

La lévyclauidite, $Pb_8Sn_7Cu_3(Bi,Sb)_3S_{28}$, une nouvelle espèce à structure incommensurable, de la série de la cylindrite

YVES MOËLO*, EMIL MAKOVICKY **, SVEN KARUP-MØLLER ***,
BERNARD CERVELLE **** et COLETTE MAUREL*

* C.R.S.C.M. (G.R. C.N.R.S.-B.R.G.M.), 1A, rue de la Férellerie,
45071 Orléans Cedex 2, France

** Institute of Mineralogy, University of Copenhagen, Øster Voldgade 10,
DK-1350 København K, Danemark

*** Institute of Mineral Industry, Danish Technical University, DK-2800 Lyngby, Danemark

**** Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S.,
Universités P. et M. Curie et Paris VII, Tour 16, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Résumé : La lévyclauidite, de formule simplifiée $Pb_8Sn_7Cu_3(Bi,Sb)_3S_{28}$, a été découverte dans un échantillon de sondage du gisement à Pb-Zn de Saint-Philippe, du district de Kirki (Thrace, Grèce). Ce minéral est associé à la pyrite, la sphalérite et la kirkiite, avec également galène, tennantite et kestérite. Sa synthèse a pu être effectuée par voie sèche à 600°C, avec une possibilité de substitution complète entre Bi et Sb. Elle se présente en cristaux aplatis, également en fibres (par synthèse). La lévyclauidite est opaque, avec un éclat métallique et un trait noir, et une dureté VHN₂₅ entre 80 et 87 (moyenne 83). On note un clivage parfait selon l'aplatissement des cristaux, soit (100). En lumière réfléchie polarisée, ses caractéristiques sont identiques à celles de la cylindrite. Les réflectances maximales et minimales mesurées dans l'air sont ($\lambda - R_M/R_m$) : 470 nm - 35,8/34,2 % ; 546 - 34,0/32,5 ; 589 - 33,1/31,6 ; 650 - 32,1/30,5. La moyenne de 22 analyses à la microsonde électronique donne (% avec écart-type) : Pb 40,24 (0,32) ; Sn 18,88 (0,27) ; Cu 4,38 (0,17) ; Bi 12,16 (0,33) ; Sb 1,95 (0,17) ; S 21,40 (0,21) ; total = 99,01 (0,60). Sur la base de S = 28 at., on obtient la formule : $Pb_{8,14}Sn_{6,64}Cu_{2,89}(Bi_{2,44}Sb_{0,67})_{3,11}S_{28}$.

Les études aux rayons X sur les échantillons naturel et synthétique montrent que la lévyclauidite est isomorphe de la cylindrite. Son réseau cristallin, de type incommensurable, se compose de deux sous-maillles monocliniques, l'une pseudo-quadratique (notée Q, avec a 11,84(1), b 5,825(10), c 5,831(10) Å, β 92,6(2)°, l'autre pseudo-hexagonale (notée H, avec a 11,84(1), b 3,67(1), c 6,31(1) Å, β = 92,6(2)°). La densité calculée est de 6,04. Les sept raies principales du diagramme de poudre sont : 4,06 Å ($I_{est.} = 3$) (hkl Q = 011) ; 3,93 (10) (Q 300,11 $\bar{1}$; H 300) ; 3,17 (2) (H 002,011) ; 2,95 (2) (Q et H 400) ; 2,92 (10) (Q 020) ; 2,82 (3) (Q 120 ou 10 $\bar{2}$,311 ; H 21 $\bar{1}$) ; 2,068 (3) (Q 420).

Parmi les autres sulfures associés, la kirkiite montre une teneur particulièrement élevée en antimoine, avec parfois un rapport Sb/Bi_{at.} supérieur à 1. Elle est également enrichie en arsenic, jusqu'à une composition proche de Pb₁₀BiSbAs₄S₁₉, ce qui confirme le remplacement de Bi par As dans la kirkiite synthétisée par Walia et Chang (1973). Tout comme la formation de la kirkiite, celle de la lévyclauidite confirme le télescopage géochimique de la minéralisation de Saint-Philippe, dans des conditions de fugacité élevée en soufre. Ce minéral est dédié au Dr Claude Lévy (France), pour sa contribution à la minéralogie des sulfures complexes.

Levyclauidite, $Pb_8Sn_7Cu_3(Bi,Sb)_3S_{28}$, a new mineral species with non-commensurate structure, of the cylindrite series.

Abstract : Levyclauidite, with simplified formula $Pb_8Sn_7Cu_3(Bi,Sb)_3S_{28}$, has been discovered in a sample from a drill hole in the Aghios Philippos Pb-Zn deposit (Kirki district, Greece). Associated sulphides are pyrite, sphalerite and kirkiite, with subordinated galena, tennantite and kesterite. Dry synthesis of levyclauidite at

600°C has shown that substitution between Bi and Sb is complete. Crystals of levyclaudite are platy, but some synthetic grains are fibrous. The mineral is opaque, with a metallic lustre and a black streak. VHN_{25} is 80-87 (mean 83); perfect {100} cleavage parallel to the plates. In reflected plane polarized light, its properties are quite similar to those of cylindrite. Maximum and minimum reflectances in air are ($\lambda - R_M/R_m$): 470 nm - 35.8/34.2%; 546 - 34.0/32.5; 589 - 33.1/31.6; 650 - 32.1/30.5. The average of 22 electron-microprobe analyses gave Pb 40.24 (0.32); Sn 18.88 (0.27); Cu 4.38 (0.17); Bi 12.16 (0.33); Sb 1.95 (0.17); S 21.40 (0.21); sum = 99.01 (0.60)%. On the basis of 28 S atoms, the empirical formula is $Pb_{8.14}Sn_{6.64}Cu_{2.89}(Bi_{2.44}Sb_{0.67})_{3.11}S_{28}$.

X-ray studies of natural and synthetic samples show isomorphism between levyclaudite and cylindrite. Levyclaudite has a non-commensurate lattice, with two monoclinic sublattices, the first pseudo-tetragonal (Q type, with a 11.84(1), b 5.825(10), c 5.831(10) Å, β 92.6(2)°), the second pseudo-hexagonal (H type, with a 11.84(1), b 3.67(1), c 6.31(1) Å, β = 92.6(2)°). Calculated density is 6.04. The seven strongest lines in the X-ray powder pattern are [d in Å (estimated intensity) (hkl_Q and hkl_H)]: 4.06 (3) (Q 011); 3.93 (10) (Q 300, $11\bar{1}$; H 300); 3.17 (2) (H 002, 011); 2.95 (2) (Q and H 400); 2.92 (10) (Q 020); 2.82 (3) (Q 120 or $10\bar{2}$, 311; H 211); 2.068 (3) (Q 420).

Among other associated sulphides, kirkiite has a very high Sb content, and in some grains the Sb/Bi atomic ratio is > 1 ; other grains are As-enriched up to a composition close to $Pb_{10}BiSbAs_4S_{19}$, which is in accord with the (Bi,As) solid solution synthesized by Walia and Chang (1973). Like the formation of kirkiite, that of levyclaudite confirms the geochemical telescoping, and high sulfur-fugacity conditions of the Saint-Philippe deposit. This mineral is named in honour of Dr. Claude Lévy (France) in recognition of his contribution to the mineralogy of complex sulphides.

Key-words : levyclaudite - new mineral, sulfosalt, lead, tin, cylindrite, non-commensurate structure, Greece.

