

Homologues de la lillianite (gustavite, vikingite, heyrovskyite riche en Ag et Bi...) de l'indice à W-As-(Pb,Bi,Ag) de La Roche-Balue (Loire Atlantique, France).

par YVES MOËLO*, ERIC MARCOUX**, EMIL MAKOVICKY***, SVEN KARUP-MØLLER****
et OLIVIER LEGENDRE**

* Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux (GIS C.N.R.S.-B.R.G.M.),
1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France.

** B.R.G.M., Département M.G.A., B.P. 6009, 45060 Orléans Cedex, France.

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

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

Résumé. — Dans la carrière de La Roche-Balue (Ouest de Nantes, France), un filon de quartz est principalement minéralisé en scheelite, mispickel et galène, avec de nombreux sulfosels de Pb-Ag/Bi. Trois stades de dépôt ont été distingués :

— stade 1 : pneumatolytique, avec quartz et orthose ;

— stade 2 : hypothermal (350-400 °C), avec quartz, scheelite, mispickel (+ pyrrhotite et molybdénite), gustavite I + vikingite + heyrovskyite riche en Ag et Bi + eskimoïte (+ or), galène ;

— stade 3 très tardif : épithermal avec pyrite, marcasite, chalcopyrite, cosalite argentifère, gustavite II, bismuth et tétraédrite.

Entre polariseurs croisés, les gustavites I et II montrent un maillage complexe ubiquiste. Dans la gustavite I, de nombreuses lamelles d'exsolution d'un terme pauvre en Ag et Bi de la série lillianite-gustavite sont toujours présentes. Ces lamelles sont absentes de la gustavite II. La vikingite montre un maillage polysynthétique grossier, avec à plus petite échelle un autre maillage analogue à celui de la gustavite. Aucun maillage n'est visible dans la heyrovskyite riche en Ag et Bi. Ces trois sulfosels forment fréquemment des associations épitaxiales. La faible anisotropie optique de la galène révèle un maillage polysynthétique d'origine mécanique.

Les analyses à la microsonde électronique indiquent 3,1 % Bi et 1,6 % Ag dans la galène. Les sulfosels de plomb contiennent de 0,02 à 0,05 % Se, 0,04 à 0,14 % Sb et 0,10 à 0,80 % Cd. La teneur en cadmium des homologues de la lillianite est corrélée au contenu en Ag et Bi. La cosalite contient 1 % Cu et 2,6 % Ag. Dans le stade 2, les sulfosels montrent une lignée géochimique sub-parallèle au segment $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Pb}_2\text{S}_2$ dans le système $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$.

L'étude aux rayons X a permis de caractériser les cinq sulfosels inclus dans la galène, et notamment les deux termes de la série lillianite-gustavite, ainsi que l'eskimoïte mineure en association épitaxiale avec la heyrovskyite.

Durant le stade épithermal final, les sulfosels de plomb primaires ont été dissous pour donner l'association (gustavite II \mp cosalite + galène). La décomposition de ces sulfosels peut être due soit à leur instabilité à basse température, soit à la présence de cuivre qui favoriserait la cristallisation de la cosalite.

Le contenu en cadmium des sulfosels de Pb-Ag/Bi est semblable à celui observé dans la série de l'andorite. Apparemment, un enrichissement en cadmium est typique de solutions minéralisantes mobilisées lors de processus post-magmatiques générés par des intrusions granitiques.

Mots-clés : sulfosel, plomb, argent, bismuth, lillianite (homologues de la), France.

Lillianite homologues (gustavite, vikingite, Ag-Bi rich heyrovskyite...) from the W-As-(Pb,Bi,Ag) occurrence of La Roche-Balue (Loire-Atlantique, France).

Abstract. — In the gneiss quarry of La Roche-Balue (West of Nantes, France), a quartz vein is principally mineralized with scheelite, arsenopyrite and galena, with numerous Pb-Bi-Ag sulfosalts. Three stages of deposition have been inferred :

— stage 1 : pneumatolytic, with quartz and orthoclase ;

— stage 2 : hypothermal (350-400 °C), with quartz, scheelite, arsenopyrite (+ pyrrhotite and molybdenite), gustavite I + vikingite + Ag-Bi rich heyrovskyite + eskimoïte (+ gold), galena ;

— late stage 3 : epithermal, with pyrite, marcasite, chalcopyrite, argentiferous cosalite, gustavite II, bismuth and tetrahedrite.

