 kg/mm². Ideal formula gives $D_{calc.} = 6.82$.

Maximal and minimal reflectances in air ($\lambda - R_M/R_m$) : 420 nm - 45.3/40.2 % ; 460 - 45.2/40.9 ; 500 - 44.5/40.4 ; 540 - 43.5/39.4 ; 580 - 42.6/38.6 ; 620 - 42.1/38.0 ; 660 - 41.5/37.5 ; 700 - 40.9/36.9 ; 740 - 39.9/35.7.

Kirkiite structure is homologous to that of jordanite, with which it forms epitaxial associations.

The genesis of kirkiite in Aghios Philippos deposit is discussed.

Key words : kirkiite, sulfosalt, lead, bismuth, arsenic, Greece.

INTRODUCTION

Alors que dans la nature on connaît de nombreux sulfosels associant, en tant que constituants intrinsèques, le bismuth et l'antimoine, ou l'antimoine et l'arsenic, on ne connaissait jusqu'à présent aucun sulfosel associant spécifiquement le bismuth et l'arsenic, sans l'antimoine. L'étude d'échantillons de la minéralisation plombo-zincifère de Saint-Philippe (ou Aghios Philippos, district de Kirki, Grèce) a permis de découvrir un premier composé naturel de ce type, dénommé kirkiite, sulfosel de Pb/Bi-As correspondant à la phase A synthétique de Walia et Chang (1973).

La définition de cette espèce ainsi que son nom ont été soumis à l'approbation de la Commission des Nouveaux Minéraux de l'I.M.A., et ont été approuvés à l'unanimité des 17 votants. Le nom est dérivé de celui du village de Kirki, dans le district duquel se trouve la mine de Saint-Philippe.

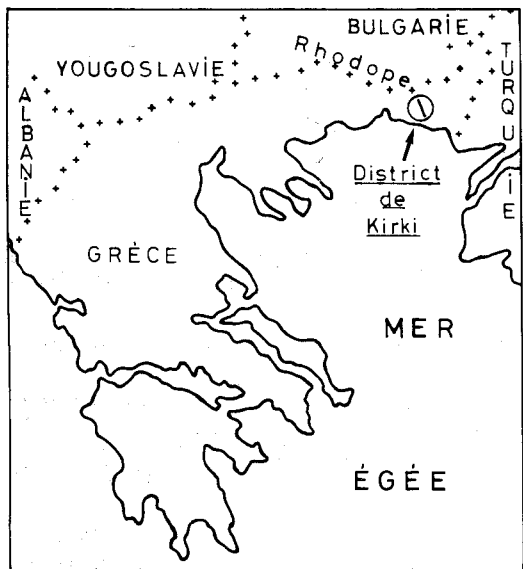


FIG. 1. — Localisation géographique du district de Kirki.

Geographical location of the Kirki district.

1. CADRE GÉOLOGIQUE ET GÏTOLOGIQUE

Situé au nord-est de la Grèce, en Thrace occidentale (Figure 1), le district de Kirki appartient à la bordure méridionale du massif du Rhodope.

Dans ce district (Bitzios, 1973), les formations géologiques sont constituées essentiellement de roches sédimentaires d'âge Eocène, à la périphérie desquelles affleurent des formations plus anciennes, mésozoïques ou paléozoïques. Du point de vue gîtologique, ce district comprend deux minéralisations ayant fait l'objet de travaux miniers (mines de Saint-Philippe et de King Arthur), plus différents indices reconnus par divers travaux de recherche.

Toujours d'après Bitzios (1973), les minéralisations se présentent sous deux faciès d'importance variable suivant le cas : d'une part des minéralisations en imprégnation dans les formations sédimentaires ou volcano-sédimentaires, probablement syngénétiques, à dominante de pyrite, et d'autre part des minéralisations de type fissural, à dominante de sphalérite et de galène, accompagnées de chalcopyrrite et de pyrite. Ce deuxième type est le seul d'intérêt économique.

A Saint-Philippe, la minéralisation est portée principalement par deux groupes de fractures subméridiennes (Figure 2), de pendage subvertical. L'encaissant est constitué essentiellement de sédiments éocènes gréséo-pélitiques, recoupés par des intrusions de dacite, rhyodacite et granodiorite. Des filons rhyolitiques et dacitiques suivent une direction voisine. Selon Bitzios (1973), les fractures minéralisées seraient antérieures à la mise en place de ces filons rhyolitiques. Chaque épisode de fracturation s'accompagne de processus spécifiques d'altération des épontes. Economou *et al.* (1980, 1982) ont étudié tout particulièrement l'altération hydrothermale des granodiorites, et ont pu y distinguer deux stades d'altération. Cependant les relations génétiques entre altération hydrothermale et minéralisation ne sont pas détaillées.

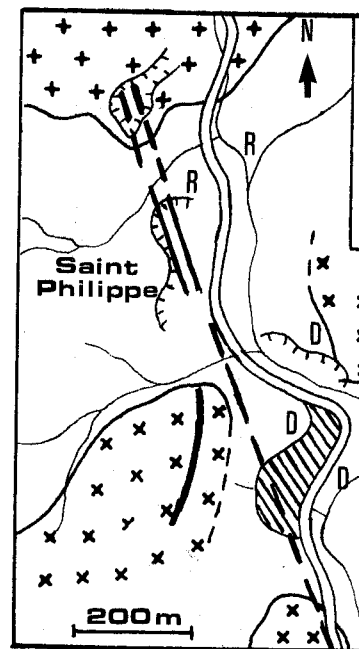


FIG. 2. — Cadre géologique sommaire de la carrière de Saint-Philippe (d'après Bitzios (1973), modifié). 1 : filon rhyolitique ; 2 : granodiorite ; 3 : dacite et rhyodacite ; 4 : sédiments éocènes ; 5 : débris de minéralisation rhyolitique ; D : filon dacitique.

Simplified geological map of the Saint-Philippe deposit (according to Bitzios (1973), modified). 1 : ore vein ; 2 : granodiorite ; 3 : dacite ; 4 : Eocene sediments ; 5 : dacitic vein ; D : dacitic vein.

2. ÉTUDE MÉTALLOGRAPHIQUE

L'étude métallographique par M. Economou *et al.* (1980, 1982) a permis de reconnaître les sulfures suivants : pyrite, sphalérite, galène, bornite, énargite, cuivre gris, wurtzite, chalcopyrrite, marmatite, bornite et covellite. L'altération est constituée de quartz, kaolinite, et un peu de barytine.

Bitzios (1973) décrit à la mine de Saint-Philippe : galène, sphalérite, pyrite, bornite, marcassite et cuivre gris, tandis que la minéralisation principale est très rare. Un sondage a permis de reconnaître une association plus complexe, avec les minéraux suivants : franckéite, géocronite (épigéocronite), jordanite, bourmonite et séligmannite.

ciations.

GÉOLOGIQUE
OLOGIQUE

de la Grèce, en Thrace
le district de Kirki appar-
ténant au méridionale du massif du

Bitzios (1973), les forma-
tions sont constituées essentielle-
ment de roches ignées d'âge Eocène, à la
base affleurent des formations
sédimentaires ou paléozoïques.
Géologique, ce district a été
étudié ayant fait l'objet de
travaux de Saint-Philippe et de
différents indices reconnus
dans la recherche.