Introduction

Dans le district de Kirki (Thrace occidentale - Bitzios, 1973), la minéralisation sulfurée plombo-zincifère de Saint-Philippe (ou Aghios Philippos) montre la présence, aux côtés principalement de sphalérite, galène et pyrite, de divers sulfosels, dont la kirkiite, $Pb_{10}Bi_3As_3S_{19}$, définie dans ce gisement (Moëlo *et al.*, 1985).

Les particularités géochimiques de cette minéralisation ont conduit à réexaminer le minéral décrit comme "franckéite" par Bitzios (1973), et conservé par P. Picot (B.R.G.M., Orléans) dans sa collection de références. Ce réexamen a montré qu'il s'agissait en fait d'une nouvelle espèce minérale, se rattachant à la série de la cylindrite et de formule voisine $Pb_8Sn_7Cu_3(Bi,Sb)_3S_{28}$. Cette nouvelle espèce a été dénommée levyclaudite, en l'honneur du Dr Claude Lévy (Université de Paris VI), spécialiste de la minéralogie des sulfures complexes, et ancien président de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie. Elle a été homologuée en septembre 1989 par la "Commission on New Minerals and Mineral Names" de l'I.M.A. (décision n° 89-034 - espèce : 16 pour, 2 non, 1 abst. ; nom d'espèce : 14 pour, 3 non, 2 abst.).

Pour la caractérisation cristallographique de cette espèce, on a été amené à en effectuer la synthèse dans le système $PbS-SnS_2-Cu_2S-Bi_2S_3$

- Sb_2S_3 . Enfin, l'étude des espèces associées a permis de préciser le partage de Bi, Sb et As entre les différents sulfosels présents, et de mettre en évidence une variété de kirkiite riche en antimoine.

1 - Description et caractérisation physico-chimique de la levyclaudite

1.1 - Mode d'occurrence

L'échantillon étudié correspond à un fragment de carotte de sondage. Il est constitué principalement de quartz sous la forme d'un dépôt très poreux, parsemé de cristaux de pyrite. Les microcavités résiduelles sont partiellement colmatées de sphalérite et kirkiite, et plus rarement de kestérite, galène et cuivre gris. Pyrite et autres sulfures dessinent des lits irréguliers d'épaisseur sub-millimétrique.

La levyclaudite forme un lit relativement bien individualisé, constitué d'un agglomérat de lamelles sub-parallèles au litage, localement disjointes, et alors fréquemment incurvées (Fig. 1). Ces lamelles ont une longueur de 100 à 300 μm , pour une épaisseur dix fois moindre; elles ne montrent jamais l'enroulement typique de la cylindrite.

La succession minéralogique indique un dépôt initial de quartz et pyrite, suivi par un

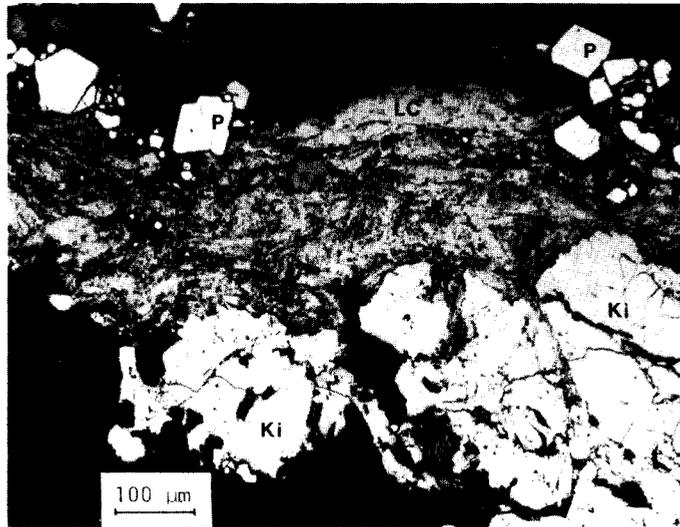


Fig. 1. Veinule de lévyclauidite (LC, gris) composée de lamelles organisées selon une texture fluidale. Sulfures associés : pyrite automorphe (P), kirkiïte en grandes plages xénomorphes (Ki), ainsi qu'une plage de kestérite (K) englobée par la lévyclauidite. Gris sombre à noir : quartz. Section polie, lumière polarisée non analysée.

Veinlet of levyclaudite lamellae (LC, grey) with flow texture. Associated sulphides are euhedral pyrite (P), large xenomorphic kirkiïte crystals (Ki), and one area of kesterite (K) included in levyclaudite. Dark grey to black : quartz. Polished section, uncrossed nicols.

deuxième stade correspondant au dépôt de sphalérite, kestérite, lévyclauidite et kirkiïte. Après un faible rejeu tectonique apparaissent le cuivre gris et la galène, qui remplissent des fissures recoupant les sulfures du deuxième stade. La galène est plutôt subordonnée à la lévyclauidite et à la kirkiïte, le cuivre gris à la kestérite.

1.2 - Propriétés physiques

La dureté Mohs est de 2½-3, voisine de celle de la galène. La dureté VHN (en kg/mm²), mesurée à l'aide d'un microdurimètre Leitz, à raison de 4 mesures par charge, donne : (1) 10 g : 66 (de 60 à 72) ; (2) 15 g : 72 (de 70 à 75) ; (3) 25 g : 83 (de 80 à 87). Pour une charge de 50 g et au-delà, les indentations sont fracturées, ce qui est en relation directe avec l'existence d'un clivage net parallèlement aux feuillets, c'est-à-dire suivant (100).

Macroscopiquement (échantillons synthétiques - cf. § 4), la lévyclauidite montre les caractéristiques optiques communes à tous les sulfosels riches en plomb, et où Bi et Sb prédominent

sur As : elle est opaque gris-métallique, avec un trait noir. En section polie, la lévyclauidite est indifférenciable de la franckéite ou de la cylindrite : elle est incolore en lumière naturelle, avec une variation sensible du pouvoir réflecteur, maximal lorsque l'aplatissement des cristaux est parallèle à la direction de polarisation. Entre polariseurs croisés, la polarisation est assez forte, avec une teinte jaune orangé peu prononcée (comme pour le graphite).

Le Tableau 1 donne les mesures de la réflectance effectuées dans le visible, dans l'air et sous huile. La Fig. 2 représente les courbes de réflectance ainsi obtenues. La parenté avec les caractéristiques de la cylindrite (Criddle et Stanley, 1986) est manifeste. La biréflexance dans l'air est de 0,15-0,16. Les caractéristiques chromatiques calculées suivant les normes de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), pour l'illuminant C dans l'air, sont :

- longueur d'onde dominante : $\lambda_D = 478-479$ nm ;
- coordonnées chromatiques : $x = 0,302-0,301$; $y = 0,308$;
- luminance : $Y = 33,8-32,3$ % ;
- pureté d'excitation : $Pe = 2,8-3,0$ %.

Tableau 1. Réflectances maximales (M %) et minimales (m %) de la lévyclaude mesurées dans l'air et dans l'huile.
Maximum (M) and minimum (m) reflectances (%) of levyclaudite in air and oil.

