BIBLIOGRAPHIE

- BROTHERS, R. N. (1959). Amer. Mineral., 44, 1086.
- CURIEN, H. (1960). Curs. Conf. Inst. Lucas Malladas, Esp., 7, 9. CURIEN, H., RIMSKY, A. et DEFRAIN, A. (1961). — Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 84, 261.

- Buerger, M. J. (1960). Curs. Conf. Inst. Lucas Malladas, Esp., 7.
 DANA, E. S. (1899). System of Mineralogy, 6^e éd., Wiley, New York.
- FRIEDEL, G. (1926). Leçons de Cristallographie, Berger-Levrault, Paris.
- GUINIER, A., REGOURD, M. (1960). Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 83, XXXVII. CURIEN, H. et KERN, R. (1957). Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 80, 111. WINCHELL, H. (1950). Structure Reports, 13,
- 367. WYART, J. et SABATIER, G. (1957). Bull. Soc.
- franç. Minér. Crist., 80, 399.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist. (1963). LXXXVI, 7-14.

La roquésite, premier minéral d'indium : CuInS₂

PAR P. PICOT ET R. PIERROT,

Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Paris.

Résumé. — Découvert en 1955, ce minéral a pu être caractérisé comme un sulfure de cuivre et d'indium grâce à la microsonde électronique de Castaing.

Quadratique : a = 5.51 ; c = 11.05 Å, isostructural avec la chalcopyrite. Raies intenses du diagramme de poudre (en accord avec le produit artificiel), 3,19 FFF, 1,95 FF, 1,66 F, gris légèrement bleuté en lumière naturelle, uniaxe +, le pouvoir réflecteur est de l'ordre de 22 %; la dureté est comprise entre celle de la chalcopyrite et celle de la tétraédrite. L'indium a été caractérisé par spectre d'arc, par chromatographie et par analyse à la microsonde électronique. Les dosages à la microsonde conduisent à la formule CuInS₂. Ce nouveau minéral est dédié au Professeur Maurice Roques.

Historique et étymologie.

Au cours d'une étude sur le gîte de cuivre, d'étain et de fer de Charrier (Allier), l'un de nous avait observé un minéral en inclusions dans la bornite : « ce minéral tend à un développement idiomorphe; il est gris-bleu violacé en lumière réfléchie, faiblement biréflectant entre nicols croisés et présente parfois des macles simples » (Picot, 1955). Le minéral n'avait pu être isolé et son identification en section polie était impossible.

La microsonde électronique de Castaing a permis de déterminer sa composition. Il s'agit d'un sulfure de cuivre et d'indium de formule CuInS₂, isostructural de la chalcopyrite.

Pour cette nouvelle espèce, qui est le premier minéral d'indium reconnu, nous proposons le nom de roquésite, en l'honneur de M. Maurice Roques, Professeur de Géologie à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand et Directeur Scientifique du Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

Propriétés cristallographiques.

Le sulfure de cuivre et d'indium synthétique CuInS₂ a été obtenu et étudié en même temps qu'une série de composés isostructuraux de la chalcopyrite (CuGaS₂, CuInTe₂, CuInSe₂ etc.) par H. Hahn et al. (1953). Les auteurs n'ont pas publié de diagramme de poudre de CuInS₂ mais ont donné les paramètres quadratiques suivants :

$$a = 5,51_7, \quad c = 11,0_6 \text{ A}$$

TABLEAU I.

Diagrammes de Debye Scherrer $CuK\alpha$, filtre Ni, chambre de 240 mm de circonférence.

Roquésite (Charrier) CuInS₂ synthétique

d mesuré	<i>d</i> calculé	INTEN- SITÉ	h k l	d mesuré	INTEN- SITÉ
4,94 3,19 3,08 2,76 2,40 2,04 1,95 1,66 1,592 1,379 1,268	4,933 3,187 3,063 2,757 2,406 2,049 1,949 1,662 1,592 1,377 1,266	f FFF apv mf apv apv FF F apv apv ff	IOI 112 103 200 004 211 105 220 204 312 116 224 400 008 316 332	10,60 9,02 7,77 6,47 5,56 4,87 3,16 3,04 2,74 2,39 2,04 1,94 1,66 1,591 1,375 1,266	f apv apv f ff fff FFF apv f apv f apv apv FF F fff fff fff fff
1,127	1,435 I,I24	fff	404 228	1,128	ff

FFF = très très forte; FF = très forte; F = forte; mF = moyenne forte; mf = moyenne faible; f = faible; ff = très faible; fff = très très faible; apv = à peine visible.