Bitzios (1973), les minérali-
sations sont sous deux faciès d'importan-
ce : d'une part des minéralisations
dominantes dans les forma-
tions volcano-sédimentaires,
d'autre part, à dominante de
roches ignées des minéralisations de
type de sphalérite et de
pyrite de chalcopryrite et de py-
rite est le seul d'intérêt

La minéralisation est portée
sur deux groupes de fractures
(Figure 2), de pendage subverti-
cal constitué essentiellement de
roches méso-pélimitiques, recoupés
par des filons de rhyodacite, rhyo-
dacite et granodiorite et dacitiques
et dacitiques. Selon Bitzios (1973),
ces filons seraient antérieures à
ces filons rhyolitiques.
L'altération s'accompagne de
d'altération des épontes.
Oudin (1982) ont étudié tout
l'altération hydrothermale des
roches et distinguer deux stades
et les relations génétiques
hydrothermale et minéralisation

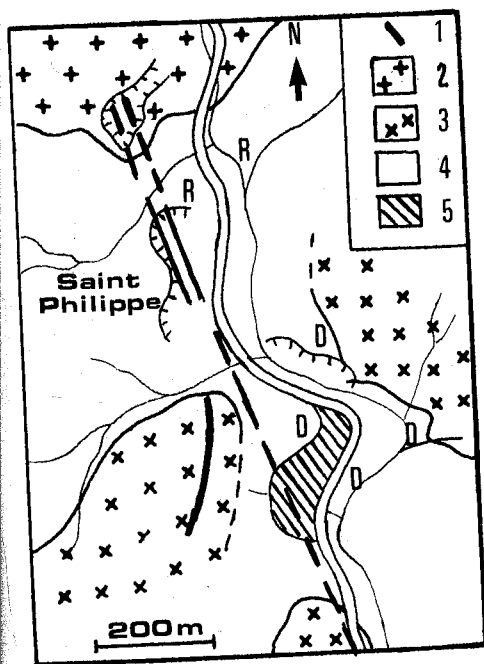


FIG. 2. — Cadre géologique sommaire de la minérali-
sation de la carrière de Saint Philippe (d'après
Bitzios (1973), modifié). 1 : filon minéralisé ; 2 :
granodiorite ; 3 : dacite et rhyodacite ; 4 : sédi-
ments éocènes ; 5 : déblais de mine ; R : filon
rhyolitique ; D : filon dacitique.

*Simplified geological map of the Aghios Philippos
deposit (according to Bitzios (1973), modified).*
1 : ore vein ; 2 : granodiorite ; 3 : dacite and rhyo-
dacite ; 4 : Eocene sediments ; 5 : dump ; R : rhyo-
litic vein ; D : dacitic vein.

2. ÉTUDE MÉTALLOGRAPHIQUE

L'étude métallographique par Maratos (1961)
des minerais du district de Kirki a permis de
reconnaître les sulfures suivants : pyrite, mis-
pickel, pyrrhotite, sphalérite, galène, chalcopry-
rite, énérgite, cuivre gris, wurtzite, marcassite,
rammelsbergite, bornite et covellite. La gangue
est constituée de quartz, kaolinite, calcite, avec
un peu de barytine.

Bitzios (1973) décrit à la mine de Saint-
Philippe : galène, sphalérite, pyrite, avec un peu
de marcassite et cuivre gris, tandis que la chal-
cophyrite est très rare. Un sondage a révélé une
association plus complexe, avec les sulfosels
suivants : franckéite, géocronite (en fait de la
jordanite), bournonite et séligmannite. Dans la

gangue, outre le quartz, cet auteur a observé de
la chlorite, probablement de la séricite, de la
barytine (liée à la galène), et de la rhodocrosite.

Une étude récente (Oudin et Bornat, 1980),
limitée à l'examen pétrographique et métallogra-
phique d'un nombre restreint d'échantillons, a
permis de repérer, en plus des sulfures princi-
paux, un peu de pyrrhotite et de magnétite
incluses dans la pyrite, et surtout (mais dans un
seul échantillon), plusieurs sulfosels bien ex-
primés dans de la sphalérite collomorphe : jorda-
nite, cosalite (accompagnée de bismuthinite),
séligmannite, et un sulfosel inconnu de Pb/Bi-
As, qui a pu être défini comme une espèce
nouvelle, la kirkiite. La franckéite citée par
Bitzios (1973) est absente, mais a pu être retrou-
vée sur un autre échantillon (collection de réf-
érences de P. Picot, B.R.G.M.-M.G.A.,
Orléans).

2.1. Description de l'échantillon-type de
kirkiite

Dans l'échantillon examiné, la sphalérite
constitue le sulfure dominant. Finement cristalli-
sée, généralement sous un faciès concrétionné
fibroradié, elle est pratiquement dépourvue de
fer. La galène cogénétique, assez abondante, se
distribue sporadiquement en cristaux millimétri-
ques présentant parfois un faciès squelettique
(inhibition de la croissance des faces cristalli-
nes).

La pyrite, plus abondante que la galène, se
présente en cristaux cuboctaédriques précoces
(taille entre 10 et 100 microns), plus ou moins
regroupés en amas dans la sphalérite.

La kirkiite et la jordanite sont d'une abon-
dante comparable à celle de la galène. La
kirkiite se présente en cristaux de quelques di-
zaines à quelques centaines de microns dispersés
dans la sphalérite, et généralement automorphes
sous un faciès isométrique pseudo-hexagonal
(Figure 3). Localement, on observe des amas
plus importants où la kirkiite englobe de la
cosalite, ainsi qu'un peu de bismuthinite en
fibres parfois corrodées.

La jordanite se reconnaît grâce à ses macles
polysynthétiques régulières (Figure 4 ; faciès n° 4
de Moëlo *et al.*, 1975) ; les teintes de polarisation
sont assez ternes, semblables à celles de la
géocronite, ce qui reflète la présence d'une te-

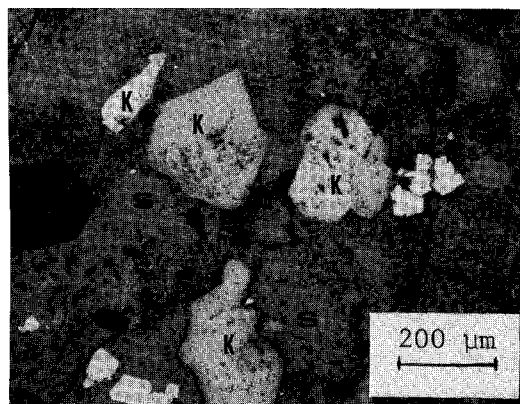


FIG. 3. — Cristaux automorphes de kirkiïte (gris clair, notés K) dans un fond de sphalérite (gris plus sombre avec ponctuations, notée S). Section polie observée en lumière polarisée non analysée.

Euhedral crystals of kirkiite (light grey, K) in a matrix of sphalerite (darker grey, punctuated, S). Uncrossed nicols.

neur assez forte en bismuth (cf. chap. 3). Les cristaux de jordanite ont une taille comparable à ceux de la kirkiïte. Une section polie montre un cristal automorphe de kirkiïte entouré d'un liseré de jordanite (Figure 5) ; ce liseré est constitué de différents cristaux en relation épitaxiale avec

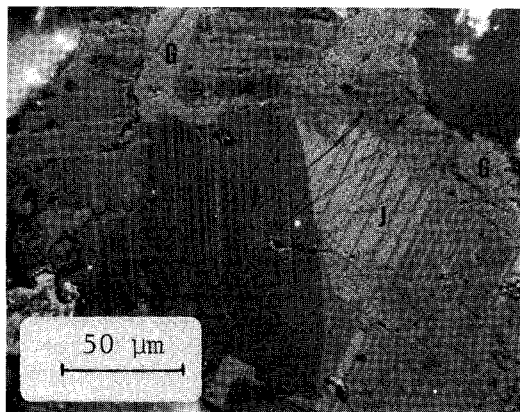


FIG. 4. — Maclage polysynthétique régulier de la jordanite bismuthifère (J). Cette jordanite montre un léger remplacement par de la galène (G, gris uniforme). Lumière polarisée analysée.

Regular polysynthetic twinning of Bi-jordanite (J). Jordanite is partially replaced by galena (G, uniform grey). Crossed nicols.