Between crossed polar, gustavite I and II show ubiquitous complex twinning. In gustavite I, numerous exsolved lamellae of an Ag-Bi poor member of the gustavite-lillianite series are always present. On the contrary, the smaller crystals of gustavite II are pure members of the series. Vikingite is polysynthetically twinned with another twinning, analogous to that of gustavite, visible on a smaller scale. Ag-Bi rich heyrovskytite is untwinned. These three sulfosalts frequently form epitaxial associations. Weak anisotropy of galena reveals polysynthetic twinning of mechanical origin.

Microprobe analyses show 3.1 % Bi and 1.6 % Ag in anisotropic galena. Pb sulfosalts contain 0.02 - 0.05 % Se, 0.04 - 0.14 % Sb and 0.10 - 0.80 % Cd. In the lillianite homologues, Cd increases with Ag-Bi content. Coalite contains 1 % Cu and 2.6 % Ag. In stage 2, the sulfosalts show a composition trend subparallel to the $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_2$ join in the $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ system.

An X-ray single crystal study of lillianite homologues permits to identify the five sulfosalts included in galna, mainly the two members of the gustavite-lillianite series, and the minor eskimoite in epitaxial association with heyrovskytite.

During the final epithermal stage, the primary Pb sulfosalts dissolved to give (gustavite II + cosalite + galna) association. Decomposition of the lillianite homologues may be either due to their instability at low temperature, or to the presence of copper which favours the crystallization of cosalite.

Cd content of Pb-Bi-Ag sulfosalts is similar to Cd content frequently observed in the ankerite series. Apparently, the Cd enrichment is typical for ore solutions mobilized in post-magmatic processes generated by granitic intrusions.

Key-words : sulfosalts, lead, silver, bismuth, lillianite homologues, France.

I. INTRODUCTION CADRE GÉOLOGIQUE

Les sulfosels de bismuth plombo-argentifères, homologues de la lillianite, sont des espèces assez rares dont la systématique et la cristallochimie n'ont été précisées que de manière assez récente (Karup-Møller, 1977 ; Makovicky et Karup-Møller, 1977a et b ; Makovicky, 1977). Plusieurs espèces nouvelles ont été ainsi définies : eskimoïte, vikingite, ourayite et tresaurite.

Dans le cadre de l'étude de minéralisations plombo-zincifères du Massif Armorican (Marcoux, 1980), le réexamen de l'indice de La Roche-Balue (Loire-Atlantique) a conduit à la mise en évidence, en inclusion dans la galène, d'une association de vikingite, gustavite (au sens large), heyrovskytite argentifère, eskimoïte et cosalite.

La minéralisation étudiée est portée par un filon de quartz affleurant à l'extrémité est de la carrière abandonnée de La Mothe, près de La Roche-Balue, à 5 km à l'ouest, sud-ouest de Nantes (Figure 1). Cette carrière a été ouverte dans les gneiss leptyniques du Pellerin, qui appartiennent aux formations cristallophylliennes de l'anticlinorium briovérien (?) de St-Nazaire-Mervent.

Le filon de quartz affleure sur environ 40 m, transversalement au front de taille, en recoupant

la foliation des leptynites. D'environ 30 cm de puissance à la sole, il atteint jusqu'à 1 m de puissance pour finalement s'anastomoser en un chevelu quartzéux au sommet du front de taille. Il est accompagné d'un réseau discontinu de filonnets centimétriques ; occasionnellement, il englobe des enclaves silicifiées de leptynites, allongées parallèlement aux éponges. Au vu de ces caractéristiques, son origine semble être à rechercher dans les manifestations tardi-magmatiques des leucogranites sud-armoricains tout proches.

La minéralisation, très diffuse, forme généralement de petits filonnets sub-parallèles ou des traînées discontinues, d'une puissance inférieure au centimètre. Plus rarement, elle se présente sous forme de noyaux de mispickel associés à un fin réseau minéralisé cimentant les moindres fissures du quartz.