λ	R air		Rhuile		λ	R air		Rhuile		λ	R air		Rhuile	
	M	m	M	m		M	m	M	m		M	m	M	m
400	38,0	36,4	22,1	21,0	560	33,7	32,2	19,4	18,1	470	35,8	34,2	20,6	19,5
420	37,3	35,7	21,6	20,5	580	33,3	31,8	19,2	17,9					
440	36,7	35,0	21,1	20,1	600	33,0	31,4	19,1	17,6	546	34,0	32,5	19,5	18,2
460	36,1	34,5	20,7	19,8	620	32,7	31,0	19,0	17,4					
480	35,5	34,0	20,4	19,3	640	32,3	30,6	18,9	17,2	589	33,1	31,6	19,2	17,8
500	35,0	33,5	20,1	18,9	660	32,0	30,3	18,7	17,1					
520	34,5	33,0	19,8	18,6	680	31,8	29,9	18,6	16,9	650	32,1	30,5	18,8	17,2
540	34,1	32,6	19,6	18,3	700	31,6	29,6	18,5	16,7					

Maximum avec la direction de la polarization parallèle à l'allongement des lamelles. Etalon SiC, calibré COM/SIKA n° 50 ; huile Cargille type A ($n_D = 1,515$ pour λ_j , à 25 °C) ; microréfectomètre MPV/Leitz.

Maximum with the polarization plane parallel to the plane of the lamellae. SiC standard, calibrated COM/SIKA n° 50 ; Cargille oil of A type ($n_D = 1.515$ for λ_j , at 25 °C) ; MPV/Leitz microreflectometer.

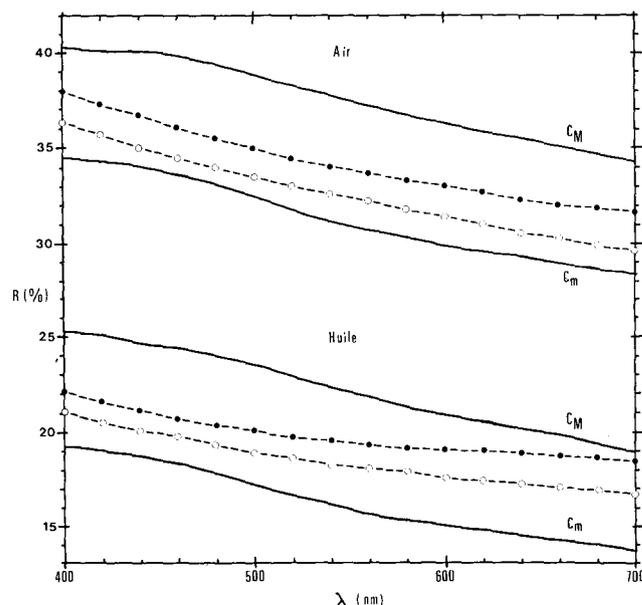


Fig. 2. Courbes de réflectances maximale (cercles pleins) et minimale (cercles vides) de la lévyclaude dans l'air et dans l'huile. C_M et C_m : courbes correspondantes pour la cylindrite (Criddle et Stanley, 1986).

Maximum (solid dots) and minimum (open circles) reflectance spectra of levyclaudite in air and oil. C_M and C_m : corresponding curves for cylindrite (Criddle and Stanley, 1986).

1.3 - Analyses à la microsonde électronique

L'analyse quantitative à la microsonde électronique, sur la base d'un programme de 14 éléments, a révélé la présence de Pb, Bi, Sn et S comme constituants majeurs, de Cu et Sb comme éléments mineurs. Plus d'une vingtaine

d'analyses ont été effectuées dans cinq zones distinctes (Tableau 2).

La lévyclaude apparaît très homogène ; parmi les éléments majeurs, l'écart-type le plus élevé, relatif au bismuth, traduit une légère variation due au remplacement de Bi par Sb, dont l'écart-type est, en relatif, plus de deux

Tableau 2. Analyses de la lévyclauidite à la microsonde électronique.

Electron microprobe analyses of levyclaudite.

	Zone (nombre d'analyses)					Moyenne 22 anal. (écart-type)	Formule structurale
	1a(4)	1b(3)	1c(5)	2b(5)	2c(5)		
Pb	40,45	40,50	40,20	40,25	40,00	40,24 (0,32)	8,14 (0,06)
Sn	18,90	18,60	18,80	19,15	18,90	18,88 (0,27)	6,64 (0,09)
Cu	4,45	4,55	4,25	4,35	4,40	4,38 (0,17)	2,89 (0,11)
Bi	12,10	12,30	12,15	11,95	12,35	12,16 (0,33)	2,44 (0,07)
Sb	1,95	2,00	2,10	1,75	1,95	1,95 (0,17)	0,67 (0,06)
S	21,50	21,65	21,45	21,15	21,40	21,40 (0,21)	28 (0,27)
Σ	99,35	99,60	98,95	98,60	99,00	99,01 (0,60)	Ev = -1,7 %

Ev : erreur relative sur l'équilibre des valences, en considérant l'étain et le cuivre sous formes Sn^{4+} et Cu^+ . Microsonde automatisée CAMEBAX, laboratoire mixte B.R.G.M.-C.N.R.S., Orléans. Programmation et analyse : C. Gilles (B.R.G.M.-ANA). Conditions opératoires : 20 kV, 15 nA ; étalons (raies) : PbS ($\text{PbM}\alpha$), SnO_2 ($\text{SnL}\alpha$), Cu métal ($\text{CuK}\alpha$), Bi métal ($\text{BiM}\alpha$), Sb_2S_3 ($\text{SbK}\alpha$), FeS_2 ($\text{SK}\alpha$). Temps de comptage : 10 s, sauf pour Bi et Pb (20 s). Eléments programmés, non détectés (< 0,2 %) : As, Fe, Se, Zn, In, Mn, Cd, Ag.

Ev : relative error on valency balance, with Sn^{4+} and Cu^+ exclusively. Automated CAMEBAX microprobe (B.R.G.M.-C.N.R.S., Orléans). Analyst : C. Gilles (B.R.G.M.-ANA). Accelerating voltage 20 kV, beam current 15 nA. Standards (lines) : PbS ($\text{PbM}\alpha$), SnO_2 ($\text{SnL}\alpha$), pure Cu ($\text{CuK}\alpha$), pure Bi ($\text{BiM}\alpha$), Sb_2S_3 ($\text{SbK}\alpha$), FeS_2 ($\text{SK}\alpha$). Counting time : 10 s, except for Bi and Pb (20 s). Undetected elements (< 0.2 %) : As, Fe, Se, Zn, In, Mn, Cd, Ag.

fois supérieur à celui du cuivre, l'autre élément mineur présent. Le total des teneurs apparaît satisfaisant (99 %), et l'erreur relative sur l'équilibre des valeurs (Ev), calculé en comptant tout l'étain quadrivalent et tout le cuivre monovalent, est de -1,7 %, soit dans la limite de ± 2 % exigée pour ce type d'analyse. La formule stoechiométrique la plus simple proposée, et propre à permettre une comparaison avec la cylindrite, est $\text{Cu}_3\text{Pb}_8\text{Sn}_7(\text{Bi},\text{Sb})_3\text{S}_{28}$. Il ne s'agit que d'une approximation, compte tenu du caractère incommensurable de la structure (cf. § 5).

2 - Synthèse de la lévyclauidite

2.1 - Protocole expérimental et produits obtenus

Afin de disposer d'un matériel plus abondant et mieux cristallisé, en vue de l'étude cristallographique, une expérience de synthèse de la lévyclauidite a été effectuée par voie sèche, à 600°C, pour une durée de 25 jours. Quatre compositions de départ ont été choisies, correspondant à des rapports Bi/Sb distincts ($\text{Bi/Sb}_{\text{at.}} \approx 7/2, 1/1, 1/0$ et $0/1$). Ces compositions, vérifiant la formule simplifiée de la lévyclauidite (au rapport Bi/Sb près), ont été obtenues par

mélange des éléments purs, avec cependant un large excès de soufre propre à faciliter la réaction.

