

## La raguinite, $\text{TlFeS}_2$ , une nouvelle espèce minérale et le problème de l'allcharite

PAR YVETTE LAURENT, PAUL PICOT ET ROLAND PIERROT,  
Centre scientifique et technique du B. R. G. M., Orléans,

FRANÇOIS PERMINGEAT,  
Laboratoire de minéralogie et de cristallographie, associé au C. N. R. S.  
Faculté des sciences, Toulouse,

ET T. IVANOV,  
Institut de géologie de Skopje, Yougoslavie.

**Résumé.** — La raguinite se présente en pseudomorphoses de cristaux millimétriques d'un minéral inconnu.

La raguinite est orthorhombique ou monoclinique avec  $b = 5,25 \pm 0,05 \text{ \AA}$  suivant l'allongement ; raies intenses du diagramme de poudre : 4,17 (F), 3,35 (F), 3,26 (mF), 2,89 (FFF), 2,64 (mF), 2,35 (mf).

En lumière réfléchie la raguinite est pléochroïque de blanc-gris crème à blanc rosé ; entre nicols croisés, effets de couleur très vifs avec une dominante orangée. Les pouvoirs réflecteurs sont  $R'_g = 33,7 - 29,6$  et  $40,6 \%$  ;  $R'_p = 24,6 - 24,9$  et  $26,5 \%$  respectivement à 460, 500 et 640 nm.

Analyse sur 40 mg de produit pur : S = 19,5 %, Fe = 17,10 %, Tl = 62,50 % ; total : 99,10 ; cinq autres analyses sont fournies. Elles conduisent à la formule  $\text{TlFeS}_2$ . La synthèse a été réalisée.

La raguinite a été découverte dans le gisement d'Allchar avec lorandite, orpiment, réalgar et vrbaita ; le nom est donné en hommage à E. RAGUIN.

Le problème de « l'allcharite », minéral décrit en 1912 et de composition chimique inconnue est discuté.

**Abstract.** — Raguinite occurs as pseudomorphs of small crystals of an unknown mineral.

Raguinite is orthorhombic or monoclinic with  $b = 5.25 \pm 0.05 \text{ \AA}$  parallel to the elongation. Strongest lines in the X-ray powder pattern are : 4.17 (S), 3.35 (S), 3.26 (MS), 2.89 (VVS), 2.64 (MS) and 2.35 (MW).

In reflected light raguinite is pleochroic from creamy greyish white to pinkish white ; between crossed nicols the mineral shows very strong polarization colors with a dominant orange. Reflecting power constants are  $R'_g = 33.7, 29.6$  and  $40.6 \%$  ;  $R'_p = 24.6, 24.9$  and  $26.5 \%$  at 450, 500 and 640 nm, respectively.

Analysis of 40 mg of raguinite free pyrite gave : S 19.5 %, Fe 17.10 %, Tl 62.50 %, total 99.10. This, with five other analyses gives a formula of  $\text{TlFeSe}_2$ . The mineral has been synthesized.

Raguinite was discovered in the Allchar deposits with lorandite, orpiment, realgar and vrbaita. The name is in honor of E. RAGUIN.

The problem of « allcharite », a mineral of unknown chemical composition described in 1912, is discussed.

## HISTORIQUE ET ÉTYMOLOGIE.

Au cours d'une visite, en septembre 1965, du célèbre gisement d'Allchar en Yougoslavie, MM. J. Mantiene (Service de Conservation des espèces minérales du B. R. G. M.), C. Marion (École nationale supérieure des Mines de Paris) et T. Ivanov (Institut de géologie de Skopje) ont pu récolter des échantillons riches en réalgar et lorandite. Une partie importante de ce lot a été mise à la disposition du Service de Minéralogie du B. R. G. M. Son examen détaillé a permis de repérer plusieurs minéraux ne pouvant être rattachés à aucune des espèces minérales jusqu'à présent décrites dans la littérature. Leur taille infime et leur rareté rendent très laborieuse leur étude. Cependant, pour l'un d'eux, déjà décelé par l'un de nous (P. Picot) en 1961, en très petite quantité dans des sections polies, puis retrouvé dans les échantillons riches en lorandite et repéré macroscopiquement, la description a pu être poussée assez loin pour envisager la création d'une nouvelle espèce minérale.

Nous proposons pour cette nouvelle espèce le nom de **raguinite** (prononcer (cf. Hey, 1962) rǎgīnitō), en hommage à E. Raguin, ingénieur général des Mines, professeur à l'École nationale supérieure des Mines de Paris, dont l'enseignement et les travaux ont si profondément marqué les développements récents de la métallurgie en France.

*Ce nouveau nom a été approuvé par la Commission française de nomenclature puis soumis à la Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux de l'I. M. A. qui l'a à son tour approuvé par 16 voix contre 0 (vote du 9 octobre 1968. N° 22 liste, 1968).*

**Caractères macroscopiques et physiques.**  
**Pseudomorphose et texture microscopique.**

**Séparation de la pyrite.**

La raguinite associée à la pyrite, se présente en pseudomorphoses de cristaux d'un minéral non encore identifié dont l'étude se poursuit. Ces cristaux ont un contour pseudo-hexagonal mais ils sont tantôt aplatis, presque en tablettes (fig. 1 A), tantôt en bipyramides pseudo-hexagonales tronquées (fig. 1 B). La raguinite est en fibres de couleur bronze brillant, disposées en faisceaux perpendiculaires à l'aplatissement ou à l'axe des pyramides.

