

La pierrotite $Tl_2(Sb, As)_{10}S_{17}$ une nouvelle espèce minérale

PAR CLAUDE GUILLEMIN, ZDENEK JOHAN, CLAUDE LAFORÊT ET PAUL PICOT,
Direction du Service géologique national, B. R. G. M., Orléans.

Résumé. — La pierrotite est orthorhombique $Pbn2_1$ ou $Pbnm$. $a = 8,77$, $b = 38,8$, $c = 8,03$ Å. $d_{mes.} = 4,97$, $d_x = 4,97$; raies intenses du diagramme de poudre 3,63 (8), 3,59 (10), 3,49 (9), 2,84 (8), 2,69 (9), 2,35 (8). En lumière réfléchie, la pierrotite est blanche comme la stibine; entre nicols croisés, anisotropie moyenne et réflexions internes rouges; transparente en lame mince, biaxe négative avec $2V \simeq 33^\circ$. Pouvoir réflecteur moyen % : 36,3 (4 600 Å), 34,5 (5 250 Å), 32,8 (6 300 Å). Deux analyses à la microsonde électronique ont donné : Tl = 19,9-19,9; Sb = 44,9-43,3; As = 8,8-8,9; S = 26,4-26,9; total : 100,0-99,0. Une analyse chimique sur 80 mg confirme ces valeurs; on en déduit la formule : $Tl_2(Sb, As)_{10}S_{17}$.

La pierrotite a été découverte dans des filonnets de quartz à Jas-Roux (Hautes-Alpes), France, avec stibine, réalgar, pyrite et un minéral thallifère amorphe de composition Tl(As, Sb) $_{10}S_{16}$. Le nom est donné en hommage à Roland Pierrot.

Abstract. — Pierrotite, $Tl_2(Sb, As)_{10}S_{17}$ is orthorhombic $Pbn2_1$, or $Pbnm$: $a = 8.77$; $b = 38.8$; $c = 8.03$ Å; $G_{meas.} = 4.97$, $G_{calc.} = 4.97$. The strongest lines in the X-ray powder pattern are : 3.63 (8), 3.59 (10), 3.49 (9), 2.84 (8), 2.69 (9), 2.35 (8) Å. In reflected light it is as white as stibnite, with red internal reflections. The anisotropy is medium. The reflectivity percentages obtained at the three standard wavelengths are : 36.3 % (4 600), 34.5 % (5 250), 32.8 % (6,300 Å). Transparent in thin section, biaxial (—) with $2V \simeq 33^\circ$. Two microprobe analyses : Tl = 19.9-19.9; Sb = 44.9-43.3; As = 8.8-8.9; S = 26.4-26.9; sum = 100.0-99.0 wt %. Chemical analysis (on 80 mg) is in good agreement with these results. The chemical formula can therefore be expressed as : $Tl_2(Sb, As)_{10}S_{17}$.

Pierrotite was found in quartz veins from Jas-Roux (Hautes-Alpes), France, associated with stibnite, realgar, pyrite and an other amorphous thallium mineral, composition of which is Tl(As, Sb) $_{10}S_{16}$. It was named in honor of R. Pierrot.

HISTORIQUE ET ÉTYMOLOGIE.

La pierrotite a été découverte par l'un de nous (C. L.) dans des échantillons récoltés à Jas-Roux (Hautes-Alpes), lors d'une visite d'indices effectuée par J. Meloux, R. Pierrot et P. A. Poulain, dans le cadre de l'inventaire minéralogique de la France.

Le nom de pierrotite (prononcer PĪ-Ē-ROTITE, cf. Hey, 1962) est proposé en l'honneur de Roland Pierrot, chef du Service de minéralogie à la Direction du Service géologique national; B. R. G. M.

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 15 voix contre 0 (vote du 15-12-69, n° 36, liste 1969).

CARACTÈRES MACROSCOPIQUES ET PHYSIQUES.

La pierrotite forme des agrégats polycristallins centimétriques, de couleur gris-noir et possédant un éclat métallique vif; l'aspect macroscopique

est intermédiaire entre celui de la stibine et celui du cuivre gris. Parfois, on peut observer, dans les cavités de la gangue et généralement associés au réalgar, des cristaux écaillés et imparfaits de pierrotite atteignant un quart de millimètre. Le minéral est cassant ; sa poussière brun rouge brique. La dureté est voisine de 3 1/2, la microdureté Vickers (pour une charge de 50 g) est de 161 kg/mm².