Ces quatre compositions ont réagi de manière complète en donnant dans tous les cas essentiellement de la lévyclauidite, en agrégats de cristaux dépassant généralement 100 μm . Dans la partie libre des tubes se sont formés des cristaux mieux développés, correspondant dans le meilleur des cas à des fibres de plusieurs millimètres de longueur, pour quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, qui ont été sélectionnées pour l'étude cristallographique (§ 5). Ce faciès fibreux, coexistant avec le faciès plutôt lamellaire des cristaux en agrégat, est assez remarquable, compte tenu des caractéristiques structurales de la série de la cylindrite. Des prélèvements des quatre échantillons, montés en section polie, révèlent sporadiquement des traces de galène, ainsi que du composé Cu_2SnS_3 , exceptionnel dans la nature (mohite - Kovalenker *et al.*, 1982).

2.2 - Analyses à la microsonde

Le Tableau 3 donne les analyses à la microsonde électronique effectuées sur la lévyclauidite synthétique analogue au composé naturel ($\text{Bi/Sb}_{\text{at.}} \approx 3,6$). Ces analyses montrent un léger écart par rapport à la composition du

Tableau 3. Analyses de la lévyclaudite synthétisée à 600°C.
Analyses of levyclaudite synthesized at 600°C.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	moyenne		Formule structurale	
										4 à 9	2 + 3	4 à 9	2 + 3
Pb	42,15	39,75	41,10	40,00	40,45	39,90	40,00	40,30	40,15	40,15 (0,20)	40,40	8,14	8,12
Sn	18,90	16,70	16,85	18,90	18,65	18,25	18,30	18,55	18,05	18,45 (0,30)	16,80	6,50	5,87
Cu	4,45	5,40	5,50	4,55	4,45	4,65	4,90	4,70	4,80	4,70 (0,15)	5,45	3,11	3,57
Bi	10,95	11,10	11,40	12,90	13,10	13,55	12,85	13,45	13,30	13,20 (0,30)	11,25	2,65	2,24
Sb	2,00	3,65	3,60	1,60	1,55	1,55	1,55	1,55	1,30	1,50 (0,10)	3,65	0,52	1,24
S	21,15	21,55	21,50	21,00	21,45	21,55	21,50	21,60	21,10	21,35 (0,25)	21,55	28	28
Σ	99,60	98,15	99,95	98,95	99,65	99,45	100,10	100,15	98,70	99,50 (0,60)	99,10	Ev(%) -1,9	-4,0
												Bi+Sb 3,17	3,48

Conditions opératoires : cf. Tableau 2. Composition du mélange de départ (teneurs) : Pb 39,2 ; Sn 18,4 ; Cu 4,3 ; Bi 11,8 ; Sb 1,9 ; S 24,4 %.

Operating conditions : see Table 2. Composition of starting product (wt. %) : Pb 39.2 ; Sn 18.4 ; Cu 4.3 ; Bi 11.8 ; Sb 1.9 ; S 24.4 %.

mélange initial, notamment par le rapport Bi/Sb. Cela reflète pour une part un artefact analytique, pour une autre part une hétérogénéité du composé synthétisé (de 1,3 à 3,7 % Sb), qui a conduit à regrouper les analyses 2 et 3 d'une part, 4 à 9 d'autre part.

Les deux analyses de mohite donnent (teneur moyenne) Cu 35,7, Sn 33,9, S 28,2, total = 97,8 %, soit la formule $\text{Cu}_{1,91}\text{Sn}_{0,97}\text{S}_3$, en accord avec la formule idéale Cu_2SnS_3 . Les analyses de galène révèlent par contre une chimie complexe (teneur moyenne de 4 anal. ; erreur sur le dernier chiffre entre parenthèses) : Pb 81,2 (7), Bi 3,8 (3), Sb 0,10 (5), Cu 0,4 (1), Sn 0,20 (5) et S = 13,8 (2), total = 99,5 %. A côté de Bi présent classiquement en teneur élevée (Salanci et Moh, 1969) avec très peu de Sb (Salanci et Moh, 1970), on note une teneur significative en Cu et Sn. L'étude de Burke (1980) donne un exemple de galène naturelle riche en cuivre (2 %) ; l'étude de Nekrasov et Bortnikov (1975) a démontré expérimentalement la solubilité significative de SnS dans PbS. Ici, la faible incorporation de Sn dans la galène est due à la fugacité élevée en soufre, qui privilégie un état d'oxydation élevé de Sn (Sn^{4+} au détriment de Sn^{2+}).

Le rapport atomique $\text{Pb}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ de la galène est supérieur à 200, ce qui permet de supposer une concentration très faible en Sn^{2+} de la lévyclaudite synthétique et, compte tenu des similitudes de composition chimique, également du terme naturel.

3 - Cristallographie

3.1 - Caractérisation d'une structure incommensurable

La lévyclaudite est une espèce de la série de la cylindrite, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un composé à structure incommensurable. Il existe plusieurs types de structure incommensurable (Makovicky et Hyde, 1981) ; ici cette structure correspond à l'alternance régulière de deux types de feuillet ; chaque feuillet a son propre réseau bidimensionnel, l'alternance des feuillets définissant une troisième périodicité commune.

La caractérisation complète d'un tel composé incommensurable demande la connaissance de la composition chimique de chacun des deux types de feuillet, ainsi que la détermination de la périodicité à longue distance (supermaille) permettant de faire coïncider les deux réseaux bidimensionnels, selon le principe du vernier (Makovicky et Hyde, 1981). Cet aspect demande une étude cristallographique approfondie, combinant l'usage de la diffraction X sur monocristal à l'emploi de la microscopie électronique par transmission à haute résolution (cf. Williams et Pring, 1988) ; il fera l'objet d'une étude spéciale complétant cet article (Makovicky *et al.*, en préparation).

Pour la définition de la lévyclaudite comme espèce nouvelle, distincte de la cylindrite, il

suffit de définir cristallographiquement, non pas la maille élémentaire, mais les deux sous-mailles élémentaires. On verra que, pour le calcul de la densité, la connaissance de la composition chimique globale suffit, sans qu'il soit nécessaire de connaître parfaitement le contenu de ces deux sous-mailles.

3.2 - Données cristallographiques

L'étude comparée des composés naturels et synthétiques, appuyée sur l'analyse approfondie des monocristaux synthétiques à faciès fibreux (précession, Weissenberg, Gandolfi), montre que la lévyclaude est homéomorphe (= pseudo-isomorphe) de la cylindrite. Son réseau cristallin se compose de deux sous-mailles monocliniques, l'une pseudo-quadratique, l'autre pseudo-hexagonale (Tableaux 4 et 5). Ces deux sous-mailles sont de groupe spatial $A2$, Am ou $A2/m$; elles sont très proches des mêmes sous-mailles de la cylindrite (Tableau 4). Les différences observées se rapportent à des différences relativement faibles dans l'empile-

ment des couches pseudo-quadratiques et pseudo-hexagonales dans les deux minéraux.