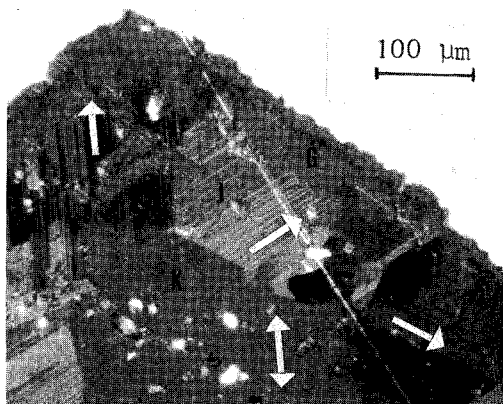


FIG. 5. — Jordanite bismuthifère (J) en épitaxie sur la kirkiïte (K) (polariseurs croisés, sous huile). La jordanite forme un liseré polycristallin autour d'un cristal automorphe de kirkiïte. Les cristaux de jordanite sont en épitaxie sur la kirkiïte selon trois directions (flèches), visualisées par le maclage polysynthétique. L'une de ces directions est également celle du maclage de la kirkiïte (double flèche). On note un léger remplacement de la jordanite par la galène (G).

Epitaxy of Bi-jordanite (J) on kirkiite (K) (crossed nicols, in oil). Epitaxial growth of jordanite grains around an euhedral kirkiite crystal. There are three epitaxial orientations (arrows), revealed by the polysynthetic twinning of jordanite ; one of these orientations is also parallel to kirkiite twin plane (double-arrow). Jordanite is replaced by galena (G).

la kirkiïte, selon trois orientations visualisées par les macles polysynthétiques.

La séligmannite est assez rare, et constitue le sulfosel le plus tardif ; elle signale un faible apport terminal de cuivre.

Les cavités millimétriques qui subsistent dans les sulfures sont tantôt soulignées par un mince encroûtement siliceux, tantôt colmatées par une argile blanche (kaolinite selon Maratos, 1961). La silice s'exprime également sous forme de cristaux précoces de quartz automorphe ; un fragment d'éponte inclus dans la sphalérite apparaît complètement silicifié. Un cristal tabulaire de barytine semble contemporain de la sphalérite.

On note enfin un peu de carbonate tardif, en cristaux rhomboédriques à faces courbes, implantés dans des fissures recoupant les sulfures.

2.2. Propriétés physiques microscopiques de la kirkiïte

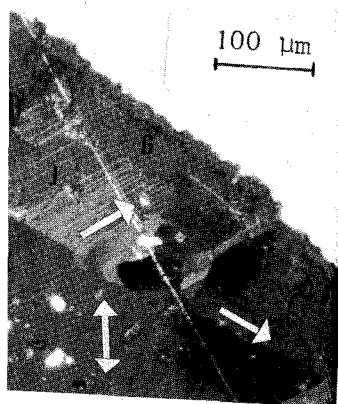
En lumière polarisée non analysée, la kirkiïte apparaît incolore, avec une biréfringence faible mais nette. Le tableau I donne les valeurs maximales et minimales mesurées pour une orientation quelconque, et la différence entre les deux courbes ainsi obtenues.

λ (nm)	$R_M - R_m$ (%)	λ	R_M
420	45,3 - 40,2	600	42,5
440	45,7 - 40,9	620	42,7
460	45,2 - 40,9	640	41,8
480	45,1 - 40,8	660	41,5
500	44,5 - 40,4	680	41,0
520	43,9 - 39,9	700	40,9
540	43,5 - 39,4	720	40,5
560	43,1 - 39,0	740	39,9
580	42,6 - 38,6	760	39,1

TABLEAU I. — Réflectances maximales (R_M) et minimales (R_m) de la kirkiïte mesurées sur une section monocristalline à orientation indéterminée, en lumière polarisée sous incidence normale. Monochromateur à cathode S₂₀, t₂₀ multiplicateur à cathode S₂₀, t₂₀ 44/0,65 et illuminateur à prisme d'obliquité par $\frac{R \perp + R \parallel}{2}$.

Maximal (R_M) and minimal (R_m) reflectances of kirkiite in air. Data obtained on a single crystal, in plane-polarized light, under normal incidence. Monochromator, type S₂₀ photomultiplier, 44/0.65 objective and prism of obliquity correction through $\frac{R \perp + R \parallel}{2}$.

Entre polariseurs croisés, la kirkiïte présente une anisotropie moyenne, analogue à celle de la jordanite associée ; on ne distingue pas de teinte de polarisation. Des macles de jordanite sont observées suivant une seule direction, ce qui n'est pas de manière systématique. Les domaines de jordanite sont extrêmement fins (R_M - R_m = 0,5) ; contrairement à ceux de la jordanite ; on observe au fort grossissement sous huile (R_M - R_m = 4,5) que des domaines lamellaires moins nets, ce qui semble indiquer la présence de domaines de macles proprement dites (lamelles d'épaisseur inférieure à la résolution du microscope (environ 0,2 μm) sous huile). L'étude cristallographique



bismuthifère (J) en épitaxie sur la jordanite (K) (crossed growth of jordanite grains on kirkiite crystal. There are three orientations visualisées synthétiques. (arrows), revealed by the polycrystallin autour d'un cristal de kirkiite. Les cristaux de jordanite en épitaxie sur la kirkiite selon trois orientations, visualisées par le maclage polysynthétique de ces directions est également visible de la kirkiite (double flèche). On voit le remplacement de la jordanite par la galena (G).

lanite (J) on kirkiite (K) (crossed growth of jordanite grains on kirkiite crystal. There are three orientations visualisées synthétiques. (arrows), revealed by the polycrystallin autour d'un cristal de kirkiite. Les cristaux de jordanite en épitaxie sur la kirkiite selon trois orientations, visualisées par le maclage polysynthétique de ces directions est également visible de la kirkiite (double flèche). On voit le remplacement de la jordanite par la galena (G).

est assez rare, et constitue le principal minéral; elle signale un faible teneur en bismuth.

métriques qui subsistent dans les cristaux, tantôt colmatées par une jordanite selon Maratos, 1961). Les cristaux de quartz également sous forme de quartz automorphe; un cristal inclus dans la sphalérite apatite silicifiée. Un cristal tabulaire contemporain de la galena.

peu de carbonate tardif, en cristaux à faces courbes, immergés dans les sulfures.

2.2. Propriétés physiques microscopiques de la kirkiite

En lumière polarisée non analysée, la kirkiite apparaît incolore, avec une biréflectance faible mais nette. Le tableau I donne les réflectances maximales et minimales mesurées sur une plage d'orientation quelconque, et la figure 6 représente les deux courbes ainsi obtenues.

λ (nm)	$R_M - R_m$ (%)	λ	$R_M - R_m$ (%)
420	45,3 - 40,2	600	42,3 - 38,3
440	45,7 - 40,9	620	42,1 - 38,0
460	45,2 - 40,9	640	41,8 - 37,8
480	45,1 - 40,8	660	41,5 - 37,5
500	44,5 - 40,4	680	41,0 - 37,2
520	43,9 - 39,9	700	40,9 - 36,9
540	43,5 - 39,4	720	40,5 - 36,2
560	43,1 - 39,0	740	39,9 - 35,7
580	42,6 - 38,6	760	39,1 - 35,4

TABEAU I. — Réflectances maximales (R_M) et minimales (R_m) de la kirkiite mesurées dans l'air. Mesures faites sur une section monocristalline d'orientation indéterminée, en lumière polarisée rectiligne, sous incidence normale. Monochromateur, photomultiplicateur à cathode S_{20} , témoin SiC, objectif 44/0.65 et illuminateur à prisme. Compensation d'obliquité par $\frac{R_{\perp} + R_{\parallel}}{2}$.

Maximal (R_M) and minimal (R_m) reflectances of kirkiite in air. Data obtained on a crystal section of unknown orientation, in plane-polarized light. Monochromator, type S_{20} photomultiplier, SiC standard, 44/0.65 objective and prism illuminator.