La densité a été obtenue à partir de 80 mg de pierrotite triée mais contenant cependant un peu de stibine et de réalgar. Après déduction de cette stibine et de ce réalgar dans les proportions données par l'analyse (tableau III), la densité mesurée et corrigée est $d_{mes.} = 4,97 \pm 0,05$ (moyenne de quatre mesures).

CARACTÈRES OPTIQUES.

En section polie, la pierrotite se présente en plages polycristallines à développement équigranulaire et souvent associées à la stibine ; celle-ci forme parfois, au voisinage du contact, des structures myrmékites avec du réalgar (fig. 1).

La pierrotite possède un bon poli, une couleur blanche et un pouvoir réflecteur intermédiaire entre les pouvoirs réflecteurs minimal et maxi-

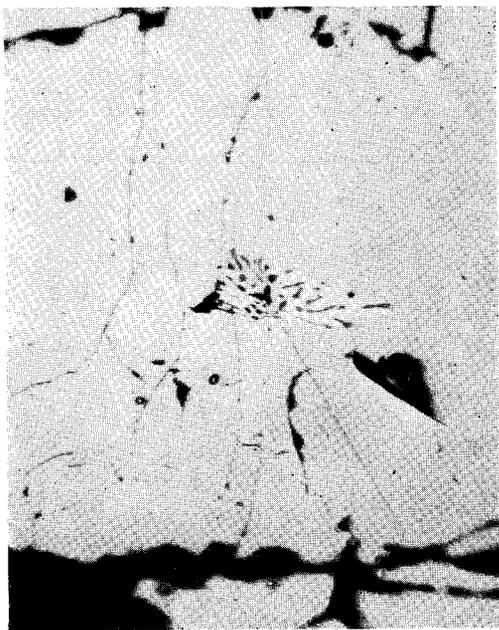


FIG. 1. — Association pierrotite (gris clair, massive) stibine (blanche) et réalgar (gris plus foncé). Stibine et réalgar en structure myrmékite. Section polie, lumière naturelle, $\times 220$, immersion.

mal de la stibine. Entre nicols croisés, l'anisotropie est nette dans des teintes gris brunâtre à gris verdâtre peu caractéristiques ; les réflexions internes rouges sont très fréquentes et on ne décèle ni macles, ni clivages. Les caractères optiques de la pierrotite, dans leur ensemble, sont assez analogues à ceux de la livingstonite $HgSb_4S_8$.

Le pouvoir réflecteur a été mesuré pour des longueurs d'onde comprises entre 4 200 et 6 400 Å ; les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I et exprimés sous forme de courbes dans la figure 2. Les mesures ont été effectuées sur cinq plages d'orientation différente. Il n'a pas été observé de pouvoir réflecteur commun, ce qui permet l'hypothèse d'une biaxie. Ce caractère a pu être confirmé en lame mince, la pierrotite étant transparente et de couleur rouge foncé ; des mesures effectuées à la platine universelle ont montré un angle $2V \neq -33^\circ$. Les indices de réfraction, calculés à partir des valeurs des pouvoirs réflecteurs, sont compris entre 3,2 et 3,5.

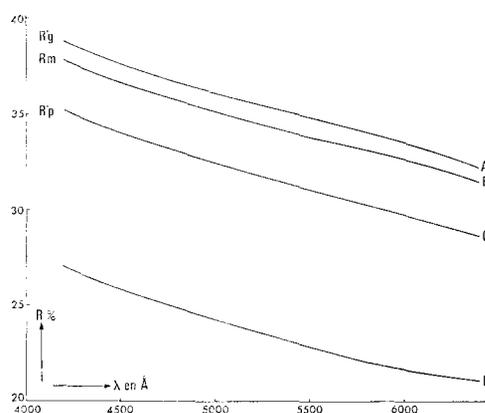


FIG. 2. — Courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs. A, B, C : pierrotite ; D : minéral amorphe.