L'étude par microdiffraction électronique (Makovicky *et al.*, en préparation) indique une modulation suivant c , traduisant la coïncidence $13 c_Q = 12 c_H$, et correspondant à une périodicité à longue distance proche de 76 Å. Par contre, il n'existe pas de modulation rigoureuse suivant b .

Aucun maillage n'est visible en section polie ; les clichés aux rayons X montrent par contre deux lois de macles, l'une selon un miroir de symétrie suivant (100), et l'autre par rotation de 60° autour d'un axe de direction [013] pour la sous-maille pseudo-quadratique.

Le Tableau 5 donne les diagrammes de poudre des lévyclaudites naturelle et synthétique ($Bi/Sb_{at.} = 3,6$), comparés à celui de la cylindrite. Les différences observées entre ces deux espèces, plus spécialement aux grands angles de diffraction, sont dues à leur appartenance à des systèmes cristallins distincts. Les intensités relatives notées pour les diagrammes de poudre de la lévyclaude ne doivent être considérées qu'à titre indicatif ; en effet, le clivage très

Tableau 4. Caractéristiques cristallographiques comparées de la cylindrite (Makovicky, 1976) et de la lévyclaude.

Comparison of the crystallographic characteristics of cylindrite (Makovicky, 1976) and levyclaude.

Espèce	Cylind.	Lévycl.	Cylind. Lévycl.			
			Sym.	Tric.	Monoc.	
Sous-maille						
Q	a (Å)	11,733 (5)	11,84 (1)			
	b "	5,790 (8)	5,825(10)			
	c "	5,810 (5)	5,831(10)			
	α (°)	90,0 (2)	90	Groupe spatial	A1	A2, Am, ou A2/m
	β "	92,4 (2)	92,6 (2)			
	γ "	93,9 (2)	90			
	V (Å ³)	393,4 (1)	401,7 (2)		d _Q calc.	2,23
	H	a (Å)	11,709 (5)	11,84 (1)		
		b "	3,670 (8)	3,67 (1)		
		c "	6,320 (5)	6,31 (1)		
α (°)		90,0 (2)	90	Groupe spatial	A1	A2, Am, ou A2/m
β "		92,6 (2)	92,6 (2)			
γ "		90,9 (2)	90			
V (Å ³)		271,3 (1)	273,9 (2)		d _H calc.	3,23
			d _{tot.}	5,46	6,04	

d_Q et d_H : densités calculées des deux sous-mailles en leur attribuant la même composition chimique, équivalente à la composition globale $Pb_8Sn_7Cu_3(Bi,Sb)_3S_{28}$. $d_{tot.} = d_Q + d_H$.

d_Q et d_H : calculated densities of the two sub-cells on the basis of the same chemical composition, that is the global composition $Pb_8Sn_7Cu_3(Bi,Sb)_3S_{28}$. $d_{tot.} = d_Q + d_H$.

Tableau 5. Diagrammes de poudre aux rayons X des lévycludites naturelle et synthétique, comparés à celui de la cylindrite (Makovicky, 1974). * raies non indexées (*cf.* texte).

*X-ray powder-pattern data for natural and synthetic levyclaudite, compared with that of cylindrite (Makovicky, 1974). * unindexed lines (see text).*

Lévycludite					Cylindrite				
Synth. lmes.	n° 2 d(Å)	Kırkı d(Å)	(Grèce) I _{est.}	hkl (sous-réseaux) Q H		Poopó lmes.	(Bolivie) d(Å)	hkl (sous-réseaux) Q H	
30	5,9	5,91	5	200	200	25	5,80	200	200
		4,06	30	011	-				
100	3,95	3,93	100	300,111	300	66	3,90	300,111	300
		3,83	5	111	-	100	3,85	111	-
12	3,72	3,71*				10	3,73	111	-
10	3,62	3,61*							
6	3,42	3,43	5	211	-	33	3,47	211	-
						5	3,39	211	-
6	3,27	3,30	5	211	-	10	3,33	211	-
10	3,17	3,17	20	-	002,011	25	3,16	-	002
7	3,07	3,08	10	-	111,102	50	3,06	-	111,(111,111)
80	2,96	2,95	20	400	400	10	2,927	400	400
		2,92	100	020,(002?)	-	100	2,885	020	-
5	2,87	2,86	10	(102 ou 002?)	-	50	2,849	120,102	-
15	2,81	2,82	30	120,(102,311?)	211	25	2,786	102,311	211
5	2,73	2,75	5	-	202,(211)				
		2,418	5	-	302	5	2,485	(411)	311,(311)
						10	2,387	320,302	-
20	2,37	2,360	5	500,411	500	5	2,324	500	500
6	2,34								
5	2,29								
8	2,21	2,228	5	(302)	(402)	5	2,194	-	402,411
						5	2,146	(420)	411,(411)
15	2,07	2,068	30	420	-				
		2,038	10	022,122,402	-	50	2,044	022	-
						50	2,026	122	-
						5 f	1,933	222,222,(600)	502,(600)
						5	1,874	322,520	511
		1,825	10	131,(131)	020,(013)	25	1,815	611,(113,113)	113,113,120
		1,7966	5	502	113				
		1,7646	5	231	213	5	1,771	231	213
		1,3148	5			5 f	1,352		
		1,3134	5			5 f	1,288		

Conditions analytiques : produit synthétique : rayonnement $\text{CoK}\alpha$, diffractomètre CGR ; échantillon naturel : $\text{CuK}\alpha$, chambre de Gandolfi.

Analytical conditions : synthetic product : $\text{CoK}\alpha$ radiation, with CGR diffractometer ; natural sample : $\text{CuK}\alpha$ radiation, with Gandolfi camera.

facile suivant (100) est propice à des effets d'orientation préférentielle, eux-mêmes variables selon la technique utilisée.

Les diagrammes de poudre montrent, aussi bien sur l'échantillon naturel que sur les produits synthétiques, la présence constante de deux raies faibles mais nettes, au voisinage de 3,72 et 3,62 Å. Ces raies, qui ne peuvent être indexées sur la base des deux sous-mailles de la lévycludite, n'ont pu être rapportées ni à une autre espèce observée en association, ni à un autre terme du groupe de la cylindrite qui aurait pu échapper à l'examen microscopique.

4 - Densité d'une structure incommensurable ; application à la lévycludite

Compte tenu du peu d'échantillon disponible, il n'a pas été possible de mesurer la densité de la lévycludite naturelle. Par ailleurs, la forte porosité du produit synthétique, et son mélange à du soufre élémentaire, rendaient cette autre mesure aléatoire. Le calcul de la densité théorique, quant à lui, demande à être explicité, compte tenu du caractère incommensurable de l'espèce considérée.

Une structure incommensurable organisée en feuillets de deux types peut être considérée comme l'imbrication (= superposition tridimensionnelle) de deux composés dont chaque structure, ayant son propre sous-réseau, correspond aux feuillets d'un des deux types, les feuillets de l'autre type étant considérés comme absents. A l'échelle de la super-maille commune aux deux sous-réseaux, la composition chimique du composé global est la somme des compositions chimiques des deux sous-réseaux pris indépendamment (Makovicky et Hyde, 1981). La densité étant un paramètre physique intensif, on peut calculer la densité propre à chaque sous-réseau (densité partielle, ou "sous-densité") à l'échelle de la super-maille commune aux deux sous-réseaux, ou à toute autre échelle, en particulier à l'échelle de la sous-maille (Tableau 4). Que l'on prenne pour les deux sous-réseaux un volume commun (la super-maille), ou des volumes différents (les deux sous-mailles), le résultat est le même, à savoir que la densité totale (effective) du minéral est la somme des densités partielles propres à chaque sous-réseau : $d = d_1 + d_2$.