Obliquity correction through $\frac{R_{\perp} + R_{\parallel}}{2}$.

Entre polariseurs croisés, la kirkiite présente une anisotropie moyenne, analogue à celle de la jordanite associée; on ne distingue aucune teinte de polarisation. Des macles polysynthétiques suivant une seule direction sont présentes de manière systématique. Les domaines de macle sont extrêmement fins (Figure 7), au contraire de ceux de la jordanite; même au plus fort grossissement sous huile ($\times 1250$), on n'observe que des domaines lamellaires plus ou moins nets, ce qui semble indiquer que les domaines de macle proprement dits seraient des lamelles d'épaisseur inférieure au pouvoir de résolution du microscope (environ 0,25 micron sous huile). L'étude cristallographique (cf. chap.

4) incite à penser que ce type de macle correspondrait à l'alternance désordonnée de trois sortes de lamelles faisant entre elles un angle de 120° , induisant une pseudo-symétrie hexagonale.

Une mesure de microdureté Vickers a donné: $VHN_{100g} = 150 \text{ kg/mm}^2$. Un fragment de kirkiite prélevé sous loupe binoculaire et écrasé sur de la porcelaine dépolie a permis d'obtenir une poudre noire, et non brunâtre à rougeâtre comme c'est le cas pour les sulfosels de Pb/Sb ou Pb/As.

3. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA KIRKIITE ET DES SULFOSELS ASSOCIÉS

L'analyse à la microsonde électronique de la kirkiite (Tableau II) indique comme éléments majeurs Pb, Bi, As et S, avec Sb et Zn comme éléments mineurs. Les teneurs aléatoires en zinc correspondent en fait à des micro-inclusions de sphalérite. Cet élément exclu (avec la teneur correspondante en soufre), on obtient, sur la base de $S = 19 \text{ at.}$ (cf. chap. 4), la formule: $Pb_{10,1}(Bi_{2,6}Sb_{0,1})_{\Sigma=2,7}As_{2,9}S_{19}$, idéalement $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$.

La jordanite associée ne montre qu'une teneur négligeable en antimoine, mais présente par contre une teneur élevée en bismuth, pouvant dépasser 4% (Tableau III). Il s'agit là, à notre connaissance, de la première occurrence de jordanite bismuthifère. L'étude par Birnie et Burnham (1976) de la structure cristalline de la géocronite, correspondant à (Sb,As) de la jordanite, a montré une distribution sélective de Sb et As entre différents sites cationiques. Un tel mode de partage s'impose a fortiori lorsque c'est le bismuth qui remplace l'arsenic, l'affinité cristalochimique entre Bi et As étant nettement moins marquée qu'entre Sb et As. Compte tenu du mode d'occupation des sites cationiques envisagé par Moëlo (1983) dans la géocronite, on peut remarquer que la teneur la plus élevée en Bi de la jordanite de Kirki (4,6%) est proche de la teneur de 5,0% correspondant à l'occupation par Bi, en l'absence d'As, du seul site mixte M(2) (qui contiendrait donc 1/2 Pb + 1/2 Bi). Ce site a en effet une configuration octaédrique, alors que l'autre site envisageable M(4), de taille plus petite, suppose l'incorporation de

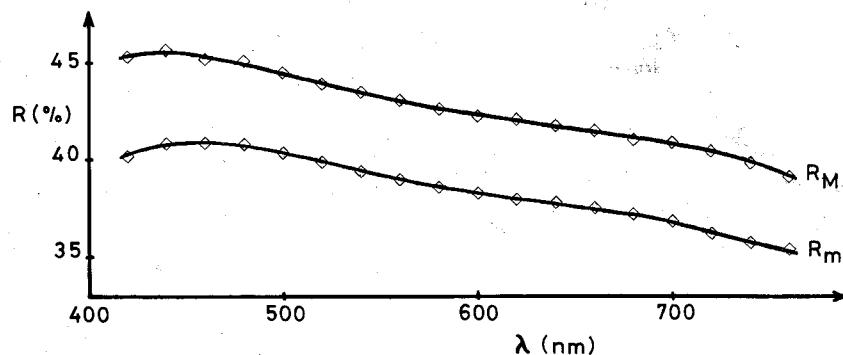


FIG. 6. — Courbes de réflectances maximale (R_M) et minimale (R_m) de la kirkiite. Cf. légende du tableau I. Maximal (R_M) and minimal (R_m) reflectance spectra of kirkiite from data of table I.

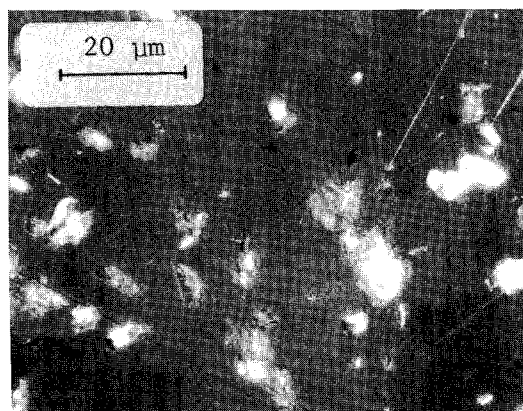


FIG. 7. — Maclage polysynthétique ultra-fin de la kirkiite. Photo prise au plus fort grossissement sous huile ($\times 1250$), entre polariseurs croisés. Les taches blanches correspondent aux réflexions diffuses générées par des micro-inclusions de sphalérite.

Ultra-fine polysynthetic twinning of kirkiite. Crossed nicols, in oil, high magnification ($\times 1250$). White spots correspond to diffuse light induced by sphalerite micro-inclusions.

Bi^{3+} en coordination 3. Les deux autres sites sont trop petits, et ne peuvent probablement pas se dilater.

La formule idéale $\text{Pb}_{14}\text{BiAs}_5\text{S}_{23}$ correspondant à cette hypothèse pourrait ainsi représenter une limite de substitution de Bi à As dans la série de la jordanite en l'absence de Sb, du fait de l'existence de la kirkiite, alors qu'une telle limite de substitution n'existe pas lorsque Sb se substitue à As (Moëlo, 1983).

La cosalite est par contre dépourvue d'arsenic, et ne montre qu'une très faible teneur en antimoine (Tableau III) ; ces deux caractéristiques se retrouvent dans la bismuthinite associée. La cosalite présente de plus une teneur en cuivre proche de 1 %, comme c'est apparemment toujours le cas pour les cosalites naturelles (Srikrishnan et Nowacki, 1974 ; Mozgova et Bortnikov, 1980).

Ces différentes analyses sont représentées dans le diagramme $\text{PbS}-(\text{Bi,Sb})_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ (Figure 8), et confrontées aux données expérimentales de Walia et Chang (1973). On voit que la composition de la kirkiite de Saint-Philippe diffère sensiblement de celle de la phase A, son équivalent synthétique ; par ailleurs la solution solide correspondant au remplacement de As par Bi dans la jordanite naturelle n'apparaît pas dans l'étude de Walia et Chang (1973), alors qu'à l'inverse ces auteurs notent une substitution sensible de As à Bi dans la bismuthinite en équilibre avec la phase A, ce qui n'est pas le cas à Saint-Philippe.

4. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le diagramme de poudre établi à partir d'un microprélèvement sur section polie (Tableau IV) prouve que la kirkiite est l'équivalent naturel de la phase A de Walia et Chang (1973), malgré la faible différence de composition chimique notée ci-dessus.

L'étude en chambre de Weissenberg (calibrée avec un étalon de quartz) d'un fragment mono-

Anal. n°	Teneurs :	
	Pb	Bi
2	59,0	15,3
15	59,9	14,5
16	59,4	15,3
17	59,4	15,4
18	59,5	15,0
21	59,2	15,5
Moy.	59,4	15,2
% at.	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$
S fixé à 19 a		

TABLEAU II. — Analyse à la microsonde électronique de la kirkiite au laboratoire mixte B.R.G.M.-C.N.R. de Saint-Philippe (Rémond (B.R.G.M.-M.G.A., Orléans) (Pb $M\alpha$), Sb_2S_3 (Sb $L\alpha$), Bi métal analytique, micro-inclusions de sphalérite).