La texture des pseudomorphoses apparaît très nettement sur les sections polies : des cristaux automorphes, plus ou moins corrodés, formant souvent des associations non orientées de plu-

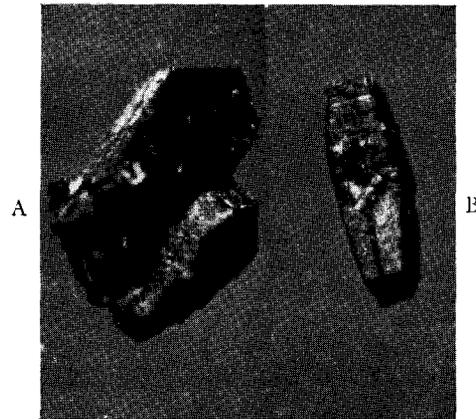


FIG. 1. — Fibres de raguinite en pseudomorphoses de cristaux aplatis (A) ou de bipyramides pseudo-hexagonales tronquées (B). Les fibres sont perpendiculaires à l'aplatissement ou à l'axe des pyramides ( $\times 15$ ).

sieurs individus accolés, sont constitués entièrement d'un mélange intime de raguinite et de pyrite (fig. 2 A, B, C). On ne rencontre que rarement des résidus du minéral primitif ; la pyrite est absente de ces résidus et aussi des grains non altérés qui ont été observés. Inversement la pyrite accompagne toujours la raguinite ; elle forme entre les fibres de raguinite de minces pellicules qui s'épaississent localement en grains recoupant les fibres. Ces observations laissent à penser qu'une partie au moins de cette pyrite provient, comme la raguinite, de la décomposition du minéral primitif.

La pyrite influe sans doute sur la couleur macroscopique de la raguinite et sur l'éclat tantôt terne, tantôt semi-métallique. Les cristaux sont fragiles et se résolvent à l'écrasement en très fines aiguilles coalescentes. A cause de cette texture et du mélange avec la pyrite, il est très difficile d'obtenir les valeurs correctes de densité ; trois mesures sur l'échantillon purifié de 40 mg et destiné à l'analyse chimique ont donné :  $d_{mes.} = 6,4 \pm 0,2$ .

On a rencontré, parmi la centaine de sections polies contenant de la raguinite, quelques plages homogènes de raguinite pure, exempte de pyrite, d'une extension suffisante (quelques centièmes de millimètre) pour permettre de bonnes mesures

des pouvoirs réflecteurs. Par contre il n'a jamais été possible d'effectuer des prélèvements, si minimes soient-ils, de raguinite exempte de pyrite.

Le problème de la séparation de la raguinite et de la pyrite se posait donc avec acuité. Il a été résolu par une attaque sélective. L'acide nitrique dilué au demi dissout rapidement à froid la pyrite sans attaquer la raguinite, comme

le démontrent les photos C et D de la figure 2. Partant de cristaux pseudomorphosés en un mélange de pyrite et de raguinite, la pyrite est éliminée par une attaque à  $\text{HNO}_3$  dilué. Les diagrammes de poudre permettent de suivre la disparition progressive des raies de la pyrite, tandis que les raies propres à la raguinite se renforcent sensiblement (tableau 1). L'attaque est répétée plusieurs fois jusqu'à ce qu'il ne

TABLEAU I.  
Diagramme de poudre de la raguinite d'Allchar.

1. RAGUINITE		2. RAGUINITE ET PYRITE		3. PYRITE		4. RAGUINITE ARTIFICIELLE	
I	d	I	d	I	d	I	d
fff	6,03	—	—	—	—	—	—
fff	5,26	—	—	—	—	—	—
f	4,70	fff	4,69	—	—	f	4,67
F	4,17	mF	4,17	—	—	FF	4,14
fff	3,82	—	—	—	—	—	—
F	3,35	F	3,34	—	—	F	3,38
mF	3,26	—	—	—	—	mF	3,27
—	—	(ff)	(3,13)	(2)	(3,12)	(fff)	(3,12)
ff	3,09	—	—	—	—	—	—
FFF	2,89	FFF	2,89	—	—	FFF	2,88
f	2,83	ff	2,83	—	—	ff	2,83
(fff)	(2,69)	(FF)	(2,70)	(7)	(2,70)	(m)	(2,42)
mI'	2,64	f	2,64	—	—	m	2,64
(fff)	(2,42)	(F)	2,42	(6)	(2,42)	(mF)	(2,42)
mf	2,35	ff	—	—	—	mf	2,35
(ff)	(2,20)	(F)	(2,21)	(5)	(2,21)	(m)	(2,21)
ff	2,07	—	—	—	—	fff	2,07
ff	2,02	—	—	—	—	fff	2,01
(fff~)	(1,93)	(mF)	(1,92)	(4)	(1,197)	(f)	1,91
fff	1,87	—	—	—	—	ff	1,87
fff	1,77	—	—	—	—	—	—
ff	1,73	—	—	—	—	fff	1,73
fff	1,71	—	—	—	—	fff	1,72
(f)	(1,637)	(FFF)	(1,635)	(10)	(1,632)	(FF)	(1,631)
ff~	1,579	—	—	—	—	ff	1,573
—	—	(fff)	(1,568)	(1)	(1,568)	—	—
ff	1,553	—	—	—	—	—	—
—	—	(ff)	(1,503)	(2)	(1,502)	(fff)	(1,506)
fff	1,455	—	—	—	—	—	—
—	—	(ff)	(1,452)	(3)	(1,448)	(ff)	(1,451)
fff	1,383	—	—	—	—	—	—