2. MINÉRALOGIE DU MINÉRAI

Dans une gangue à quartz largement dominant, accompagné d'un peu d'orthose, les minéraux du minerai observables macroscopiquement parfois un peu de pyrite. Tous les autres minéraux sont microscopiques.

— éléments natifs : or et bismuth ;

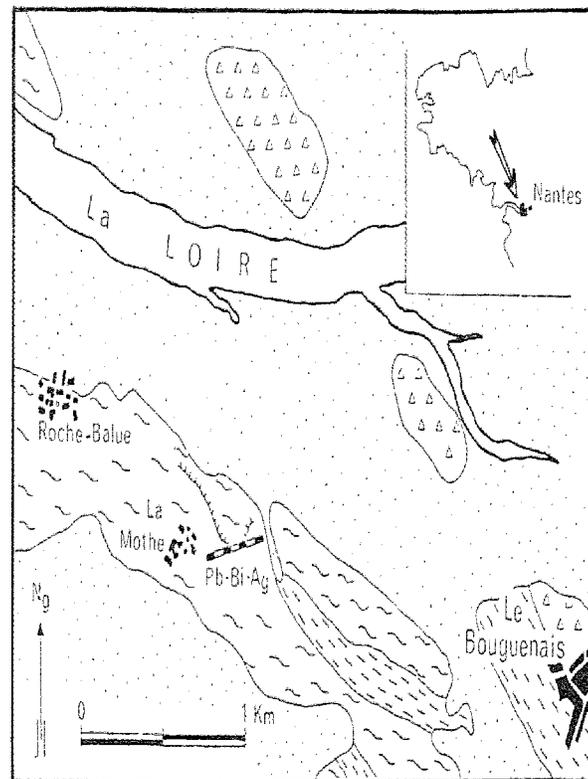


FIG. 1. — Localisation géographique et cadre géologique du filon de La Roche-Balue. 1 : formations récentes ; 2 : leptynites du Pellerin et gneiss leptyniques ; 3 : amphibolites ; 4 : micaschistes et gneiss.

Geographic localization and geological setting of La Roche-Balue vein. 1 : recent formations ; 2 : Pellerin leptynites and leptynitic gneisses ; 3 : amphibolites ; 4 : micaschists and gneisses.

— sulfures : sphalérite, chalcopryrite, pyrrotite, marcasite, molybdénite ;

— sulfosels : gustavite, vikingite, heyrovskytite et cosalite argentifères, cuivre gris (l'eskimoïte n'a été identifiée que par diffraction des rayons X).

Le tableau I visualise la distribution de ces minéraux sur l'ensemble des sections polies examinées.

L'altération supergène a donné des traces d'argentite, covellite, digénite, anglésite et scorodite.

2.1. Scheelite

Facile à confondre avec l'orthose, par sa couleur laiteuse, la scheelite forme des agrégats ovoïdes atteignant plusieurs centimètres d'allongement. L'examen aux U.V. montre que ces agrégats s'anastomosent en placages sub-

millimétriques, liés à la fissuration d'un premier remplissage à quartz et orthose.

2.2. Éléments natifs

Or : en traces, sous forme d'inclusions isolées dans la galène (7 sections sur 35). L'analyse qualitative au microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre dispersif en énergie montre qu'il s'agit d'un or très argenté.

Bismuth : en traces, irrégulièrement distribué en grains de quelques microns dans la galène, généralement au voisinage de cristaux précoces de sulfosels de Bi, dont il semble être issu lors d'une redissolution partielle tardive (Figure 2).

2.3. Sulfures

Galène : localement abondante, elle est presque



FIG. 4. — Cosalite argenterifère (C - blanc à gris clair) en petits cristaux euhédriques formés à partir d'une fissure traversant un gros cristal de gustavite I (gris sombre). Gris intermédiaire : galène (G). Polariseurs croisés, sous huile.

Small euhedral crystals of argenterous cosalite (C - white to light grey), formed along a crack across a big crystal of gustavite I (dark grey). Intermediate grey : galena (G). Crossed polars, with oil.

dans la galène (Figures 5 et 6), qui se prolongent parfois en baguettes automorphes dans le quartz. La gustavite forme une deuxième génération en cristaux d'une dizaine de microns maximum, souvent le long des joints intergranulaires de la galène (Figure 7), ou au contact immédiat des cristaux des trois sulfosels de Pb-Ag/Bi précoces, en partie déstabilisés (Figure 8).