Electron microprobe analysis of kirkiite. Analysts : C. Gilles, R. Giraud and J. Rémond (15 nA. Standards (lines) : PbS (Pb $M\alpha$), Sb_2S_3 (Sb $L\alpha$), ZnS (Zn $K\alpha$). Zn* : analytical polystyrene balance.

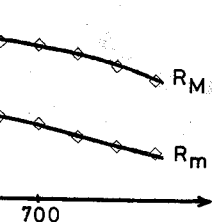
Anal. n°	Teneurs		
	Pb	Bi	S
3	69,9	3,7	0
4	70,0	3,8	0
5	69,0	3,4	0
6	69,5	4,6	0
Moy.	69,6	3,9	0
% at.	32,2	1,8	0
S fixé à 23			

b - Cosalite		
Teneurs	Pb	Bi
% at.	20,1	21,3

c - Bismuthinite		
Teneurs	Bi	Sb
% at.	81,3	1,1
% at.	39,3	0,9

TABLEAU III. — Analyse à la microsonde électronique de la bismuthinite (c). Conditions opératoires : voir tableau II ; standard (line) for Cu : pure Cu.

cristallin de kirkiite, avec axe de maclage perpendiculaire au plan de maclage, incommensurable à la symétrie hexagonale. Le maclage visible sur la photo n'apparaît pas sur les clichés



ite. Cf. légende du tableau I.
ble I.

par contre dépourvue d'arse-
qu'une très faible teneur en
au III); ces deux caractéristi-
dans la bismuthinite associée.
de plus une teneur en cuivre
comme c'est apparemment tou-
r les cosalites naturelles (Sri-
cki, 1974; Mozgova et Bortni-

es analyses sont représentées
me PbS-(Bi,Sb)₂S₃-As₂S₃ (Fi-
ontées aux données experimen-
Chang (1973). On voit que la
a kirkiite de Saint-Philippe dif-
de celle de la phase A, son
tique; par ailleurs la solution
ant au remplacement de As par
te naturelle n'apparaît pas dans
et Chang (1973), alors qu'à
urs notent une substitution sen-
dans la bismuthinite en équili-
e A, ce qui n'est pas le cas à

RISTALLOGRAPHIQUE

de poudre établi à partir d'un
sur section polie (Tableau IV)
kiite est l'équivalent naturel de
lia et Chang (1973), malgré la
de composition chimique notée

mbre de Weissenberg (calibrée
e quartz) d'un fragment mono-

Anal. n°	Teneurs :						Pourcentages molaires :			
	Pb	Bi	Sb	As (Zn*)	S	Σ	PbS	(Bi,Sb) ₂ S ₃	As ₂ S ₃	
2	59,0	15,3	0,5	6,2	0,1	17,4	98,5	78,1	10,6	11,3
15	59,9	14,5	0,4	6,6	0,2	17,3	98,9	78,2	9,9	11,9
16	59,4	15,3	0,5	6,0	0,3	17,5	99,0	78,5	10,6	10,9
17	59,4	15,4	0,4	6,2	0,1	17,4	98,9	78,2	10,5	11,3
18	59,5	15,0	0,5	6,3	0,2	17,4	98,9	78,3	10,3	11,4
21	59,2	15,5	0,4	5,9	0,1	17,2	98,3	78,5	10,6	10,9
Moy.	59,4	15,2	0,5	6,2	0,2	17,4	98,9			
	+0,3	+0,4	+0,1	+0,2	+0,1	+0,1				
% at.	28,9	7,3	0,4	8,3	0,3	54,8		Ev = - 2,8 %		
S fixé à 19 at. (sans ZnS) : Pb _{10,1} (Bi _{2,6} Sb _{0,1})Σ=2,7As _{2,9} S ₁₉										

TABLEAU II. — Analyse à la microsonde électronique de la kirkiite. Microsonde automatisée CAMEBAX, laboratoire mixte B.R.G.M.-C.N.R.S., Orléans. Programmation et analyse : C. Gilles, R. Giraud et G. Rémond (B.R.G.M.-M.G.A., Orléans). Conditions opératoires : 15 kV, 15 nA ; étalons (raies) : PbS (Pb Mα), Sb₂S₃ (Sb Lα), Bi métal (Bi Mα), As métal (As Lα), FeS₂ (S Kα), ZnS (Zn Kα). Zn* : pollution analytique (micro-inclusions de sphalérite) ; Ev : erreur relative sur l'équilibre des valences.

Electron microprobe analysis of kirkiite. Automated CAMEBAX microprobe (B.R.G.M.-C.N.R.S., Orléans). Analysts : C. Gilles, R. Giraud and G. Rémond (B.R.G.M.-M.G.A., Orléans). Potential 15 kV, current beam 15 nA. Standards (lines) : PbS (Pb Mα), Sb₂S₃ (Sb Lα), pure Bi (Bi Mα), pure As (As Lα), FeS₂ (S Kα), ZnS (Zn Kα). Zn* : analytical pollution due to sphalerite micro-inclusions ; Ev : relative error on valency balance.

a - Jordanite bismuthifère								Pourcentages molaires :		
Anal. n°	Teneurs						Σ	PbS	(Bi,Sb) ₂ S ₃	As ₂ S ₃
	Pb	Bi	Sb	As (Zn*)	S	Σ				
3	69,9	3,7	0,1	8,2	0,7	17,6	100,2	84,0	2,3	13,6
4	70,0	3,8	-	8,5	2,5	17,7	102,5	83,8	2,2	14,0
5	69,0	3,4	0,1	8,5	1,8	17,7	100,5	83,7	2,2	14,2
6	69,5	4,6	0,2	7,9	1,6	17,8	101,6	84,0	2,9	13,1
Moy.	69,6	3,9	0,1	8,3	1,7	17,7	101,3			
% at.	32,2	1,8	0,1	10,5	2,4	52,9		Ev = + 0,6 %		
S fixé à 23 (sans Zn) Pb _{14,7} (Bi _{0,8} Sb _{0,1})Σ=0,9As _{4,8} S ₂₃										

b - Cosalite								
Anal. n°	Pb	Bi	Sb	As	Cu	Ag	S	Σ
Teneurs	38,8	41,5	0,6	0,2	1,1	0,2	16,7	99,1
% at.	20,1	21,3	0,5	0,3	1,9	0,2	55,7	Ev = - 2,6 %

c - Bismuthinite						
Anal. n°	Bi	Sb	Cu	Ag	S	Σ
Teneurs	81,3	1,1	0,2	0,1	18,8	101,5
% at.	39,3	0,9	0,4	0,1	59,4	Ev = + 1,8 %

TABLEAU III. — Analyse à la microsonde électronique de la jordanite bismuthifère (a), de la cosalite (b) et de la bismuthinite (c). Conditions opératoires : cf. tableau II ; étalon (raie) pour Cu : Cu métal (Cu Kα).

Electron microprobe analysis of Bi-jordanite (a), cosalite (b) and bismuthinite (c). Operating conditions : see table II ; standard (line) for Cu : pure Cu (Cu Kα).

crystallin de kirkiite, avec axe de rotation perpendiculaire au plan de macle, indique une symétrie hexagonale. Le maillage visible optiquement n'apparaît pas sur les clichés, même

surexposés. Les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés sont $a = 8,69 \pm 0,05 \text{ \AA}$, et $c = 26,06 \pm 0,10 \text{ \AA}$; seules les réflexions 00l avec $l = 2n$ montrent une extinction systématique.