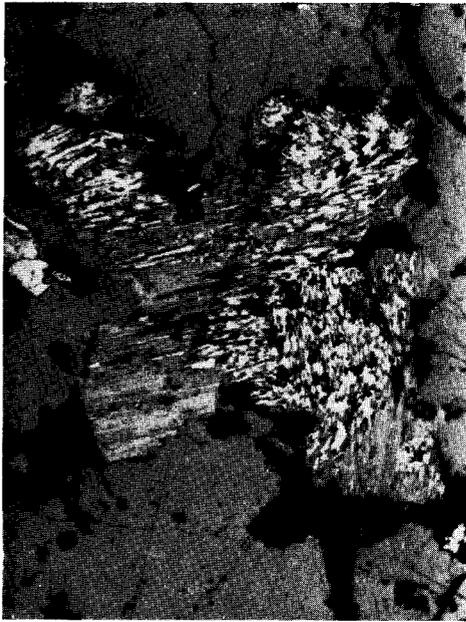
Chambre de 240 mm. Radiation  $\text{CuK}\alpha$  filtrée. Intensités : FFF = très très forte, FF = très forte, F = forte, mF = moyenne forte, m = moyenne, mf = moyenne faible, f = faible, ff = très faible, fff = très très faible, ~ floue. Les raies de la pyrite, ou attribuables à la pyrite dans les autres diagrammes, sont placées entre parenthèses.

1. Raguinite d'Allchar purifiée par attaque à  $\text{HNO}_3$  : il ne reste que quelques raies très faibles (placées entre parenthèses) attribuables aux raies fortes de la pyrite.

2. Raguinite mêlée de pyrite, prélevée sur section polie.

3. Pyrite d'après L. G. Berry et R. M. Thompson (1962).

4. Raguinite artificielle : le diagramme montre de nombreuses raies de la pyrite.



A. — Association intime de ruginite (gris clair) et de pyrite (blanc) en pseudomorphose d'un groupe de cristaux d'un minéral inconnu. Ces cristaux sont assez profondément corrodés par le réalgar (gris foncé) qui les entoure. On remarque les fibres de ruginite et la répartition très irrégulière de la pyrite (L. N.  $\times$  100).

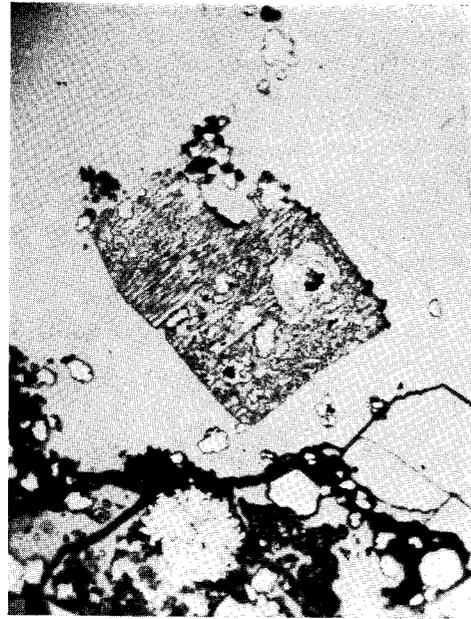
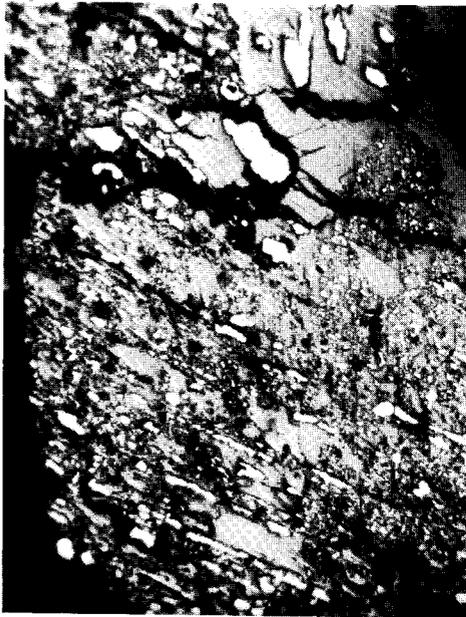


FIG. 2.

B. — Ancienne association ruginite-pyrite analogue à la figure A dans laquelle la ruginite a été entièrement remplacée par de la lorandite. La pyrite non remplacée dessine, dans la masse de lorandite, le fantôme du cristal primitif (L. N.  $\times$  150).



C. — Détail d'une plage montrant l'étroite association de la ruginite et de la pyrite (L. N.  $\times$  220).



D. — Même plage que la figure C (même grandissement) après attaque par  $\text{HNO}_3$  1/2 pendant 10 mn, la pyrite a été dissoute et a disparu tandis que la ruginite n'a pas été attaquée. Il est ainsi possible d'obtenir de la ruginite pure.

reste plus, dans le diagramme de poudre, que quelques raies très faibles attribuables aux raies fortes de la pyrite. Il s'est alors formé un peu de soufre colloïdal qu'il est facile d'éliminer par dissolution dans la quinoline, laquelle n'attaque pas la raguinite comme nous l'avons vérifié sur section polie. Celle-ci se présente finalement comme un résidu d'aspect cotonneux formé de très fines aiguilles.

### Caractères cristallographiques.

Les formes extérieures des cristaux (fig. 1) ne correspondent pas à la raguinite, mais au minéral inconnu qu'elle pseudomorphose.