CARACTÈRES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les diagrammes de cristal tournant et les clichés de Weissenberg effectués sur des fragments imparfaits de cristaux de pierrotite mettent en évidence une symétrie orthorhombique.

Les paramètres obtenus puis précisés à partir des diagrammes de poudre sont les suivants :

$$a = 8,77 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 38,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

$$c = 8,03 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$a : b : c = 0,226 : 1 : 0,207$, $V = 2732 \text{ \AA}^3 \pm 15$ par contre, les extinctions suivantes ont été observées :
 $Z = 4$

la densité calculée est $d_x = 4,97 \pm 0,05$.

Le réseau est du type P car on n'observe pas d'extinctions systématiques des réflexions hkl ;

$h0l : h + l = 2n$ $h00 : h = 2n$
 $0kl : k = 2n$ $0k0 : k = 2n$
 $hko : \text{aucune extinction}$ $00l : l = 2n$

TABLEAU I.

Pouvoirs réflecteurs de la pierrotite et du minéral thallifère de Jas-Roux.

PIERROTITE : $Tl_2(Sb, As)_{10}S_{17}$												
λ (Å)	4 200	4 400	4 600	4 800	5 000	5 200	5 400	5 600	5 800	6 000	6 200	6 400
R'_g	38,7	38,0	37,2	36,6	36,5	35,5	35,0	34,5	34,0	33,4	32,8	32,1
R_m	37,8	37,0	36,3	35,6	35,1	34,5	34,0	33,6	33,1	32,6	32,0	31,4
R'_p	35,2	34,4	33,7	33,1	32,5	31,8	31,3	30,7	30,2	29,7	29,1	28,5
MINÉRAL THALLIFÈRE DE JAS-ROUX												
R_m	27,0	26,3	25,5	24,8	24,2	23,6	23,1	22,6	22,1	21,7	21,3	21,1

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de la pierrotite de Jas-Roux.

Radiation $CuK\alpha$, filtre Ni, chambre de 240 mm de circonférence.

Intensités relatives de 1 à 10 (\sim diffuse).

$d(hkl)$ calculés à partir des valeurs suivantes des paramètres : $a = 8,77$, $b = 38,8$, $c = 8,03$.

$d_{mes.}$	I	$d_{calc.}$	hkl	$d_{mes.}$	I	$d_{calc.}$	hkl
6,5	1	6,51	1 4 0	2,52	6	2,529	2 8 2
5,9	3	5,86	1 1 1	2,47	6	2,469	2 13 0
		5,81	1 5 0	2,347	8	2,347	3 2 2
4,7	4	4,71	1 5 1	2,314	4	3,312	1 13 2
4,3	3 \sim	4,36	2 1 0	2,259	2	2,261	3 5 2
4,0	5	4,01	0 0 2	2,225	6	2,224	2 4 3
3,8	2	3,80	2 5 0	2,068	2	—	—
3,7	3	3,68	2 3 1	2,025	2	—	—
3,63	8	3,629	2 6 0	1,972	1	—	—
3,59	10	3,590	1 2 2	1,943	1	—	—
3,49	9	3,495	0 10 1	1,920	3 \sim	—	—
3,41	1	3,412	0 6 2	1,872	4	—	—
3,31	1	3,308	2 6 1	1,829	2	—	—
3,17	1	3,180	1 6 2	1,803	2	—	—
3,09	4	3,095	0 8 2	1,765	3 \sim	—	—
3,03	5	3,034	1 12 0	1,745	3 \sim	—	—
		3,032	1 11 1	1,703	3	—	—
2,84	8	2,839	1 12 1	1,681	1	—	—
2,78	4	2,791	0 10 2	1,647	1	—	—
		2,787	1 9 2	1,624	4	—	—
		2,774	0 14 0	1,580	2	—	—
2,70	9	2,693	2 6 2	1,559	1	—	—
2,61	4	2,613	2 7 2				

Les groupes spatiaux possibles sont, dès lors : $C_{2v}^9 - Pbnz_1$ ou $D_{2h}^{18} - Pbnm$. Le diagramme de poudre indiqué est donné dans le tableau II.

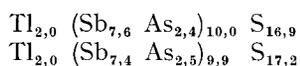
CARACTÈRES CHIMIQUES.