Alors que dans un composé telle la vallériite, de formule : $1,562 [\text{Mg}_{0,68}\text{Al}_{0,32}(\text{OH})_2] \cdot [\text{Fe}_{1,07}\text{Cu}_{0,93}\text{S}_2]$, il est relativement facile de répartir les cations et anions entre les deux types de feuillets, compte tenu des affinités chimiques prononcées entre (Cu,Fe) et S d'un côté, (Mg,Al) et (OH) de l'autre, cette distribution est beaucoup plus délicate dans le groupe de la cylindrite, où les deux types de feuillet sont construits sur le même anion, le soufre, et peuvent admettre la plupart des cations présents. Williams et Pring (1988) ont montré la difficulté de résoudre un tel problème, sur l'exemple de la lengenbachite, apparentée à la cylindrite.

Idéalement, il faudrait donc connaître la super-maille propre à l'espèce considérée, et le nombre d'atomes de soufre se rapportant à cette super-maille. L'analyse chimique donnant le rapport cations/soufre, la densité s'en déduit directement. Le contenu en différents atomes de la super-maille étant déterminé, on peut le subdiviser en deux sous-ensembles complémentaires entre les deux types de feuillets, et diviser chacun de ces sous-ensembles pour le rapporter au volume de chacune des deux sous-mailles élémentaires. Quel que soit le mode de partition, les densités partielles ainsi calculées, quoique sans réalité physique, auront

pour somme la densité théorique du composé.

Le choix le plus intéressant consiste à effectuer un partage en prenant le même rapport cations/soufre dans les deux types de feuillets, c'est-à-dire celui donné par l'analyse chimique. Comme, dans le groupe de la cylindrite, on connaît le nombre d'atomes de soufre contenu dans les deux sous-mailles élémentaires (égal à 4 dans les deux cas), on en déduit directement le nombre de cations à considérer pour ces deux sous-mailles, donc les deux densités partielles, et la densité théorique du composé. Comme on voit que ce choix n'impose pas en fait de connaître la super-maille effective, il permet donc de calculer la densité d'une structure incommensurable à partir de la seule composition chimique globale, quelle que soit la distribution des cations entre les deux types de feuillets (voire à leur jonction).

Pour la cylindrite, ce mode de calcul donne, en prenant comme formule idéale simplifiée $\text{FePb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$, soit, pour 4 S, $\text{Fe}_{0,29}\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{Sb}_{0,57}\text{S}_4$ (avec $M_1 = M_2 = 527,5 \text{ g}$) : $V_1 = 393,4 \text{ \AA}^3$, et $d_1 = 2,23$; $V_2 = 271,3 \text{ \AA}^3$ et $d_2 = 3,23$; soit $d = 2,23 + 3,23 = 5,46$ (densité mesurée : $5,46 \pm 0,03$ - Palache *et al.*, 1944).

De même, la formule de la lévyclaudite ramenée à 4 S, devient pour l'échantillon naturel : $\text{Pb}_{1,16}\text{Sn}_{0,95}\text{Cu}_{0,41}\text{Bi}_{0,35}\text{Sb}_{0,10}\text{S}_4$, soit $M_1 = M_2 = 592,6 \text{ g}$; $V_1 = 401,7 \text{ \AA}^3$, $d_1 = 2,45$; $V_2 = 273,9 \text{ \AA}^3$, $d_2 = 3,59$. D'où $d = 6,04$.

Pour l'échantillon synthétique, sur la base des mêmes paramètres, le calcul donne $d = 5,95$. La densité ainsi estimée de la lévyclaudite, proche de 6,0 (aux incertitudes de mesure près), apparaît nettement supérieure à celle de la cylindrite, ce qui résulte en premier lieu du remplacement prononcé de Sb par Bi.

5 - Etude des sulfures complexes associés

5.1 - Kirkiite

La kirkiite a fait l'objet de 14 analyses, subdivisées en deux sous-groupes (Tableau 6). Par rapport aux analyses de la kirkiite de définition (Moëlo *et al.*, 1985), ces analyses montrent une teneur élevée en antimoine ; la concentration atomique en antimoine est généralement légèrement supérieure à celle du bismuth, comme le montre la Fig. 3. De plus, par rapport à la ligne idéale d'une substitution correspondant à

Tableau 6. Analyses à la microsonde électronique de la kirkiite associée à la lévyklaudite.

Electron-microprobe analyses of kirkiite associated with levyclaudite.

	K ₁										K ₂							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Moyenne	11	12	13	14	Moyenne		
Pb	61,20	60,55	61,85	61,00	60,75	61,30	61,60	61,20	61,70	61,40	61,26	(0,41)	61,65	62,40	61,35	61,75	61,78	(0,44)
Bi	8,00	7,60	7,40	7,05	7,30	7,15	7,25	6,15	6,20	6,05	7,02	(0,66)	7,20	6,90	6,05	5,55	6,43	(0,76)
Sb	4,05	4,05	4,10	4,50	4,75	5,00	5,25	5,25	5,55	5,60	4,81	(0,61)	2,90	3,00	4,25	4,70	3,71	(0,90)
As	7,55	7,80	7,90	7,75	7,55	7,40	7,20	7,55	7,50	7,40	7,56	(0,21)	8,65	8,85	8,35	8,10	8,49	(0,33)
S	18,30	18,00	18,35	18,05	18,20	18,30	18,50	18,25	18,30	18,30	18,26	(0,14)	18,65	18,45	18,50	18,45	18,51	(0,10)
Σ	99,10	98,00	99,60	98,35	98,55	99,15	99,80	98,40	99,25	98,75	98,91	(0,58)	99,05	99,60	98,50	98,55	98,93	(0,51)
Pb	10,26	10,08	10,29	10,12	10,06	10,21	10,27	10,24	10,15	10,22	10,21		10,29	10,29	10,15	10,34	10,27	
Bi	1,33	1,26	1,22	1,16	1,20	1,18	1,20	1,02	1,01	1,00	1,16		1,20	1,13	0,99	0,92	1,06	
Sb	1,16	1,15	1,15	1,27	1,34	1,41	1,49	1,50	1,57	1,59	1,36		0,82	0,85	1,19	1,33	1,05	
As	3,51	3,59	3,63	3,57	3,47	3,40	3,31	3,48	3,42	3,41	3,48		3,98	4,02	3,82	3,75	3,89	
S	19,80	19,36	19,75	19,34	19,48	19,68	19,94	19,76	19,51	19,68	19,70		20,14	19,64	19,77	19,98	19,90	
Ev(%)	-2,7	-1,4	-2,3	-1,1	-2,2	-2,4	-3,4	-2,6	-1,8	-2,3	-2,5		-4,2	-1,8	-3,1	-3,2	-3,2	

K1 et K2 : deux zones distinctes. Conditions opératoires : cf. Tableau 2 ; pour l'arsenic, étalon de lorandite, $TlAsS_2$ ($AsL\alpha$).

K1 and K2 : two distinct areas. Operating conditions : see Table 2 ; lorandite, $TlAsS_2$ as standard for $AsL\alpha$.