Plusieurs clichés de cristal tournant sur des faisceaux de fibres ont indiqué un paramètre suivant l'allongement :

$$b = 5,25 \pm 0,05 \text{ \AA.}$$

De nombreux essais de détermination des autres paramètres par la méthode de Weissenberg n'ont donné aucun résultat.

Les diagrammes de poudre des échantillons de raguinite, même très soigneusement choisis sur sections polies, montrent toujours de nombreuses raies de pyrite (tableau I, col. 2), le mélange des deux minéraux étant très intime (fig. 2). Le diagramme de poudre de la raguinite pure (tableau I, col. 1) a été obtenu sur un échantillon purifié par attaque à  $\text{HNO}_3$  dilué (cf. § 2) ; il ne comporte plus que quelques raies très faibles attribuables à la pyrite (tableau I, col. 3).

Des essais de calcul de diagramme de poudre dans les systèmes à axe principal en prenant un paramètre égal à 5,25 Å se sont révélés infructueux. Par ailleurs, la forte anisotropie sur sections polies, avec extinction toujours droite des fibres (cf. § 4) indique, en dehors des systèmes à axe principal, une symétrie soit orthorhombique, soit monoclinique avec allongement des fibres parallèles à [010] et  $b = 5,25 \pm 0,05 \text{ \AA.}$

### Caractères optiques.

Sous le microscope à réflexion, en lumière naturelle, la raguinite présente un pléochroïsme assez intense : la teinte, d'un blanc gris légèrement crème suivant  $R'_p$ , perpendiculairement aux fibres, devient nettement rosée suivant  $R_g$ , parallèlement aux fibres.

Des mesures de pouvoir réflecteur dans une série de longueurs d'onde ont été effectués sur cinq sections de raguinite diversement orientées exemptes de pyrite. Le tableau II donne les résultats pour trois d'entre elles : 1 et 2 présentent respectivement les pouvoirs réflecteurs minimal et maximal observés ; 3 est pratiquement isotrope avec  $R'_g \simeq R'_p$ . Les courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs en fonction de la longueur d'onde sont tracées sur la figure 3 ; celle qui correspond à  $R'_g$  maximal observé, sans doute très voisin de  $R_g$ , a une forme très caractéristique avec un minimum très accusé vers 5 000 Å.

On remarque encore que les courbes pour

TABLEAU II.

### Dispersion des pouvoirs réflecteurs de la raguinite en fonction de la longueur d'onde.

En millimètres		420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640
1	$R'_g$	28,3	30,6	30,8	29,8	28,6	28,9	29,8	31,8	33,6	33,8	34,0	34,0
	$R'_p$	24,0	24,6	24,6	24,9	24,9	25,2	25,4	25,4	25,7	26,0	25,8	26,5
2	$R'_g$	30,2	32,6	33,7	31,9	29,6	30,0	31,9	34,4	35,7	39,0	40,2	40,6
	$R'_p$	25,2	24,7	25,0	26,0	25,4	25,9	26,4	26,5	26,8	27,2	27,8	27,9
3	$R'_g$	24,8	25,8	25,6	26,7	26,0	26,4	27,0	27,4	27,0	27,5	26,6	26,3
	$R'_p$	24,8	24,4	25,0	25,7	25,4	25,7	26,4	26,4	26,7	27,0	26,2	26,0

Les pouvoirs réflecteurs sont exprimés en pour-cent avec une marge d'erreur de  $\pm 0,3$  s'élargissant un peu aux deux extrémités du spectre (mesures de R. Caye, lab. B. R. G. M.).

$R'_p$  des différentes sections sont, sinon confondues, tout au moins très voisines. Ceci semblerait indiquer un minéral uniaxe, mais il ne faut pas oublier que, si les fibres de raguinite sont disposées parallèlement suivant leur allongement, elles sont probablement tournées les unes par rapport aux autres (ce qui expliquerait l'impossibilité d'obtenir des diagrammes de Weissenberg (cf. § 3)) et le pouvoir réflecteur  $R'_p$  mesuré perpendiculairement aux fibres représente ainsi une moyenne statistique entre les pouvoirs réflecteurs correspondant en gros aux indices de réfraction  $n_m$  et  $n_p$ . Dans ces conditions, les propriétés optiques en lumière réfléchie ne donnent que peu d'indication sur la symétrie cristalline : le système cubique est exclu à cause de l'anisotropie, le système triclinique est peu probable à cause de l'extinction constamment droite des fibres, mais toutes les autres symétries restent possibles avec la condition d'un allongement suivant  $[010]$  dans le cas du système monoclinique.

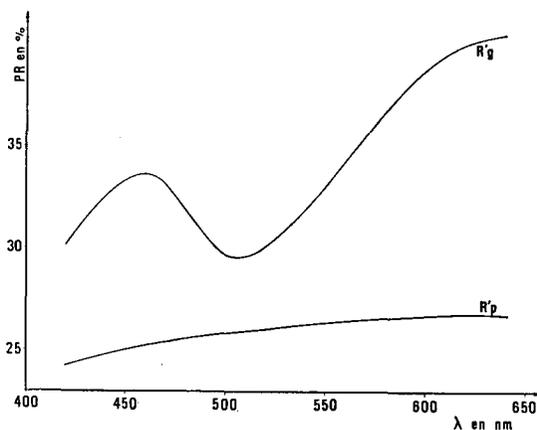


FIG. 3. — Courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs de la raguinite en fonction de la longueur d'onde.