M. le professeur H. Hahn a bien voulu nous procurer un échantillon du corps artificiel qui nous a permis d'obtenir un diagramme de poudre

Le diagramme de poudre de la roquésite, indexé d'après une structure quadratique avec a = 5,51 et c = 11,05 Å est donné dans le tableau I ainsi que le diagramme obtenu pour CuInS₂ synthétique. La roquésite est isostructurale des minéraux du groupe de la chalcopyrite.

Hormis quelques raies centrales larges et floues apparaissant sur le diagramme du composé synthétique, les deux clichés de poudre sont identiques (fig. 1).

Étant donné la très petite quantité de matériel dont nous disposons, il ne nous a pas été possible d'effectuer les essais nécessaires pour contrôler les diverses hypothèses susceptibles d'expliquer la présence de ces raies supplémentaires.

Propriétés physiques.

La roquésite se trouve en inclusions dans la bornite et n'a jamais été observée dans la chalcopyrite ; elle n'est visible qu'au microscope à réflexion et la plus grande plage rencontrée est de l'ordre du millimètre carré. Les inclusions de $0,3 \times 0,2$ mm sont fréquentes ; elles apparaissent en relief par rapport à la bornite, ce qui permet d'attribuer à la roquésite une dureté supérieure à celle de la bornite ; les essais comparatifs effectués avec un Durimet Leitz chargé d'un poids de 100 g ont donné les résultats suivants (dureté Vickers) :

Bornite		91	\pm	2
Chalcopyrite	=	201	±	5
Roquésite	=	241	\pm	5
Tétraédrite	=	395	\pm	15

La figure 2 montre une plage de roquésite et des minéraux associés.

La roquésite présente une fine lamellation maclée; de bonnes figures de corrosion sont



FIG. 1. — Diagrammes de Debye Scherrer : 1) CuInS2 artificiel; 2) Roquésite de Charrier.

obtenues avec l'acide nitrique concentré : les macles polysynthétiques mises en évidence rappellent beaucoup celles observées pour la chalcopyrite. Dans le composé synthétique les macles sont encore plus abondantes que dans le corps naturel.



FIG. 2. — La roquésite et les minéraux associés : A = Roquésite ; B = Bornite ; C = Blende ;D = Wittichenite.

Propriétés optiques.

En surface polie, la roquésite apparaît d'un gris très légèrement bleuté par rapport à la couleur bronze de la bornite qui l'entoure. Entre nicols croisés les effets de polarisation sont très faibles. La roquésite est bleu ardoise et présente une lamellation maclée assez caractéristique.

Des mesures de pouvoirs réflecteurs ont été faites à l'aide d'un photomultiplicateur équipé d'un dispositif analogue à celui déjà utilisé pour l'étude des propriétés optiques des alliages naturels d'osmium et d'iridium (Levy et Picot, 1961). Les courbes ont été établies à partir de 10 points compris entre 4 600 Å et 6 300 Å (bande passante de 50 Å dans le violet à 300 Å dans le rouge). L'étalon utilisé est une section de blende de Santander (Orcel, 1935). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II et la figure 3. Les mesures des pouvoirs réflecteurs principaux R'g et R'p de trois plages différentes ont montré la constance du pouvoir réflecteur minimal



FIG. 3. — Courbes des pouvoirs réflecteurs. 1 : Rp roquésite naturelle ; 2 : R'g roquésite naturelle ; 3 : roquésite artificiellle.

	LONGUEURS D'ONDE EN MILLIMICRONS							
	457	471	486	508	529	554	580	624
Roquésite naturelle. Section isotrope I	23,9	23,5	23,3	22,9	22,9	22,4	21,9	,21,5
Roquesite naturelle $R'g$ II Rp	23,8 23,8	23,7 23,5	23,7 23,4	23, 3 22, 9	23,2 22,7	22,8 22,4	22,5 22,0	22,4 21,7
Roquésite naturelle R'gIII $\mathbf{R}p$	24,1 23,8	24,2 23,5	24, I 23,4	24,0 22,8	23,8 22,6	23,4 22,3	23,0 21,8	22,2 21,4
Roquésite artificielle, va- leurs moyennes	23,1	23,2	23,6	23,5	23,4	22,8	22,0	20,6
Erreur absolue en $\frac{0}{0}$	± 0,5	± 0,5	± 0,4	± 0,2	<u>+</u> о, г	± 0,1	± 0,2	± 0,5

TABLEAU II.