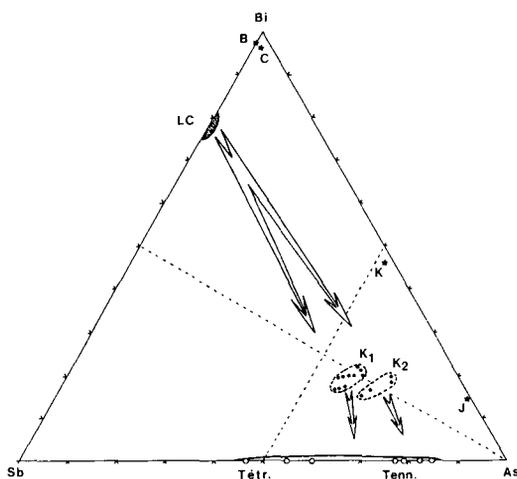


Fig. 3. Représentation des analyses de lévyklaudite (LC), kirkiite (K1 et K2) et tétraédrite-tennantite (Tableaux 2, 6, et texte) en fonction des proportions atomiques entre Bi, Sb et As. B, C, K et J : analyses de bismuthinite, cosalite, kirkiite et jordanite associées dans l'échantillon-type de définition de la kirkiite (Moëlo *et al.*, 1985).

*Analyses of levyclaudite (LC), kirkiite (K1 and K2), and tetradrite-tennantite (from Tables 2, 6, and text) projected onto the Bi-Sb-As sub-system (atomic proportions). B, C, K and J : analyses of associated bismuthinite, cosalite, kirkiite and jordanite from the type-sample used for the definition of kirkiite (Moëlo *et al.*, 1985).*

la formule $Pb_{10}Bi_{3-x}Sb_xAs_3S_{19}$, les analyses sont décalées vers le pôle As, ce qui indique la présence partielle d'arsenic sur les sites à (Bi,Sb).

En fixant la somme (Bi+Sb+As) à 6 atomes, la formule structurale obtenue à partir de la moyenne du premier groupe de 10 analyses est alors :



Du fait de la prédominance de Sb sur Bi, cette première variété de kirkiite constitue potentiellement une espèce nouvelle, qui reste à caractériser sur le plan cristallographique.

Le second groupe (4 analyses) est encore plus riche en arsenic, et conduit à la formule structurale moyenne :



L'excès de soufre est probablement à mettre sur le compte d'un sous-dosage des cations. En négligeant cette erreur, la formule ci-dessous apparaît très proche de la formule stoechiométrique $Pb_{10}BiSbAs_4S_{19}$.

En projetant les analyses de kirkiite dans le diagramme $PbS-(Bi,Sb)_2S_3-As_2S_3$ (Fig. 4), on voit se dessiner une solution solide correspondant à la substitution $(Bi,Sb) \rightarrow As$, dont l'un des extrêmes est la composition idéale $Pb_{10}(Bi,Sb)_3As_3S_{19}$ assignée à la kirkiite de définition, coexistant notamment avec des espèces non arsénées (galène, cosalite, bismuthinite). L'autre extrême se définirait par

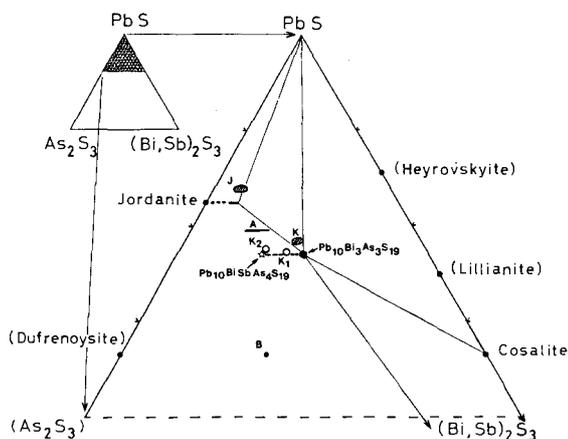


Fig. 4. Représentation des analyses de kirkiite (K1 et K2) du Tableau 6 dans le système $PbS-(Bi,Sb)_2S_3-As_2S_3$. J et K : jordanite bismuthifère et kirkiite analysées par Moëlo *et al.* (1985) ; A et B : phases synthétiques de Walia et Chang (1973).

Projection of kirkiite analyses (K1 and K2) from Table 6 in the $PbS-(Bi,Sb)_2S_3-As_2S_3$ system. J and K : Bi-rich jordanite and kirkiite (after Moëlo *et al.*, 1985) ; A and B : synthetic phases from Walia and Chang (1973).

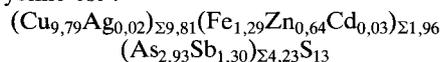
l'association kirkiite-jordanite-dufrenoyosite, non observée jusqu'à présent.

Quoi qu'il en soit, cette solution solide confirme celle mise en évidence par Walia et Chang (1973) pour la "phase A", équivalent synthétique de la kirkiite, même s'il existe un décalage dans le champ de composition des composés naturel et synthétique, dû probablement à des artefacts analytiques.

5.2 - Tennantite et kestérite

L'analyse de la tennantite donne (moyenne de 7 analyses - valeurs extrêmes) : Cu 40,7 (39,3-41,6) ; Ag 0,2 (0-0,4) ; Fe 4,7 (2,3-7,4) ; Zn 2,7 (0-5,7) ; Cd 0,2 (0-0,7) ; Sb 10,3 (5,4-17,0) ; As 14,4 (9,2-17,6) ; S 27,5 (26,8-28,2) ; Total = $100,5 \pm 0,8$ %. On constate une absence totale de Bi et Sn, malgré leur abondance dans l'association. Les faibles teneurs en Ag sont corrélées à Sb (*cf.* Charlat et Lévy, 1974), tandis que Cd est subordonné à Zn. Les rapports As/Sb et Fe/Zn sont très variables. Une analyse montre la prédominance de Sb sur As (= tétraédrite ; *cf.* Fig. 3). Zn est corrélé à

As (Charlat et Lévy, 1974), à l'exception d'une analyse correspondant à une tennantite (As/Sb ≈ 3) totalement dépourvue de zinc. Sur la base de 13 atomes de soufre, la formule structurale moyenne est :



L'analyse de la kestérite donne (moyenne de 9 analyses ; écart-type) : Cu 28,79 (0,46) ; Zn 14,59 (0,28) ; Fe 0,05 (0,05) ; Cd 0,22 (0,10) ; Sn 27,26 (0,49) ; S 29,26 (0,24) ; Total = 100,29 % (1,10). Pour 4 atomes de soufre, la formule structurale est : $Cu_{1,98}Zn_{0,97}Cd_{0,01}Sn_{1,00}S_4$. Ces analyses montrent ainsi une quasi-absence du fer, mais une présence constante de cadmium en faible teneur.

Cette absence de fer dans la kestérite est à mettre en parallèle avec son absence également dans la lévyclaudite (alors que la cylindrite, isomorphe, en contient toujours), et en opposition avec sa présence en teneur élevée dans la tennantite. Dans les trois cas le fer, lorsqu'il est présent, est considéré comme divalent, en coordination octaédrique dans la cylindrite (Makovicky, 1974), tétraédrique dans la série stannite-kestérite, ainsi que dans la série tétraédrite-tennantite. La présence ou l'absence de fer selon les phases de l'association lévyclaudite-kestérite-tennantite de Kirki ne peut donc s'expliquer par des considérations d'état de valence ou de mode de coordination, mais par des contraintes d'ordre géochimique.