Entre nicols croisés la raguinite donne des effets de couleur très vifs, rappelant, avec une dominante orangée, mais en moins intense, l'anisotropie du graphite. Les extinctions sont très nettes et se produisent quatre fois par tour ; elles sont toujours droites pour les fibres.

#### Caractères chimiques.

**ESSAIS QUALITATIFS.** — Des recherches qualitatives complètes à la microsonde électronique ont montré que la raguinite est composée de Tl, Fe et S, à l'exclusion de tout autre élément de nombre atomique supérieur à 11 (Na).

Des images de localisation des éléments, obtenues par balayage automatique à la microsonde électronique sur un grain d'environ 200  $\mu$ , constitué de raguinite et d'une lamelle de pyrite, entouré de réalgar, ont montré que le thallium ne se trouve que dans la raguinite et l'arsenic dans le réalgar, et que le fer est abondant dans la raguinite, mais à une teneur nettement plus faible que dans la pyrite.

#### ANALYSES QUANTITATIVES.

À la microsonde électronique, trois analyses quantitatives ont été réalisées en utilisant comme étalons pour le dosage de Fe, Tl et S, du fer métal et de la lorandite  $TlAsS_2$ . Afin d'éviter les erreurs éventuelles dues à des effets de matrice, on a choisi trois grains de raguinite enrobés chacun dans un minéral différent : pyrite, réalgar et lorandite. Ces résultats sont consignés dans le tableau III (col. 1, 2 et 3) ; les nombres d'atomes par unités formulaires calculés sur la base d'un total égal à 4 sont tous très voisins de ceux de la formule  $TlFeS_2$ . Pour la raguinite entourée de pyrite il y a un léger excès de Fe, ce qui est normal puisque les deux minéraux sont très étroitement associés.

Une première analyse chimique, effectuée sur 300 mg d'un mélange naturel de raguinite et de pyrite constituant des pseudomorphoses d'un minéral inconnu, est reportée dans la colonne 7 du tableau III. En attribuant tout le thallium à un composé de formule  $TlFeS_2$  et en déduisant les quantités correspondantes de thallium, fer et soufre, il reste du fer et du soufre dans des proportions correspondant exactement à la pyrite  $FeS_2$  (tableau III, col. 8) et il apparaît que le mélange initial ne comportait que 20 % de raguinite contre 80 % de pyrite environ. Ces résultats confirment que la formule de la raguinite est bien  $TlFeS_2$ .

Une deuxième analyse chimique, effectuée sur 50 mg de raguinite purifiée de la pyrite par des attaques à  $HNO_3$  dilué à froid, mais non débarrassée du soufre formé, confirme la valeur du rapport Tl : Fe = 1 dans la formule de la raguinite (tableau III, col. 6).

Une troisième analyse chimique, effectuée sur 40 mg de raguinite purifiée de la pyrite par des attaques à  $HNO_3$  dilué à froid, puis débarrassée du soufre formé par dissolution dans la quinine, a donné des résultats correspondant exactement à la formule  $TlFeS_2$  (tableau III, col. 5).

TABLEAU III.

## Analyses de la raguinite d'Allchar.

	1	2	3	4	5	6	7	8
S.....	19,7	20,4	20,5	19,77	19,50	40,25	46,6	42,7
Fe.....	21,4	18,6	19,2	17,22	17,10	12,70	40,6	37,2
Tl.....	60,9	61,4	61,6	63,01	62,50	46,60	12,4	—
Total.....	102,0	100,4	101,3	100,00	99,10	99,55	99,6	79,9
S.....	1,90	2,00	1,99	2	1,997	—	23,8	2,00
Fe.....	1,18	1,05	1,07	1	1,001	0,995	11,9	1,00
Tl.....	0,92	0,95	0,94	1	1,002	1	1	—

1, 2 et 3. Analyses à la microsonde électronique par R. Giraud (B. R. G. M.) de raguinite d'Allchar enrobée respectivement dans la pyrite, le réalgar et la lorandite. Au-dessous : nombres d'atomes par unité formulaire déduits des analyses, sur la base d'un total égal à 4.

4. Composition théorique correspondant à la formule  $TlFeS_2$ .

5. Analyse par J. Fritsche (B. R. G. M.) de 40 mg de raguinite purifiée à l'acide nitrique dilué et débarrassée du soufre formé. Au-dessous : calcul de l'analyse sur la base d'un total de 4 atomes.

6. Analyse par J. Fritsche (B. R. G. M.) de 50 mg de raguinite purifiée à l'acide nitrique dilué, mais non débarrassée du soufre formé, et calcul des rapports atomiques sur la base de 1 atome de Tl.

7. Analyse par J. Fritsche (B. R. G. M.) de 300 mg de cristaux pseudomorphosés constitués par un mélange de raguinite et de pyrite et calcul des rapports atomiques sur la base de 1 atome de Tl.

8. Restes de l'analyse 7 après déduction de  $TlFeS_2$ ; le calcul au-dessous en atomes montre que ces restes correspondent exactement à la pyrite  $FeS_2$ .

La comparaison des analyses à la microsonde électronique, de l'analyse sur le mélange naturel de raguinite et de pyrite d'une part et des deux analyses après purification de la raguinite à  $HNO_3$  dilué d'autre part, confirme bien que ce traitement n'altère pas du tout la raguinite. L'analyse sur la substance purifiée (tableau III, col. 5) peut donc être considérée comme l'analyse type de la raguinite d'Allchar.