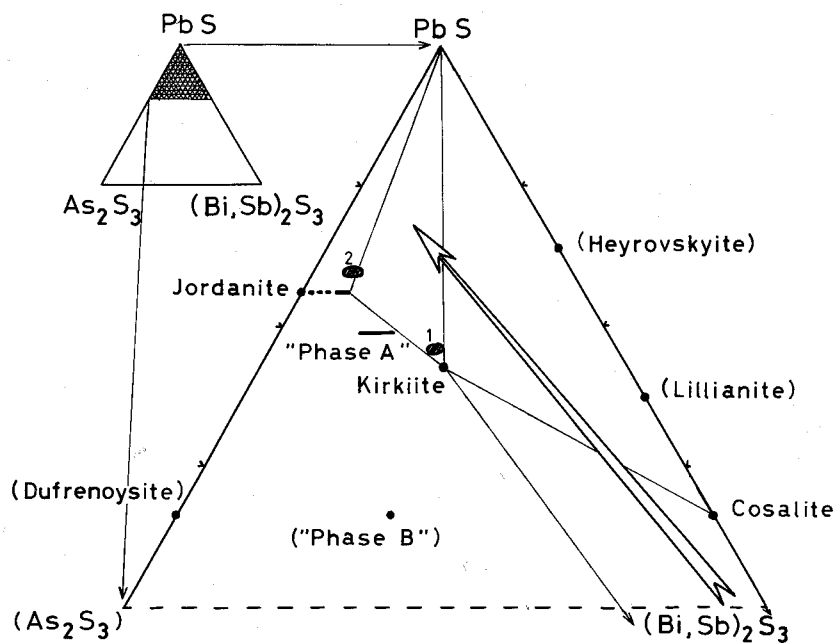


FIG. 8. — Représentation dans le diagramme pseudo-ternaire $PbS-As_2S_3-(Bi,Sb)_2S_3$ des compositions chimiques (en mole %) des sulfosels associés à Saint Philippe, avec leurs relations de phases. 1 et 2 : représentation des compositions chimiques données par la microsonde pour la kirkiite et la jordanite bismuthifère. Entre parenthèses : espèces du système non rencontrées dans le gisement. Flèche : évolution géochimique déduite de l'observation de l'ordre de succession de la paragenèse.

Projection in the pseudo-ternary diagram $PbS-As_2S_3-(Bi,Sb)_2S_3$ of chemical composition (in mole %) of associated sulfosalts from Aghios Philippos, with their phases relations. 1 and 2 : chemical compositions of kirkiite and Bi-jordanite determined by microprobe analyses. In brackets : sulfosalts absent from the deposit. Arrow : geochemical trend deduced from the succession of ore minerals.

que, conforme au groupe spatial $P6_322$.

Suivant l'intensité des taches de diffraction, les clichés montrent trois types de rangées parallèles à c^* (Makovicky et Karup-Møller, en préparation), ce qui permet de définir deux sous-structures très prononcées :

— une première sous-structure avec $a' = a/2 \approx 4,35 \text{ \AA}$, et $c' = c$;

— une seconde sous-structure avec $a'' = 2,51 \text{ \AA}$ et $c'' = 3,26 \text{ \AA}$, qui se dérive de la maille élémentaire par la matrice de transformation :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 2 & 0 \\ -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a'' \\ b'' \\ c'' \end{pmatrix}$$

L'indexation du diagramme de poudre sur la base des données obtenues en chambre de Weis-

senberg conduit aux paramètres suivants, affinés par la méthode des moindres carrés :

$$a = 8,74 \pm 0,01 \text{ \AA}, \text{ et } c = 25,98 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ (d'où } V = 1\,719 \text{ \AA}^3\text{)}.$$

Pour la phase A de Walia et Chang (1973), sur la base de la même indexation, on obtient les paramètres suivants : $a = 8,758 \pm 0,005 \text{ \AA}$, et $c = 26,10 \pm 0,03 \text{ \AA}$. On voit que les deux phases sont cristallographiquement identiques (maille de la phase A légèrement plus grande : $V = 1\,734 \text{ \AA}^3$, soit $\Delta V/V = 1 \%$).

L'étude de la structure cristalline (Makovicky et Karup-Møller, en préparation) conduit à fixer le nombre d'atomes de soufre de l'unité formulaire à 19, avec $Z = 2$. Sur cette base, la densité calculée, en prenant les paramètres déduits du diagramme de poudre et la formule idéale $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$, est : $d \approx 6,82$.

Phase A		
l	$d_{mes.} (\text{\AA})$	I
-	-	<10
-	-	<10
55	3,633	50
23	3,550	-
70	3,477	60
13	3,388	-
100	3,277	100
100	3,068	70
17	2,978	-
70	2,858	60
13	2,740	<10
13	2,623	<10
10	2,517	<10
6	2,414	<10
4	2,356	-
4	2,309	<10
70	2,190	50
23	2,155	-
8	2,103	30

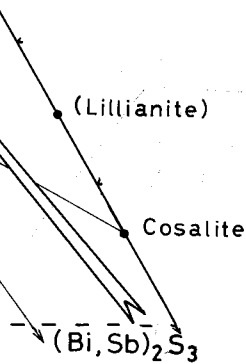
TABLEAU IV. — Diagramme de poudre synthétique de Walia et Chang (1973), polie, indexé sur la base d'une maille de 240 mm de circonférence ; rayonnement $\text{CuK}\alpha$; intensités relatives visuellement.

X-ray powder diffraction data for kirkiite (1973). Powder diagram of kirkiite on the basis of an hexagonal cell, $\text{CuK}\alpha$ radiation, Ni filter ; relative intensities.

L'examen des taches de diffraction aux sous-structures permet de définir la structure globale comme résultant de la superposition de sous-structures de mailles centrées de $a_R = 3 a''$, et $c_R = 3 c''$, selon des directions symétriques par rapport au plan (111) . Par leurs dimensions, ces sous-structures sont basées sur des octaèdres du type ABC, c'est-à-dire un assemblage cubique compact des atomes de soufre. On représente l'épaisseur d'un octaèdre par la direction $[111]$ de l'assemblage compact. Cet assemblage est représenté par les deux orientations (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, avec les deux orientations présentées. La structure complète de la phase A, $8 c''$, correspond à 8 couches de soufre pour chacune des deux orientations.

La comparaison de ces données avec les paramètres cristallins et les caractéristiques de la maille réciproque de la jordanite (Nowacki, 1966 ; Ito et Nowacki, 1973) montre que ce sulfosel et la kirkiite sont de même type que les principes structuraux similaires.

Heyrovskyite)



$(Bi,Sb)_2S_3$ des compositions chimiques de phases. 1 et 2 : représentation des et la jordanite bismuthifère. Entre ne : évolution géochimique déduite de

chemical composition (in mole %) of 1 and 2 : chemical compositions of : sulfosalts absent from the deposit.

aux paramètres suivants, affinés des moindres carrés :

$a = 8,01 \text{ \AA}$, et $c = 25,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (9 \AA^3).

de A de Walia et Chang (1973), la même indexation, on obtient les paramètres : $a = 8,758 \pm 0,005 \text{ \AA}$, et $c = 25,98 \pm 0,03 \text{ \AA}$. On voit que les deux diagrammes sont cristallographiquement identiques et que la phase A légèrement plus grande : soit $\Delta V/V = 1 \%$.

La structure cristalline (Makovicky et al., en préparation) conduit à fixer le nombre d'atomes de soufre de l'unité formulaire $Z = 2$. Sur cette base, la densité mesurée et les paramètres déduits du diagramme de poudre et la formule idéale $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$ ($d = 6,82$).