3. ÉTUDE PARAGÉNÉTIQUE ET GÉOCHIMIQUE

3.1. Différents stades de dépôt

De l'examen macro- et microscopique des échantillons nous pouvons établir une formation du remplissage filonien en trois stades :

- un premier stade pegmatitique conduit à l'association quartz-orthose ;
- après fracturation, un deuxième stade conduit à un nouveau dépôt de quartz qui cimente, selon leurs clivages, les cristaux d'orthose fracturés et déformés. A ce dépôt de quartz s'associe le dépôt de scheelite, puis celui du mispickel (avec molybdénite et pyrrhotite)

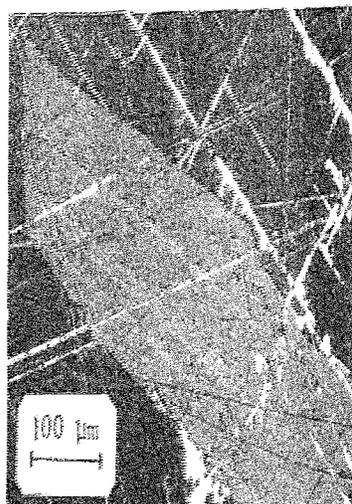


FIG. 5. — Cristal de vikingite automorphe dans la galène, avec son maillage polysynthétique caractéristique. Polariseurs croisés, dans l'air.

Euhedral crystal of vikingite in galena, showing its typical polysynthetic twinning. Crossed polars, in air.



FIG. 6. — Cristal de gustavite I automorphe dans la galène, et montrant un maillage complexe. Un début de dissolution révèle le plan de clivage parallèle à l'allongement. Polariseurs croisés, sous huile.

Euhedral crystal of gustavite I in galena, with complex twinning. A partial dissolution reveals a cleavage plane parallel to the elongation. Crossed polars, with oil.

alors que se termine la cristallisation du quartz. Vient ensuite la première génération de sulfosels de Pb-Ag/Bi, suivie de la galène (accompagnée d'un peu de sphalérite et d'or natif). La figure 9 illustre ce deuxième stade.

— un troisième stade, tout à fait tardif, conduit à une dissolution partielle des sulfosels précédents, et à la formation de cosalite argenterifère et

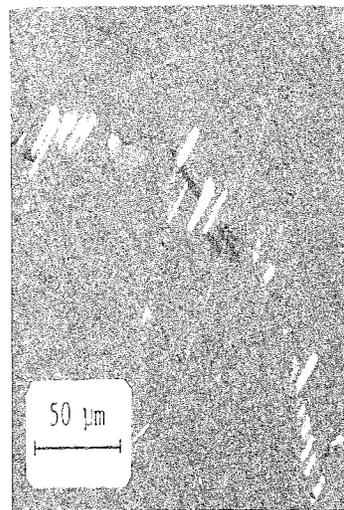


FIG. 7. — Petits cristaux de gustavite II aux joints des cristaux de galène. Ces petits cristaux montrent le plus souvent une orientation préférentielle relativement aux cristaux de galène (remplacement épitaxique). Polariseurs croisés, sous huile.

Small crystals of gustavite II along boundaries of galena crystals. These crystals are preferentially oriented relatively to galena crystals (epitaxial replacement). Crossed polars, with oil.



FIG. 8. — Cristal de heyrovskyite riche en Ag et Bi (H - gris clair) dans la galène (gris sombre). Ce cristal a subi une forte dissolution à partir de fractures quelconques ou orientées suivant le plan de clivage ; les zones dissoutes ont été cimentées par de la galène englobant de nombreux petits cristaux automorphes de gustavite II (blanc ou noir). Polariseurs croisés, dans l'air.

Ag- and Bi-rich heyrovskyite crystal (H - light grey) in galena (dark grey). This crystal has been strongly dissolved along uneven fractures or cleavage planes. Dissolved area have been cemented by galena including numerous small automorphic crystals of gustavite II (white or dark). Crossed polars, in air.

de gustavite II. Corrélativement apparaissent les veinules à chalcopryrite - pyrite microcristalline - marcasite (avec un peu de sphalérite et de cuivre gris). C'est à ce stade que se rattachent probablement la déstabilisation de la pyrrhotite, ainsi que la formation de bismuth natif.