MÉTHODE ANALYTIQUE. — L'échantillon purifié, soigneusement lavé à l'alcool éthylique, a été soumis à une fusion au peroxyde de sodium. Le culot a été repris par  $HCl$  dilué et le soufre précipité sous forme de sulfate de baryum. Sur le filtrat, après réduction du fer et du thallium, le fer a été dosé par colorimétrie à l'ortho-phénantroline et le thallium par polarographie.

## SYNTHÈSE.

Aucun sulfure double de Tl et Fe n'est, à notre connaissance, signalé dans la littérature (1).

(1) Nous remercions le Gmelin Institut (Frankfurt) qui nous a aimablement confirmé l'absence de documents sur ce sujet.

Cependant la raguinite a été obtenue par M<sup>me</sup> S. Doucet avec la méthode suivante.

*Précipitation de  $Fe(OH)_2$  par  $NaOH$  N/10 au voisinage de pH 7 à partir de 200 ml d'une solution contenant 0,834 g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Addition de 200 ml d'une solution contenant 0,789 g d'acétate de thallium. Alcalinisation progressive par quelques gouttes d'une solution de soude N/10 jusqu'à ce que le précipité verdâtre de  $Fe(OH)_2$  vire au gris foncé. Sulfuration par  $H_2S$  pendant 30 mn, abaissant le pH aux environs de 6 et rendant noirâtre le précipité. Ce précipité laissé au repos 1 heure, puis soigneusement lavé, a été ensuite soumis pendant 12 h à l'action de l'eau à l'ébullition pour hâter sa cristallisation. Après séchage, la poudre noirâtre obtenue donne un diagramme de poudre identique à celui d'un mélange de raguinite et de pyrite (tableau III, col. 4). Malheureusement le grain reste beaucoup trop fin pour permettre l'observation des diverses phases présentes, même au microscope, sur des montages en sections polies. Dans l'espoir d'obtenir des grains plus gros nous avons chauffé lentement le précipité préalablement compacté, mais la raguinite s'est décomposée.*

## CONDITIONS DE GISEMENT.

Le gîte d'arsenic, antimoine et thallium, désigné sous le nom d'Allchar, mot formé par la réunion de la première syllabe des noms de ses anciens propriétaires MM. Allatini et Charnier, est bien connu des minéralogistes. Exploité vers la fin du siècle dernier, il a été rendu célèbre par la découverte de la lorandite et de la vrbaïte, ainsi que par ses beaux cristaux d'orpiment et de réalgar.

La région minéralisée d'Allchar se trouve en Macédoine (Yougoslavie), à proximité de la frontière gréco-yougoslave, dans la montagne de Kozuf, à 5 km au sud du village de Rozden et à 60 km au SW de la petite ville de Kavadarci. Les gîtes sont situés dans les schistes paléozoïques comportant une épaisse intercalation de marbres dolomités par des solutions ascendantes. Dans la montagne de Kozuf, les gîtes minéraux sont répartis en deux zones : une zone centrale à Cu et As et une auréole à As, Sb, Tl et Hg. C'est dans cette auréole que se trouve le gisement d'Allchar. Ce gisement montre lui-même une zonalité :

- 1) zone centrale à stibine, pyrite, quartz et mispickel ;
- 2) zone à lorandite, vrbaïte, orpiment, réalgar, marcasite, melnikovite, raguinite et calcédoine ;
- 3) zone à dolomie et opale.

La raguinite est, comme il a déjà été signalé, très étroitement associée à de la pyrite en pseudomorphoses de cristaux d'un minéral inconnu (fig. 2) dont on rencontre çà et là quelques reliques. Elle est généralement abondante dans les échantillons où domine la lorandite et rare dans ceux riches en réalgar. Il est bien probable qu'une partie de la pyrite provient, en même temps que la raguinite, de la transformation du minéral initial ; cependant elle est beaucoup trop abondante localement : 80 % du mélange (échantillon analysé, tableau III, col. 7 et 8) et plus, pour lui attribuer cette seule origine. De plus, la raguinite est parfois remplacée par la lorandite ; l'emplacement du cristal initial, pseudomorphosé par la raguinite, elle-même remplacée, se reconnaît pourtant encore par des alignements pyriteux (fig. 2 B). Étant donné la fréquence de ces fantômes de raguinite, il n'est pas impossible que celle-ci ait fourni tout le thallium de la lorandite. On est ainsi amené à envisager l'hypothèse d'une

venue hypogène riche en soufre, mais probablement dépourvue de thallium, postérieure à la formation d'un premier minéral constitué de réalgar et du minéral pseudomorphosé par la raguinite. Celui-ci, devenu instable, se serait décomposé en donnant de la raguinite et de la pyrite. Puis la raguinite elle-même aurait été attaquée en même temps qu'une partie du réalgar en donnant de la lorandite et de la pyrite, tandis que se déposaient en outre de l'orpiment et des sulfures de fer (marcasite notamment).

## RAPPORTS

## AVEC LES AUTRES ESPÈCES MINÉRALES.

La raguinite se distingue facilement et sans ambiguïté de tous les minéraux de thallium jusqu'à présent décrits, par sa composition chimique et son diagramme de poudre. Mais puisqu'il s'agit d'un minéral d'Allchar, on ne peut passer sous silence l'allcharite ; c'est pourquoi, après une brève énumération des minéraux thallifères, nous ferons le point sur le problème de l'allcharite.