 $\mathbf{R}' \mathbf{p} = \mathbf{R} \mathbf{p}$. La roquésite est donc uniaxe positive. La valeur de R'g n'a puêtre obtenue exactement faute de sections orientées. L'exiguïté des cristallites du composé artificiel ne permet des mesures que sur des plages polycristallines. La figure 3 présente, en pointillé, la moyenne des valeurs obtenues pour chaque longueur d'onde. Les différences observées surtout aux extrémités du spectre (où les erreurs sont les plus importantes) peuvent également s'expliquer par le mauvais état de surface du composé artificiel. On constate néanmoins qu'en dehors des longueurs d'ondes extrêmes la courbe de CuInS₂ synthétique s'inscrit parfaitement entre celles obtenues pour la roquésite.

Propriétés chimiques.

ESSAIS QUALITATIFS.

1) Un spectre d'arc, obtenu sur un échantillon contenant un peu de roquésite dans une masse lisation par NH_3 , le réactif donne une coloration rouge en présence d'indium (sensibilité = 2 γ/g).

Ces essais ont confirmé la présence d'indium et de cuivre dans la roquésite. Des essais comparatifs effectués avec une prise équivalente du corps artificiel ont montré des concentrations analogues de ces deux métaux.

3) La microsonde électronique de Castaing permet d'analyser des inclusions de l'ordre de 5 microns cubes par émission de rayons X, le corps à analyser étant utilisé comme anticathode (Guillemin et Capitant, 1960). Les figures 4, 5 et 6 montrent les possibilités d'analyse offertes par la microsonde électronique.

Figure 4 : Trois enregistrements respectifs de l'indium, du cuivre et du fer ont été obtenus en déplaçant une inclusion de roquésite sous le faisceau de la microsonde, celui-ci parcourant la droite o..., 4 matérialisée sur la photographie. L'interprétation de ces courbes est donnée dans le tableau III :

RÉGION ANALYSÉE ET TRAJET	А	A B			С		
DE LA MICROSONDE	o−1 bornite Cu₃FeS₂	1−2 roquésite CuInS₂	gangue = chlorites	$^{2-3}_{\mathrm{CuInS}_2}$	3 gangue = chlorites	3-4 bornite Cu ₃ FeS ₂	
Indium	о	très riche	0	très riche	0	0	
Cuivre	très riche	riche	о	riche	о	très riche	
Fer	riche	0	riche	•	très riche	riche	

TABLEAU III.

de bornite, a donné une teneur en indium de l'ordre de 0,3 %.

2) Par la suite, nous avons pu isoler environ un milligramme de roquésite pure et un essai de caractérisation qualitative de l'indium a été effectué par chromatographie de partage selon la méthode suivante :

— mise en solution par l'eau régale et reprise du résidu par HCl, la séparation des éléments s'effectue sur papier whatman n° 4; le solvant utilisé est le butanol saturé d'HCl 5N, le réactif étant la dithizone en solution à 0,1 % dans CCl₄; après migration des éléments (4 heures) et neutraFigure 5 : Les courbes montrent les enregistrements obtenus pour la roquésite et le $CuInS_2$ artificiel. Ils sont identiques, les raies respectives du cuivre et de l'indium présentant la même intensité pour les deux composés.

Il faut cependant remarquer que la roquésite contient des traces de fer et de zinc qui n'apparaissent pas dans le composé artificiel.

Figure 6 : Cette figure présente les « photographies X » obtenues avec un dispositif de balayage automatique (scanning). Cet appareil permet l'exploitation systématique d'une plage de quelques centaines de microns de côté. Il fournit

10



de CuInS₂ artificiel et de la roquésite.

10 -

sur un film photographique une « image X », c'est-à-dire une image donnant (avec un pouvoir séparateur de l'ordre du micron) la répartition d'un élément quelconque, celui pour lequel a été réglé le spectromètre qui reçoit l'émission X. La concentration en cet élément est d'autant plus forte que l'image est plus claire.



Fig. 6 A.