L'analyse qualitative, effectuée à la microsonde électronique a permis de mettre en évidence la présence de Tl, Sb, As et S à l'exclusion de tout autre élément de nombre atomique supérieur à 5 (bore).

Analyses à la microsonde électronique.

Deux analyses quantitatives ont été effectuées, l'une sur une plage polycristalline, l'autre sur un fragment de cristal (colonnes 1 et 2, tableau III) ; la lorandite $TlAsS_2$ et la stibine Sb_2S_3 ont été utilisées comme étalons de dosage pour Tl, Sb, As et S.

Les résultats sont très homogènes et conduisent aux formules suivantes :



Analyses microchimiques.

A partir de 80 mg de pierrotite triée sous loupe binoculaire et utilisée pour effectuer les mesures de densité, une analyse microchimique a été réalisée par la méthode suivante :

1. Dosage du soufre par combustion et mesure conductimétrique ;
2. Dosage de As, Sb et Tl par polarographie ;
3. Contrôle : de Tl par spectrométrie de flamme, de Sb par colorimétrie, de As par distillation et précipitation du sulfure.

Comme il a déjà été signalé précédemment, la substance analysée contenait un peu de stibine et de réalgar qu'il a été impossible de séparer complètement. En utilisant les rapports entre Tl, Sb et As fournis par les analyses à la microsonde pour la pierrotite pure, on a pu soustraire les quantités de stibine et de réalgar présentes dans le produit analysé (colonnes 5 à 8, tableau III).

La composition de la pierrotite déduite de ces calculs correspond parfaitement aux résultats obtenus avec la microsonde électronique. Elle s'exprime par la formule $Tl_2(Sb_{7,6}As_{2,4})_{10,0}S_{17,1}$.

La formule idéale de la pierrotite peut donc s'écrire : $Tl_2(Sb, As)_{10}S_{17}$.

CONDITIONS DE GISEMENT.

L'indice de Jas-Roux est situé à 10 km à l'Est de la Chapelle-en-Valgaudemar (commune de La Chapelle-en-Valgaudemar) et à 2 km au SW du pic de Bonvoisin (3 480 m), Orcières n° 3 au 1/20 000^e, X = 915,10, Y = 286,80, Z = 2 170. La minéralisation se présente dans des filonnets de quartz sillonnant des dolomies rousses bréchiques et des grès très écrasés ; les dolomies appartiennent au Trias et enserrent une mince bande de calcaire orientée ESE. Les échantillons ont été prélevés sur un affleurement et dans des éboulis ; la pierrotite est intimement associée à de la stibine, du réalgar, un peu de pyrite ainsi qu'à un autre minéral de thallium dont il sera question ci-après.

Rapports avec les autres espèces minérales

La pierrotite se distingue facilement et sans ambiguïté de tous les minéraux de thallium jusqu'à présent décrits (cf. Laurent *et al.* (1969) par sa composition chimique et son diagramme de poudre.

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 certain nombre d'échantillons contenant ce minéral et, parmi ceux-ci, seuls deux spécimens présentent de la pierrotite visible macroscopiquement.

MINÉRAUX ASSOCIÉS.

Un minéral de thallium amorphe.

Avec les minéraux déjà mentionnés, stibine, réalgar et pyrite, on trouve en abondance, dans certains échantillons, un produit isotrope qui, le plus souvent renferme des cristaux bien formés de stibine (fig. 3). En lumière réfléchie, il est plus sombre que la pierrotite avec une légère teinte bleuâtre. Il se distingue également par l'abondance des réflexions internes rouges. Le pouvoir réflecteur (tableau I) apparaît nettement plus faible que celui de la pierrotite, mais avec une forme de courbe tout à fait similaire (fig. 2). La dureté Vickers est de 115 kg/mm² (pour une charge de 50 g).



FIG. 3. — Inclusions aciculaires de stibine dans le minéral amorphe de formule $\text{Tl}(\text{As}, \text{Sb})_{10}\text{S}_{16}$. Section polie, lumière polarisée, $220\times$, immersion.