Phase A		Kirkiite				Phase A		Kirkiite			
I	d mes. (\AA)	I	d mes.	hk.l	d calc.	I	d mes.	I	d mes.	hk.l	d calc.
-	-	<10	4,33	00.6	4,331	30	2,014	40	2,003	02.11	2,004
-	-	<10	3,81	02.0	3,785	23	1,8879	30	1,879	22.7	1,883
55	3,633	50	3,65	{02.2	3,633	15	1,8697	30	1,879	02.12	1,879
				{11.4	3,626			55	1,8180	04.4	1,817
23	3,550	-	-	-	-	55	1,8180	50	1,815	22.8	1,813
70	3,477	60	3,475	02.3	3,468	23	1,7780	20	1,773	04.5	1,778
13	3,388	-	-	-	-	8	1,7430	-	-	-	-
100	3,277	100	3,260	{02.4	3,270	12	1,7307	10	1,729	04.6	1,734
				{00.8	3,248						
100	3,068	70	3,070	{11.6	3,076	6	1,6808	<10	1,699	{23.3	1,703
				{02.5	3,059			<10	1,664	13.9	1,698
17	2,978	-	-	-	-	10	1,6372	20	1,626	02.14	1,666
70	2,858	60	2,854	{12.0	2,861	4	1,6130	-	-	<10	1,586
				{02.6	2,850			-	-	<10	1,562
13	2,740	<10	2,715	{12.3	2,716	6	1,5325	<10	1,532	<10	1,532
				{01.9	2,697			10	1,4796	<10	1,474
13	2,623	<10	2,636	{02.7	2,650	12	1,4260	<10	1,425	<10	1,425
				{12.4	2,618			12	1,3973	-	-
10	2,517	<10	2,505	{03.1	2,511	12	1,3786	<10	1,378	-	-
				{12.5	2,506			8	1,3627	-	-
6	2,414	<10	2,410	{03.3	2,422	8	1,3576	<10	1,353	-	-
				{11.9	2,409			15	1,3099	-	-
4	2,356	-	-	-	-	12	1,3068	20	1,306	22.16	1,303
4	2,309	<10	2,286	02.9	2,295	10	1,2552	-	-	-	-
70	2,190	50	2,190	22.0	2,185						
23	2,155	30	2,135	02.10	2,142						
8	2,103	-	-	-	-						

TABLEAU IV. — Diagramme de poudre aux rayons X de la kirkiite. Comparaison avec celui de la "phase A" synthétique de Walia et Chang (1973). Cliché de la kirkiite obtenu à partir d'un microprélèvement sur section polie, indexé sur la base d'une maille hexagonale, avec $a = 8,69$ et $c = 26,06 \text{ \AA}$. Chambre Debye-Scherrer, 240 mm de circonférence ; rayonnement $Cu K\alpha$, filtre de Ni ; intensités relatives de la kirkiite estimées visuellement.

X-ray powder diffraction data for kirkiite. Comparison with data for synthetic "phase A" of Walia and Chang (1973). Powder diagram of kirkiite obtained from a microsample extracted under the microscope, indexed on the basis of an hexagonal cell, with $a = 8.69$ and $c = 26.06 \text{ \AA}$. Debye-Scherrer 240 mm circ. ; $Cu K\alpha$ radiation, Ni filter ; relative intensities of kirkiite lines visually estimated.

L'examen des taches de diffraction relatives aux sous-structures permet de comprendre la structure globale comme résultant de l'agencement de sous-mailles centrées de type R, avec $a_R = 3 a''$, et $c_R = 3 c''$, selon deux orientations symétriques par rapport au miroir (0001). Par leurs dimensions, ces sous-mailles suggèrent des sous-structures basées sur une séquence d'octaèdres du type ABC, c'est-à-dire un assemblage cubique compact des atomes de soufre. c'' représente l'épaisseur d'un octaèdre moyen selon la direction [111] de l'assemblage cubique compact. Cet assemblage est maclé suivant (111), avec les deux orientations également représentées. La structure complète, avec $c = 8 c''$, correspond à 8 couches d'octaèdres (4 pour chacune des deux orientations).

La comparaison de ces données avec les paramètres cristallins et les caractéristiques de la maille réciproque de la jordanite (Wuensch et Nowacki, 1966 ; Ito et Nowacki, 1974) révèle que ce sulfosel et la kirkiite sont construits sur des principes structuraux similaires (ce qui ex-

plique les analogies notées par Walia et Chang (1973) entre les diagrammes de poudre de ces deux espèces). Les paramètres cristallins de la jordanite sont : $a = 8,92 \text{ \AA}$, $b = 31,90 \text{ \AA}$ et $c = 8,46 \text{ \AA}$, avec $\beta = 117,8^\circ$. On voit que les paramètres a et c , très voisins, correspondent au paramètre a de la kirkiite, et que le paramètre b représente l'épaisseur de 10 couches d'octaèdres, 5 pour chacune des deux orientations (Wuensch et Nowacki, 1966).

En raison de la grande différence de taille entre les atomes de plomb et d'arsenic, l'angle de la jordanite est de $117,8^\circ$ (ou $118,6^\circ$ pour un autre choix des axes de la maille élémentaire) ; avec une déformation appréciable du motif pseudo-hexagonal. Dans la géocronite, où une partie des atomes d'arsenic sont remplacés par des atomes d'antimoine, les paramètres a et b sont plus proches, avec $\beta = 118,6^\circ$. En accord avec cette tendance, dans la kirkiite, où le bismuth accompagne l'arsenic, cet angle, ainsi que les axes a_1 et a_2 correspondants, sont conformes (ou pour le moins très proches) à la symétrie

hexagonale idéale. Si le maillage polysynthétique très fin observé au microscope représente l'intercroissance de lamelles selon trois orientations distinctes avec une symétrie inférieure à la symétrie hexagonale, compte tenu des extinctions observées, la symétrie vraie de la kirkiite pourrait être monoclinique (groupes spatiaux $P2_1$ ou $P2_1/m$) ou orthorhombique (groupe spatial $C222_1$).

5. CONDITIONS DE FORMATION DE LA KIRKIITE DE SAINT-PHILIPPE

L'étude des relations génétiques entre sulfosels et galène au microscope métallographique montre que tous ces minéraux appartiennent à un même stade de dépôt, avec une double évolution selon des rapports As/Bi et Pb/(Bi+As) croissants (Figure 8) : bismuthinite et cosalite (sans arsenic) antérieures à kirkiite et jordanite, et galène postérieure à la bismuthinite.

L'antériorité du bismuth relativement au plomb s'observe très classiquement dans les minéralisations sulfurées hypothermales post-magmatisme acide ; de même l'association géochimique Bi-As-Pb dans ce type de minéralisation est assez commune. Toutefois, dans ce cas, les conditions thermo-chimiques (température élevée et faible activité en soufre) sont telles que l'arsenic ne peut être lié au soufre sous forme de sulfure ou de sulfosel, mais joue au contraire le rôle d'anion pour former des arséniures ou sulfarséniures (löllingite, mispickel...). L'originalité de la paragenèse de Saint-Philippe, et donc de la formation de la kirkiite, tient ainsi au fait que la précipitation conjointe des éléments Bi, As et Pb s'est faite dans des conditions de basse température et de fugacité en soufre relativement haute, ce qui a permis l'expression de As sous forme sulfurée.

L'association dans une même paragenèse, et plus rarement dans un même sulfosel, de Bi et As sous forme sulfurée est connue dans certaines minéralisations complexes du Pérou (Y.M., obs. pers.). Dans ce cas Sb est également présent en abondance, ce qui correspond à un

phénomène de télescopage géochimique. A Saint-Philippe, par contre, l'antimoine est pratiquement absent : la paragenèse ne peut donc résulter d'un tel phénomène de télescopage. En l'absence d'étude paragenétique approfondie, deux hypothèses génétiques sont envisageables :

— formation de la minéralisation dans des conditions de subsurface, permettant un effet de "trempe" de la solution hydrothermale propre à créer les contraintes de (T, fS_2) nécessaires ;

— interaction de la solution hydrothermale avec un dépôt sulfuré préexistant (ex. : dépôt précoce de pyrite, ou encaissant riche en pyrite), dont la redissolution, en libérant du soufre, aurait entraîné une forte augmentation de fS_2 .