— La même plage est grise (riche en Cu) sur la figure 6 B pour l'émission X du cuivre, alors que la bornite qui l'entoure apparaît en gris très claire (très riche en Cu), les zones de gangue (chlorites) sont noires (absence de cuivre).



FIC. 6. C.

— La plage de roquésite (très riche en In) apparaît en blanc sur la figure 6 A pour l'émission X de l'indium, les autres minéraux ne contenant pas d'indium sont en noir.



Fig. 6 B.

— Enfin, cette plage est noire (absence de Fe) sur la figure 6 C pour l'émission X du fer, alors que la bornite est gris clair (riche en fer) et les zones de gangue, par exemple les veinules traversant la roquésite sont blanches (très riches en fer).

Essais quantitatifs.

Les résultats des analyses effectuées à la microsonde en utilisant des étalons métalliques de cuivre et d'indium sont donnés dans le tableau IV.

t	CuInS ₂	CuInS ₂	Roquésite
	héoriqu	e artificiel	Charrier
Cu In S	26,247,426,4100	$ \begin{array}{r} 26,6 \pm 0,5 \\ 48,0 \pm 1 \\ 27,0 \pm 1 \\ 101,6 \end{array} $	$\begin{array}{r} 26,8 \pm 0,5 \\ 47,8 \pm 1 \\ 27,3 \pm 1 \\ 101,9 \end{array}$

Les analyses, tant sur le produit artificiel que sur le minéral naturel présentent un total excédentaire qui est dû en majorité au dosage du soufre. Il est en effet très délicat d'utiliser du soufre natif comme étalon de dosage (fusibilité). On emploie alors la blende (ZnS), mais les facteurs de corrections sont mal connus et le nombre obtenu pour la teneur en soufre est entaché d'une erreur appréciable. Les dosages effectués par la microsonde électronique ont toujours une tendance à la surestimation ; en effet les échantillons de référence peuvent être superficiellement oxydés (surtout les métaux) malgré toutes les précautions prises.

* *

Gisement et association.

La mine de Charrier (Allier) exploitait jusqu'en 1954, le cuivre sous forme de sulfures, l'étain et le fer sous forme d'oxydes primaires. Le minerai se présente en amas, inclus dans des formations dinantiennes métamorphisées par un granite, et retraversées par des microgranites de types divers. La gangue de ces amas minéralisés est formée soit d'un mica vert, riche en fer, type lépidomélane, soit de chlorites également riches en fer. Les autres minéraux rencontrés dans ces formations sont les suivants : apatite, zircon, grenat, andalousite, fluorine, épidote et béryl.

La roquésite est associée à la minéralisation cuprifère et plus spécialement à la bornite dans laquelle elle est toujours incluse. On rencontre également de la chalcopyrite, qui remplace souvent la bornite, de la wittichénite, de la chalcosine, de la covelline. Les minéraux secondaires sont représentés par l'idaïte, la stromeyerite et l'argent natif. Associé à la bornite on rencontre parfois un peu de blende avec des exsolutions de chalcopyrite ; on a pu mettre en évidence dans ces blendes de fortes teneurs en indium (jusqu'à o,8 %).

Indépendamment de ces minéraux cuprifères, la minéralisation comporte les espèces suivantes : cassitérite, magnétite martitisée et parfois pseudomorphosée en un spinelle type hercynite, scheelite bismuth natif, bismuthinite, molybdénite, emplectite, pyrite, ilménite, rutile et tétraédrite.

En dehors du cuivre gris (toujours associé à la chalcopyrite), qui est postérieur à la masse de la minéralisation cuprifère, tous les autres minéraux sont caractérisés par leur fine répartition dans les niveaux chloriteux ou micacés et leur antériorité par rapport à la bornite et aux minéraux associés.

Signalons enfin l'existence de noyaux de chromite (rare) dans la magnétite. Ceci peut conduire à l'hypothèse qu'il aurait existé des roches ultrabasiques (péridotite ou pyroxénolite) à Charrier. Les amas micacés ou chloriteux apparaîtraient alors comme le résultat du métamorphisme de ces roches lors de l'intrusion granitique et de l'action minéralisatrice.