Une analyse quantitative réalisée à la microsonde électronique a donné les valeurs suivantes : $\text{Tl} = 12,8$; $\text{Sb} = 25,4$; $\text{As} = 29,7$; $\text{S} = 31,5$; total = 99,4 %, ce qui conduit à la formule brute $\text{Tl}(\text{As}, \text{Sb})_{10}\text{S}_{16}$.

On note, par rapport à la pierrotite, une teneur plus faible en Tl et la prédominance de As sur Sb.

Un examen aux rayons X a révélé le caractère amorphe de cette substance.

Il n'est pas souhaitable de proposer un nouveau nom pour ce « minéraloïde » étant donné son caractère amorphe et, par suite, les variations possibles de sa composition chimique. Cependant, il nous a semblé nécessaire de le signaler pour compléter les associations minérales actuellement connues de l'indice de Jas-Roux et attirer l'attention sur son existence.

REMERCIEMENTS.

Nous remercions tout particulièrement MM. J. Mcloux et P. A. Poulain (Division SE) de nous avoir fait bénéficier de leurs connaissances des Hautes-Alpes en général et de l'indice de Jas-Roux en particulier.

TABLEAU III.

Analyse de la pierrotite de Jas-Roux.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tl.....	19,9	19,9	12,4	61	61	—	61	19,9	19,62
Sb.....	44,9	43,3	51,1	419	229	190	229	44,5	43,84
As.....	8,8	8,9	9,0	120	76	44	76	9,1	10,43
S.....	26,4	26,9	27,2	850	519	329	521	26,5	26,11
Totaux...	100,0	99,0	99,7					100,0	100,00
Tl.....	2	2					2		2
Sb.....	7,6	7,4					7,51		7,50
As.....	2,4	2,5					2,49		2,50
S.....	16,9	17,2					17,08		17

1 et 2. — Analyses à la microsonde électronique par R. Giraud (B. R. G. M.) sur une plage polycristalline et sur un fragment de « monocristal » ; au-dessous, calcul de la formule chimique sur la base de deux atomes de Tl.

2. — Analyses microchimique de 80 mg de pierrotite contenant un peu de stibine et de réalgar, par J. Fritsche (B. R. G. M.).

4. — Nombre de millièmes-g déduit de l'analyse de la colonne 3.

5. — Millièmes nécessaires pour exprimer tout le thallium sous forme de la molécule théorique $\text{Tl}_2\text{Sb}_{7,5}\text{As}_{2,5}\text{S}_{17}$.

6. — Millièmes nécessaires pour former de la stibine Sb_2S_3 et du réalgar AsS avec l'excès de Sb et As sur la molécule théorique de la colonne 5.

7. — Millièmes-g restant après déduction de la stibine et du réalgar ; au-dessous, rapports atomiques correspondants.

8. — Calcul à 100 de l'analyse de la colonne 3 après élimination des impuretés (stibine et réalgar).

9. — Composition théorique pour $\text{Tl}_2\text{Sb}_{7,5}\text{As}_{2,5}\text{S}_{17}$.

Nous exprimons également nos bien vifs remerciements à M. F. Permingeat ainsi qu'à ceux qui nous ont apporté leurs concours de diverses manières, en particulier MM. Caye, J. Fritsche, R. Giraud et F. Pillard du B. R. G. M.

Manuscrit reçu le 27 juin 1969.

BIBLIOGRAPHIE

- DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY (1958). — 7^e ed. New York, Wiley.
- FLEISCHER, M. (1966). — *Amer. Mineralogist*, 51, 1247.
- GUILLEMIN, C., PERMINGEAT, F. et PIERROT, R. (1949 à 1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 72 à 91.
- HEY, M. H. (1962 et 1963). — Chemical index of minerals et Appendix British Museum, Londres.
- LACROIX, A. (1962). — *Minéralogie de la France*, t. II, 686. Paris, Blanchard.
- LAURENT, Y., PICOT, P., PIERROT, R., PERMINGEAT, F. et IVANOV, T. (1969). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 92, 38.
- MELoux, J. et POULAIN, P. A. (1968). — Rapport sur les indices du Valgaudemar. B. R. G. M. Division Sud-Est. Rapport interne.
- STRUNZ, H. (1966). — *Mineralogische Tabellen*, Leipzig, Springer.
-