## a) Les minéraux contenant du thallium.

La littérature signale un certain nombre de minéraux contenant de faibles quantités de thallium : citons par exemple la révorédite (1 % Tl) (Amstutz *et al.*, 1957), la jordanite thallifère (1,5 % Tl) (Haranczyk, 1958), certains cryptomélanes, psilomélanes et hollandites (Critenden *et al.*, 1962) et quelques sulfures de fer (Duchesne, 1964). En revanche il n'existe qu'un petit nombre de minéraux de thallium : quelques espèces complexes comme la crookesite (Cu, Tl, Ag)<sub>2</sub>Se et l'hutchinsonite (Pb, Tl)S.Ag<sub>2</sub>S.5As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, un oxyde, l'avicennite Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deux sulfosels, la lorandite TlAsS<sub>2</sub> et la vrbaïte, qui contient aussi du mercure Tl<sub>4</sub>Hg<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>As<sub>8</sub>S<sub>20</sub> (Caye *et al.*, 1967). Citons de plus deux nouveaux venus, l'imhofite, sulfoarséniure de Tl (Burri *et al.*, 1965) et la wallisite, sulfoarséniure de Tl, Pb, Cu et Ag (Nowacki, 1965). Enfin, un minéral décrit « sans composition » en 1912, la hatchite, vient s'ajouter à cette liste, les travaux de W. Nowacki et C. Bahezre (1963) ayant montré qu'il s'agissait d'un sulfoarséniure de Pb et Tl. Toutes ces espèces minérales sont très différentes de la raguinite TlFeS<sub>2</sub>.

b) **Le problème de l'allcharite.**

L'allcharite, découverte à Allchar avec : vrbaïte, lorandite, réalgar et orpiment, a été décrite en 1912 par Ježek qui ne publia que des données goniométriques et une brève indication sur l'aspect macroscopique : petits cristaux prismatiques suivant [001], orthorhombiques avec  $a : b : c = 0,9283 : 1 : 0,6080$ , ressemblant à la stibine par la couleur et l'éclat. Rappelons que Ježek, pour isoler la vrbaïte, a traité le minerai d'Allchar par « voie mécanique » et que c'est au cours de cette opération qu'il a pu repérer « trois cristaux d'un minéral aciculaire, très semblables à de la stibine et tout d'abord considérés comme tels.

Le plus grand de ces cristaux, dépassant 5 mm a été mélangé à nouveau avec les produits de tamisage et définitivement perdu. On a tenté de cliver le second cristal et il ne se comportait pas comme de la stibine, des mesures goniométriques ont alors été effectuées sur le troisième et dernier cristal ». Le nom d'allcharite est proposé par Ježek « à condition que de nouvelles trouvailles et de nouvelles recherches confirment les mesures qui précèdent et montrent qu'il s'agit bien d'un nouveau minéral ».

On ne possède donc aucune indication sur la composition chimique de l'allcharite et toutes les hypothèses sont permises à ce sujet. Par exemple H. Strunz (1966) considère que

TABLEAU IV.

**Recherche de l'allcharite dans quelques musées.**

PAYS	MUSÉES	VILLES	DEMANDES ADRESSÉES A	ALL- CHARITE
Angleterre	British Museum of Natural History	Londres	M. H. Hey	Néant
Autriche	Naturhistorisches Museum Institut de minéralogie	Vienne	A. Preisinger et H. Scholler	Néant
États-Unis	U. S. National Museum Collection privée de M. J. B. Jago	Washington San Francisco	P. E. Desautels J. B. Jago	Néant Néant
France	Faculté des sciences de Paris, laboratoire de Minéralogie Muséum national d'histoire naturelle École nationale supérieure des Mines de Paris	Paris	par l'intermédiaire du S. C. E. M. Orléans	Néant Néant Néant
	Narodni Museum	Prague	K. Tucek	Néant
	Université Charles	Prague	F. Čech J. Kutina	Néant
Tchécoslovaquie	Institut de Minéralogie de l'École supé- rieure des Mines	Ostrava	J. Kokta	Néant
	Institut de Minéralogie de l'Université Masaryk	Brno	par l'intermédiaire de F. Čech	Néant
	Musée minéralogique Moravske Museum	Brno	T. Kruta	Néant
Yougoslavie	Institut de géologie de Skopje et Musées de Yougoslavie	Skopje, etc.	par l'intermédiaire de T. Ivanov	Néant

les rapports paramétriques sont assez voisins de ceux de la stibine ( $a : b : 2c = 0,993 : 1 : 0,580$ ) pour identifier les deux espèces. Ce point de vue est également admis par M. H. Hey (1955). Étant donné son origine, il est cependant possible qu'il s'agisse d'un minéral de thallium. Cette indétermination fait peser une lourde hypothèse sur les descriptions de minéraux nouveaux, en particulier s'ils proviennent d'Allchar. En parfaite logique d'ailleurs, aucun minéral orthorhombique ayant à peu près la couleur et l'éclat de la stibine ne devrait être décrit, quelle que soit sa composition, sans s'assurer que les rapports paramétriques ne sont pas ceux de l'allcharite.