3.2. Le quartz et ses inclusions fluides

Le quartz massif est très homogène, de teinte gris clair. En lame mince, il présente une texture microcristalline à grains finement suturés, peu recristallisés, et à extinction roulante prononcée. Ces caractères sont typiques des quartz pneumatolytiques.

L'étude microthermométrique des inclusions fluides montre qu'il s'agit d'inclusions carboniques contenant une phase aqueuse très légèrement saline. La phase carbonique est constituée de CO₂ pur.

Ces inclusions homogénéisent soit en phase vapeur, soit en phase liquide, dans une même gamme de températures centrée autour de 350 °C (Figure 10). Ceci suggère soit un phénomène d'ébullition, où le fluide piégé se trouve au voisinage de la courbe à deux phases liquide/vapeur, soit, plus vraisemblablement, le piégeage d'un fluide proche de sa densité critique. Pour cette température, par référence au système H₂O-CO₂, la pression minimale de piégeage serait d'environ 320 bars (soit 1 à 3 km de recouvrement).

On note la présence d'une seconde famille d'inclusions, très peu nombreuses. Purement aqueuses, avec environ 20 % éq. pds NaCl, elles homogénéisent vers 360 °C. Pour une pression de 320 bars, la température de piégeage serait d'environ 400 °C.

Les inclusions riches en CO₂ sont probablement à l'origine du transport du tungstène et de son dépôt sous forme de scheelite. Elles sont en effet très semblables aux inclusions décrites par Brill et Ramboz (1982) dans les concentrations stannowolframifères du centre et du sud du Massif Central. Dans ces régions, les fluides révèlent une abondance du CO₂, ainsi qu'une faible salinité (0 à 8 % éq. pds NaCl) ; de plus le domaine de transition inclusions à vapeur



FIG. 9. — Succession minéralogique typique du stade 2 : quartz (noir) → mispickel automorphe (M) avec inclusion de pyrrothite (fléchée) → gustavite I automorphe (g - en blanc) → galène (G). Polariseurs légèrement décroisés, dans l'air.

Typical mineralogical sequence of the stage 2 : quartz (black) → euhedral arsenopyrite (M) with a pyrrhotite inclusion (arrow) → euhedral gustavite I (g - white) → galena (G). Slightly uncrossed polars, in air.

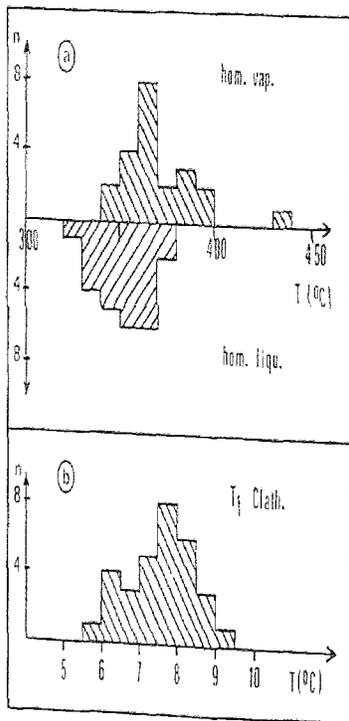


FIG. 10. — Inclusions fluides du quartz. a - histogramme des températures d'homogénéisation en phase vapeur (vers le haut) ou en phase liquide (vers le bas). b - histogramme des températures de fusion des clathrates.

Fluid inclusions in the quartz. a - histogram of homogenization temperatures (as vapor phase : above ; as liquid phase : below). b - histogram of melting temperatures of the clathrates.

dominante/inclusions à liquide dominant se situe entre 330 et 400 °C (gisements de Saint-Ouge, Bonnac, Scoufour et Vèze). Ramboz (1980) a de plus souligné la nécessité d'une tectonique active pour la mise en circulation des vapeurs carboniques : cette condition est réalisée à La Roche-Balue, qui se situe à quelques kilomètres de la branche la plus méridionale du faisceau linéaire sud-armoricain.