La minéralisation stannifère et ses satellites représentent une première phase de minéralisation étroitement liée à la mise en place du granite. La roquésite et les minéraux cuprifères qui sont associés à des minéraux carbonatés appartiennent à une deuxième phase de minéralisation à caractère plus nettement hydrothermal. Enfin, l'ensemble des amas est traversé par des filons croiseurs quartzo-carbonatés ou barytiques, minéralisés en blende, pyrite, galène et chalcopyrite à caractère nettement mésothermal.

* *

Remerciements.

Nous tenons à remercier vivement M. le Professeur H. Hahn d'avoir bien voulu nous communiquer un échantillon de sulfure d'indium et de cuivre synthétique ce qui a grandement facilité notre travail. MM. C. Guillemin et F. Permingeat, responsables du Département Laboratoires, M. Levy, Chef du Service de Minéralogie, voudront bien trouver ici notre vive reconnaissance pour leurs conseils et leurs encouragements. Les ingénieurs et techniciens du Service dont la liste serait trop longue voudront bien accepter nos remerciements cordiaux pour l'excellent travail d'équipe fourni au sein du Service de Minéralogie du B. R. G. M. à l'occasion de cette étude.

* *

Conservation des échantillons-types de roquésite.

Les échantillons de l'étude sont conservés dans les collections de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Le nouveau nom de « roquésite » a été approuvé par la Commission des Nouveaux minéraux et noms de minéraux de l'Association Internationale de Minéralogie (note du 21 juin 1962 du D^r M. Fleischer, président de la Commission).

BIBLIOGRAPHIE

- GUILLEMIN, C. et CAPITANT, M. (1960). Utilisation de la microsonde électronique de Castaing pour des études minéralogiques. Internation. Geol. Cong., XXIe Session,
- Copenhague, 1960. HAHN, H., GUNTER, F., KLINGLER, W., MEYER, A. D. et STORGER, G. (1953). Z. anorg. allg. Chem., Dtsch., 271, 153.
- LEVY, C., et PICOT, P. (1961). Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 84, 312. ORCEL, J. (1935). — Arch. Mus. Hist. nat., Paris,
- 6-12, 171.
- PICOT, P. (1955). Le gîte de cuivre, étain et fer de Charrier (Allier). Colloque sur la Géologie et la Minéralogie du Massif Central, Clermont-Ferrand, 1955.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist. (1963). LXXXVI, 14-16.

Présence d'énargite en association avec la pechblende de la Crouzille (Haute-Vienne)

PAR J. GEFFROY ET J. LISSILLOUR, Laboratoire de Minéralogie du C. E. A.

Sommaire. --- A la mine Henriette (Haute-Vienne), l'énargite, associée surtout à la chalcopyrite, existe sous forme microscopique comme constituant tardif des minerais à pechblende. La nature du minéral a été contrôlée par rayons X et à la sonde de Castaing.

En collaboration avec Mme J. A. Sarcia, l'un de nous à mentionné, dans le minerai de la mine « Henriette » à La Crouzille, un minéral « à rapporter au groupe de l'énargite ». L'exiguïté des plages observées, le mélange intime du minéral à la chalcopyrite et à d'autres sulfures, ne permettaient aucun prélèvement sélectif.

Il s'agit de minerais à pechblende massive, provenant de la formation « Henriette » proprement dite (Sarcia J. et Sarcia J. A., 1956) au niveau de — 135 m. De nouvelles sections polies, faites systématiquement dans des échantillons de même provenance archivés au Laboratoire, ont montré des plages homogènes atteignant 0,75 mm. Les prélèvements effectués sur ces plages ont montré :

- à la sonde de Castaing, seulement trois constituants essentiels : Cu, As et S. Il n'y a pas de Sb détectable ; voici les résultats d'analyse quantitative, mis en parallèle avec la composition théorique de l'énargite :

Minéral Crouz	ille	Enargite Cu ₃ AsS ₄
Cu	49	48,42
As	17	19,02
Fe	1,5	0
S	31,4	32,56
	98,9	100

L'excès de Cu par rapport à As est vraisemblablement dû à la présence d'inclusions de chalcopyrite à la limite de visibilité microscopique, ce que confirme la présence de Fe;

— aux rayons X (cliché de Debye-Scherrer) les raies caractéristiques de l'énargite.

En section polie, en lumière naturelle, le minéral est d'un brun rose orangé, plus chargé que pour une énargite classique (sa teinte évoque plutôt une luzonite). Entre nicols croisés, la structure est lamellaire, sans macle. Les teintes de polarisation correspondent aux données classiques.

14