5.3 - Evolution géochimique

Par rapport à l'association étudiée lors de la définition de la kirkiite (Moëlo *et al.*, 1985), la Fig. 3 montre que l'association porteuse de lévyclaudite est décalée vers le pôle Sb_2S_3 , pour l'essentiel dans toute la bande correspondant à 15-20 mole % Sb_2S_3 . A cela s'ajoute la présence d'étain, sous forme de lévyclaudite et kestérite.

Comme cette association enrichie en Sb et Sn provient d'un sondage, alors que la première provient d'un échantillonnage en carrière, il existe probablement une polarité verticale dans le gisement de Saint-Philippe, qui peut être favorable à la découverte de nouvelles espèces, ou de variétés originales d'espèces connues.

La quasi-absence de fer dans les sulfures du deuxième stade, notamment dans la lévyclau-

dite et la kestérite, et sa réapparition lors du stade terminal, dans la tennantite associée à la galène, traduit une brusque remontée de l'activité en fer du milieu hydrothermal. A l'inverse Bi et Sn sont remis en solution, ainsi que, *pro parte*, Zn et Sb, tandis que l'enrichissement relatif en Cu, As et Pb semble traduire avant tout un héritage des sulfures complexes préexistants.

Conclusion

La lévyclaude représente un nouveau pôle de la série de la cylindrite. Quoique très proche de la cylindrite, $\text{Fe}_2\text{Pb}_6\text{Sn}_8\text{Sb}_4\text{S}_{28}$, sur le plan cristallographique, elle présente une grande originalité sur le plan chimique, puisque sa composition, approximativement $\text{Cu}_3\text{Pb}_8\text{Sn}_7(\text{Bi},\text{Sb})_3\text{S}_{28}$, se singularise par la présence de cuivre au lieu de fer, l'expression de Sn essentiellement à l'état quadrivalent, sans Sn divalent notable, une proportion plus forte de Pb, et enfin la prédominance de Bi sur Sb. L'étude expérimentale a de plus montré une possibilité de substitution complète entre ces deux derniers éléments. Il apparaît ainsi que la série (pseudo-)isomorphe de la cylindrite présente une chimie particulièrement complexe, mettant en jeu trois couples de substitution (Pb/Sn, Bi/Sb et Cu/Fe). L'étude de Makovicky *et al.* (en préparation) permet de préciser la cristallographie de cette série, basée sur un type structural incommensurable.

La mise en évidence de la lévyclaude souligne encore plus le caractère géochimique exceptionnel de la minéralisation de Saint-Philippe. La présence conjointe de Pb, Sn, Bi, Sb, As, Cu et Zn indique un télescope géochimique, assez proche de ce qui s'observe dans les gisements d'étain boliviens riches en franckéite et cylindrite. Cependant, à Saint-Philippe, ces métaux se sont déposés dans des conditions apparemment de basse température et d'activité en soufre relativement élevée, ce qui a permis : (1) le dépôt précoce du fer sous forme de pyrite, et sa quasi-absence ultérieure (sauf *pro parte* dans la tennantite), d'où la formation de kestérite au lieu de stannite ; (2) conséquemment, la possibilité pour le cuivre de jouer un rôle cristallographique spécifique, qui ne peut cependant être strictement identifié à celui du fer dans la cylindrite (où le fer est en site octaédrique, ce qui n'est pas envisagea-

ble pour le cuivre) ; (3) le dépôt de l'étain essentiellement sous forme Sn^{4+} ; (4) le dépôt de l'arsenic sous forme As^{3+} (tennantite), et non sous forme de sulfoarséniure (arsénopyrite).

Remerciements : Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur P. Picot (B.R.G.M., Orléans), qui nous a fourni l'échantillon à la base de cette étude. Les remarques et critiques des Drs J.L. Jambor et E.A.J. Burke nous ont été particulièrement utiles, et nous les en remercions. La frappe de ce texte et son traitement ont été assurés par Mme F. Humbert (C.N.R.S., Orléans).

Références

- Bitzios, D. (1973) : La géologie et la métallogénie de la région de Kirki (Thrace occidentale, Grèce). Thèse 3^e Cycle, Univ. Paris VI, 105 p.
- Burke, E.A.J. (1980) : Cuprostitite, cuprian galena, altaite, cuprian massicot, wittichenite and bismuthinite from Långban, Sweden. *N. Jb. Miner. Mh.*, **1980**, 241-246.
- Charlat, M. et Lévy, C. (1974) : Substitutions multiples dans la série tennantite-tétraédrite. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **97**, 241-250.
- Criddle, A.J. et Stanley, C.J. (1986) : The quantitative data file for ore minerals. Commission on Ore Microscopy of the International Mineralogical Association, Second Issue, British Museum (Natural History).
- Kovalenker, V.A., Malov, V.S., Evstigneeva, T.L. et Vyal'sov, L.N. (1982) : Mohite, Cu_2SnS_3 , un nouveau sulfure d'étain et cuivre. *Zap. Vses. Mineral. Obsch.*, **111**, 110-114 (en russe).
- Makovicky, E. (1974) : Mineralogical data on cylindrite and incaite. *N. Jb. Miner. Mh.*, **1974**, 235-256.
- (1976) : Crystallography of cylindrite. Part I : Crystal lattices of cylindrite and incaite. *N. Jb. Miner. Abh.*, **126**, 304-326.
- Makovicky, E. et Hyde, B.G. (1981) : Non-commensurate (misfit) layer structure. *Structure and Bonding*, **46**, 101-170.
- Makovicky, E., Moëlo, Y., Karup-Møller, S. et Maurer, C. (en prép.) : Crystallography of levyclaudite, a new mineral of the cylindrite group.
- Moëlo, Y., Oudin, E., Makovicky, E., Karup-Møller, S., Pillard, F., Bornuat, M. et Evanghelou, E. (1985) : La kirkiite, $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_3\text{As}_3\text{S}_{19}$, une nouvelle espèce minérale homologue de la jordanite. *Bull. Minéral.*, **108**, 667-677.
- Nekrasov, I.Ya. et Bortnikov, N.S. (1975) : The sys-

- tem Pb-Sn-Sb-S-H₂O at 300-500 °C and the genesis of the ores of "bolivian" type. *MAWAM Symposium* 1974, Prague, **I**, 280-283.
- Palache, C., Berman, H. et Frondel, C. (1944) : *The System of Mineralogy*, after S.D. Dana and E.S. Dana, 7th Ed. Vol. I, Wiley & Sons, London, 834 p.
- Salanci, B. et Moh, G.A. (1969) : Die experimentelle Untersuchung des pseudobinären Schnittes PbS-Bi₂S₃ innerhalb des Pb-Bi-S-Systems in Beziehung zu natürlichen Blei-Wismut-Sulfosalzen. *N. Jb. Miner. Abh.*, **112**, 63-95.
- , — (1970) : The pseudo-binary join galena-antimonite PbS-Sb₂S₃. *N. Jb. Miner. Mh.*, **1970**, 524-528.
- Walia, D.S. et Chang, L.L.Y. (1973) : Investigations in the systems PbS-Sb₂S₃-As₂S₃ and PbS-Bi₂S₃-As₂S₃. *Can. Mineral.*, **12**, 113-119.
- Williams, T.B. et Pring, A. (1988) : Structure of lengebachite : A high-resolution transmission electron microscope study. *Am. Mineral.*, **73**, 1426-1433.

Received 14 December 1989

Accepted 14 May 1990