Sur la base des caractéristiques métallogéniques générales définies par Ramboz (1980) pour les gisements d'étain-tungstène, à La Roche-Balue, les inclusions aqueuses riches en chlorures représenteraient un fluide plus tardif, issu non d'un effet de mélange avec des fluides de l'encaissant, mais plutôt d'une évolution au niveau de la source. En effet, le départ initial d'un fluide à dominante carbonique (par exemple par suite d'une chute brusque de la pression due à l'ouverture du système) aurait pu entraîner la formation d'une saumure résiduelle, apte à mobiliser et à concentrer les métaux solubles sous forme de complexes chlorurés (Pb, Zn, Ag, et probablement Cd), sans évolution notable de la température. Ce fluide chloruré, mis ensuite en circulation, aurait alors déposé galène, sulfosels primaires et sphalérite, postérieurement à la scheelite et au mispickel.

3.3. Examen du mispickel

Le mispickel, principal constituant de la minéralisation, se présente en cristaux inférieurs à 0,5 cm, formant parfois des agrégats centimétriques dans le quartz massif, ou à l'inverse se présentant à l'état disséminé dans l'encaissant, en liaison avec des veinules quartzuses. Il est surtout abondant au sommet du front de taille.

La fracturation du mispickel, qui précède le dépôt de galène et sulfosels précoces, révèle parfois un plan de clivage. De plus, certains cristaux montrent un maillage mécanique polysynthétique (Figure 11), rarement observé (Ramdohr, 1969). Ce type de maillage, retrouvé depuis dans une autre minéralisation péri-batholitique du Massif Armoricain (Bazoges-en-Pailleurs, Vendée), serait indicatif de contraintes exercées dans des conditions de T et P relativement élevées (à l'exemple des conditions "pneumatolytiques" régnant dans ces deux cas d'observation).

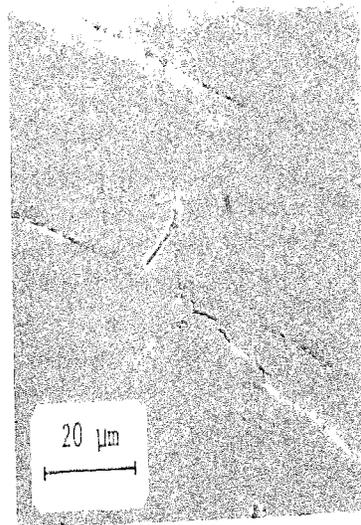


FIG. 11. — Maillage polysynthétique très fin d'un cristal de mispickel, suivant deux directions. Ce maillage d'origine mécanique sert d'amorce à des clivages. Polariseurs croisés, sous huile.

Very small polysynthetic twinning of arsenopyrite along two directions. This mechanical twinning induces some cleavages. Crossed polars, with oil.

La non-stœchiométrie du mispickel a été étudiée sur la base des travaux de Kretschmar et Scott (1976). Pour cela, un échantillon homogène de La Roche-Balue a été défini comme étalon secondaire (Moëlo et al., 1985). Plusieurs échantillons contiennent des traces de cobalt (au plus 0,10 % - Tableau II) ; nickel et antimoine

n° échant.	Fe (+ Co)		As		S		Eten.
	ten. - % at.						
43 751	33,05	33,00	46,70	34,00	19,30	32,95	99,85
43 754	33,95	33,05	46,70	33,90	19,40	33,05	100,05
43 756	34,05	33,20	46,00	33,45	19,55	33,35	99,60
43 757	34,25	33,30	46,00	33,75	19,40	32,95	100,35
43 759	34,15	33,20	46,85	34,00	19,30	32,85	100,30
43 760	33,90	33,05	47,10	34,30	19,10	32,65	100,10
43 765a	34,10*	33,00	47,00	34,00	19,50	33,00	100,60
43 765b	34,05**	33,20	47,10	34,30	19,00	32,50	100,15

*Co 0,10 % - ** Co 0,08 % (12m. dissoc. = 0,04 %)

TABLEAU II. — Analyses du mispickel de La Roche-Balue à la microsonde électronique. Microsonde C.N.R.S.-Université-B.R.G.M., Orléans - Analyste : D. Ohnenstetter (C.N.R.S.). Conditions opératoires : 20 kV, 15 nA. Etalons : mispickel Asp 200 (pour Fe K α , As L α et S K α - Kretschmar et Scott, 1976) - Co métal (Co K α) (Ni, Sb et Au non détectés). Chaque échantillon : moyenne de 5 analyses de 6 s chacune.