On peut remarquer enfin que, si dans certaines zones de la minéralisation de Saint-Philippe, le rapport As/Bi a évolué plus rapidement relativement au rapport Pb/(Bi,As) que dans l'échantillon étudié, alors les conditions sont favorables à la formation du correspondant naturel de la phase B, autre sulfosel de Pb/Bi-As synthétisé par Walia et Chang (1973).

REMERCIEMENTS

Cette étude a pu être effectuée grâce à une collaboration engagée entre la G.E.M.E.E. (Athènes, Grèce) et le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Orléans, France). A ce titre, nous remercions tout particulièrement, pour la G.E.M.E.E., Messieurs Stogiogis (Dir. Gén.), Korkas (Dir. Explor.), Bescos (Dir. Proj. "Kirki") et Carcassinas (Ing. Mines), ainsi que Monsieur Gautsch (Ing. Rech. et Dével. Min. France/Europe) pour le B.R.G.M.

Nous tenons également à remercier Messieurs Cesbron, Gilles et Picot (Département Minéralogie-Géochimie-Analyse, B.R.G.M. Orléans), ainsi que Madame Humbert (Centre Rech. Synth. et Chimie des Minéraux, C.N.R.S. Orléans), pour les diverses aides qu'ils nous ont apportées dans la réalisation de cette étude.

Reçu le 19 février 1985
Accepté le 24 avril 1985

RÉFÉRENCES

BIRNIE, R.W. et BURNHAM, C.W. (1976). — The crystal structure and extent of solid solution of

geocronite. *Amer. Mineral.*, 61, 963-970.
BITZIOS, D. (1973). — La géologie et la métallogénie

de la région de Kirki (Thrace) — Thèse 3^e cycle, Univ. Paris VI, 1980.
ECONOMOU, C., MARCOPOULOS, (1980). — Altération hydrothermale dans la région des mines d'Aghios (Grèce du Nord). *Sci. Géol., Bull.*
ECONOMOU, C., MARCOPOULOS, (1982). — Modifications géochimiques de la nodiorite, près d'une veine manganésifère, région des mines d'Aghios Philippos (Grèce du Nord). *Sci. Géol., Bull.*, 35, 21-24.
ITO, T. et NOWACKI, W. (1974). — Crystal structure of jordanite, $Pb_{28}As_{12}S_{12}$. *Acta Cryst.*, B30, 161-185.
MARATOS, G. (1961). — Etude métallogénique du minerai de Kirki, Aberdeen, (Thrace). *Métallogénie. Bull. Soc. Géol. Grèce*, 173-184.
MOËLO, Y. (1983). — Contribution à l'étude des conditions naturelles de formation de la kirkiite, un minéral complexe plombeux d'antimoine et de plomb (suivi de la signification métallogénique). Thèse de Doctorat, Université de Paris 82-01, Université de Paris B.R.G.M. n° 55, Edit. B.R.G.M.

de télescope géochimique. A
 e, par contre, l'antimoine est prati-
 sent : la paragenèse ne peut donc
 tel phénomène de télescope. En
 étude paragenétique approfondie,
 es génétiques sont envisageables :

n de la minéralisation dans des
 : subsurface, permettant un effet de
 la solution hydrothermale propre à
 raintes de (T, fS_2) nécessaires :

n de la solution hydrothermale avec
 uré préexistant (ex. : dépôt précoc
 encaissant riche en pyrite), dont la
 en libérant du soufre, aurait en
 te augmentation de fS_2 .

marquer enfin que, si dans certai-
 la minéralisation de Saint-Philippe,
 Bi a évolué plus rapidement relati-
 rapport $Pb/(Bi, As)$ que dans l'échan-
 alors les conditions sont favorables
 n du correspondant naturel de la
 e sulfosel de $Pb/Bi-As$ synthétisé
 hang (1973).

REMERCIEMENTS

a pu être effectuée grâce à une
 engagée entre la G.E.M.E.E.
 ce) et le Bureau de Recherches
 Minières (Orléans, France). A ce
 mercions tout particulièrement,
 .E.E., Messieurs Stogiogis (Dir.
 (Dir. Explor.), Bescos (Dir. Proj.
 arcassinas (Ing. Mines), ainsi que
 sch (Ing. Rech. et Dével. Min.
 pour le B.R.G.M.

également à remercier Messieurs
 et Picot (Département Minéralo-
 Analyse, B.R.G.M. Orléans),
 dame Humbert (Centre Rech.
 mie des Minéraux, C.N.R.S.)
 es diverses aides qu'ils nous ont
 a réalisation de cette étude.

Reçu le 19 février 1985
 Accepté le 24 avril 1985

de la région de Kirki (Thrace occidentale, Grèce).
 Thèse 3^e cycle, Univ. Paris VI, 105 p.
 ECONOMOU, C., MARCOPOULOS, T. et SIDERIS, C.
 (1980). — Altération hydrothermale d'une plutonite
 dans la région des mines d'Aghios Philippos, Kirki
 (Grèce du Nord). *Sci. Géol., Bull.*, 33, 103-110.
 ECONOMOU, C., MARCOPOULOS, T. et SIDERIS, C.
 (1982). — Modifications géochimiques d'une gra-
 nodiorite, près d'une veine minéralisée dans la
 région des mines d'Aghios Philippos, Kirki (Grèce
 du Nord). *Sci. Géol., Bull.*, 35, 237-243.
 ITO, T. et NOWACKI, W. (1974). — The crystal
 structure of jordanite, $Pb_{28}As_{12}S_{46}$. *Z. Kristallogr.*,
 139, 161-185.
 MARATOS, G. (1961). — Etude minéralogique du
 minerai de Kirki, Aberdeen, King-Arthur, etc.
 (Thrace). *Métallogénie. Bull. Soc. Géol. Grèce*, 4,
 173-184.
 MOËLO, Y. (1983). — Contribution à l'étude des
 conditions naturelles de formation des sulfures com-
 plexes d'antimoine et plomb (sulfosels de Pb/Sb).
 Signification métallogénique. Thèse Doc. d'Etat n°
 82-01, Université de Paris VI. Document
 B.R.G.M. n° 55, Edit. B.R.G.M., Orléans, 624 p.

MOËLO, Y., PICOT, P. et PIERROT, R. (1975). —
 L'indice à sulfoantimoniures de plomb des Cou-
 gnasses (commune d'Orpierre, Hautes-Alpes). Par-
 tie I : minéralogie du minerai. *Bull. Soc. fr. Miné-
 ral. Cristallogr.*, 98, 299-307.
 MOZGOVA, N.N. et BORTNIKOV, N.S. (1980). — A
 propos de la non-stoechiométrie de la kobellite. In
 "Sulphosalts, platinum minerals and ore microscop-
 y". Proceedings of the XI General Meeting of
 IMA, Novosibirsk, 4-10 September 1978. Ed.
 Nauka, Moscou, 31-49 (en russe).
 OUDIN, E. et BORNUAT, M. (1980). — Résultats
 d'études pétrographiques et minéralogiques sur
 Kirki. Note SGN/GMX n° 621, BRGM, Orléans,
 11 p. (inédit).
 SRIKRISHNAN, T. et NOWACKI, W. (1974). — A
 redetermination of the crystal structure of cosalite,
 $Pb_2Bi_2S_5$. *Z. Kristallogr.*, 140, 114-136.
 WALIA, D.S. et CHANG, L.L.Y. (1973). — Investiga-
 tions in the systems $PbS-Sb_2S_3-As_2S_3$ and $PbS-$
 $Bi_2S_3-As_2S_3$. *Can. Mineral.*, 12, 113-119.
 WUENSCH, B.J. et NOWACKI, W. (1966). — The
 substructure of the sulfosalt jordanite. *Schweiz.
 Min. Petr. Mitt.*, 46, 89-96.