Pour essayer de résoudre ce problème, nous avons recherché des échantillons dans les principaux musées de minéralogie du monde et en particulier ceux d'Europe centrale. Les réponses sont résumées dans le tableau IV. Elles sont unanimement négatives et il semble que l'allcharite n'existe plus de nos jours dans aucune collection. Le Dr F. Čech, en particulier, à l'occasion de diverses correspondances nous rappelait qu'il n'avait probablement existé que trois cristaux d'allcharite. Ježek les a-t-il totalement utilisés ? Les cristaux ont-ils disparu au cours des deux guerres mondiales ? « Aucun des minéralogistes tchèques actuellement vivants ne peut répondre à ces questions. »

Le problème de l'allcharite reste donc entier <sup>(1)</sup> et le restera tant qu'on n'aura pas trouvé des cristaux ressemblant à des cristaux de stibine et présentant la symétrie orthorhombique avec des rapports paramétriques très voisins de  $0,9283 : 1 : 0,6080$ .

### c) Comparaison entre l'allcharite et la raguinite.

Contrairement à l'allcharite, la raguinite ne ressemble à la stibine ni par sa couleur (bronze),

(1) Ce travail étant sous presse, le Dr F. Čech vient de nous informer (lettre du 17 juin 1968) qu'il a retrouvé le cristal original d'allcharite étudié par Ježek et qu'il ne s'agit pas d'un minéral de thallium mais tout simplement de **goethite**. (Voir F. Čech et Z. Johan : Identité de l'allcharite et de la goethite, p. 99.)

ni par son faciès en fibres pseudomorphosant des cristaux d'un minéral inconnu. Ces cristaux eux-mêmes ont des angles nettement différents de ceux qui ont été mesurés par Ježek (1912) sur l'allcharite.

En outre nous avons essayé d'indicer le diagramme de poudre de la raguinite (tableau I) en prenant un paramètre égal à celui qui a pu être mesuré (5,25 Å) et les rapports orthorhombiques attribués par Ježek à l'allcharite. Tous les essais effectués (environ 40) avec les diverses combinaisons possibles des rapports et de leurs multiples simples ont échoué.

En définitive il est impossible d'assimiler la raguinite à l'allcharite et la raguinite constitue bien une nouvelle espèce minérale.

### CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS TYPES.

Les échantillons types, ayant servi à la présente étude, sont déposés dans la collection de minéralogie de l'École nationale supérieure des Mines de Paris. Nous possédons actuellement un assez grand nombre d'échantillons contenant de la raguinite et, en particulier, un volume important de « concentré » riche en lorandite, réalgar et cristaux de raguinite plus ou moins profondément remplacés par de la pyrite.

### REMERCIEMENTS.

Nous exprimons nos bien vifs remerciements à tous ceux qui nous ont fourni des renseignements sur l'allcharite et nous ont aidé dans notre tentative d'en retrouver au moins un échantillon (tableau IV) et en particulier au Dr F. Čech, de l'Université Charles (Prague). Nous remercions également ceux qui nous ont apporté leur concours de diverses manières au cours de cette longue étude : J. Protas, de la Faculté des sciences de Nancy ; Simone Doucet, R. Caye, R. Giraud, C. Laforêt, A. Parfenoff, F. Pillard et H. J. Schubnel du B. R. G. M. (Orléans).

*Manuscrit reçu le 19 juin 1968.*

## BIBLIOGRAPHIE

- AMSTUTZ, G. C., RAMDOHR, R. et DELASCASES, F. (1957). — *Bol. Soc. geol. Peru.*, 32, 25.
- ARSENJEVIC, M. et PAVLOVIC, V. (1956). — *Bull. Inst. Geol. Rep. Macédonienne, Skopje*, fasc. 5.
- BERRY, L. G. et THOMPSON, R. M. (1962). — X-ray powder data for ore minerals : the Peacock Atlas. *Geol. Soc. Amer., Mem.* 85.
- BURRI, G., GRAESER, S., MARUNO, F. et NOWACKI, W. (1965). — *Chimia, Suisse*, 19, 499.
- CAYE, R., PICOT, P., PIERROT, R. et PERMINGEAT, F. (1967). — *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 90, 185.
- CRITENDEN, M. D., CUTTITA, F., ROSE, H. J. et FLEISCHER, M. (1962). — *Amer. Mineralogist.*, 49, 1461.
- Dana's system of mineralogy* (1944), par C. PALACHE, H. BERMAN et C. FRONDEL, t. I.
- DUCHESNE, J.-C. (1963-64). — *Ann. Soc. Geol. Belgique*, 87, 7, 225.
- FLEISCHER, M. (1966). — *Amer. Mineralogist.*, 51, 8, 1247.
- FOULLON, V. H. (1892). — *Geol. Reichsanst., Wien*, 171.
- GUILLEMEN, C., PERMINGEAT, F. et PIERROT, F. (1949 à 1967). — *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 72 à 90.
- HARANCZYK, C. (1958). — *Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. Chim. Geol.*, 6, n° 3, 201.
- HEY, M. H. (1962 et 1963). — *Chemical index of minerals et Appendix*. British Museum, Londres.
- IVANOV, T. (1963). — Zonarnoe raspredelenie elementov i mineralov v alšare. *Symposium problems of postmagm. ore deposits*. Prague vol. III.
- JEZEK, B. (1912). — *Z. Kristallogr. Miner., Dtsch.*, 51, 275.
- NOWACKI, W. (1965). — *Eclogae geol. Helv.*, 58, 403.
- NOWACKI, W. et BAHEZRE, C. (1963). — *Schweiz. miner. petrog. Mitt.*, 43, 407.
- STEVANOVIC, S. (1904). — *Z. Kristallogr. Miner., Dtsch.*, 39, 14.
- STRUNZ, H. et TENNYSON, Ch. (1966). — *Mineralogische Tabellen*. 4<sup>e</sup> ed., Leipzig.