Electron microprobe analyses of arsenopyrite from La Roche-Balue. Each polished section : mean of five point-analyses.

n'ont pas été détectés. La concentration atomique en As varie peu, de 33,5 à 34,3 at. % (Figure 12). Dans le diagramme T/a_{S2} (Figure 13), en prenant un domaine de cristallisation du mispickel compris entre 350 et 400 °C (d'après les inclusions fluides), cet intervalle de composition indique une activité en soufre du milieu de dépôt

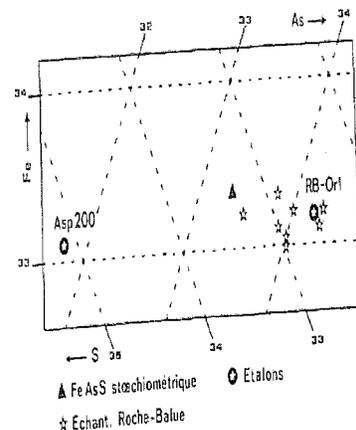


FIG. 12. — Représentation dans le système Fe-As-S (% at.) des analyses à la microsonde du mispickel de La Roche-Balue (étoiles). Asp 200 : étalon de Kretschmar et Scott (1976) ; RB-Orl : étalon secondaire défini sur un échantillon de La Roche-Balue (Moëlo et al., 1985).

Projection in the Fe-As-S system (at. %) of arsenopyrite microprobe analyses from La Roche-Balue (stars). Asp 200 : standard of Kretschmar and Scott (1976) ; RB-Orl : secondary standard defined from a sample from La Roche-Balue (Moëlo et al., 1985).

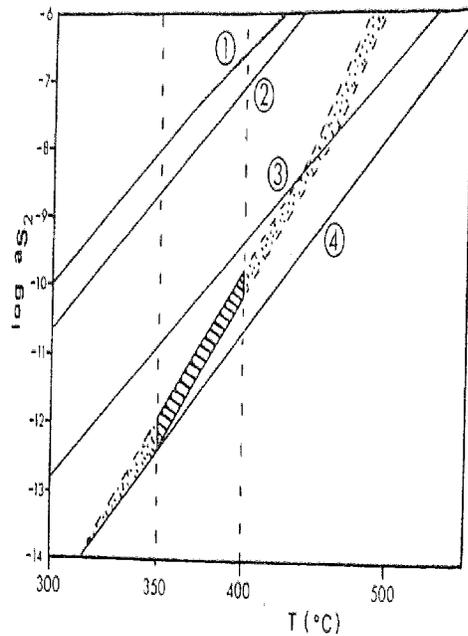


FIG. 13. — Définition du domaine de formation du mispickel de La Roche-Balue en fonction de T et a_{S_2} (hachuré). En pointillés : domaine de stabilité du mispickel déterminé par les valeurs extrêmes du pourcentage atomique en As (cf. figure 12 - sur la base des données de Kretschmar et Scott, 1976). 1 - limite supérieure de stabilité du mispickel ; 2 - équilibre pyrite-pyrrothite ; 3 - limite supérieure de stabilité de la löllingite ; 4 - limite inférieure de stabilité du mispickel.

Delimitation of the formation field of La Roche-Balue arsenopyrite in (T, a_{S_2}) diagram (hatched area). Dashed lines : stability field of the arsenopyrite delimited by the maximal and minimal values of As atomic percentage (see figure 12 - after data of Kretschmar and Scott, 1976). 1 - upper stability limit of arsenopyrite ; 2 - pyrite-pyrrothite equilibrium ; 3 - upper stability limit of löllingite ; 4 - lower stability limit of arsenopyrite.

durant le deuxième stade comprise entre $10^{-9,8}$ et $10^{-12,5}$.

Les conditions de formation du mispickel se situent ainsi dans la limite inférieure de son champ de stabilité en fonction de a_{S_2} . Dans ce domaine, le mispickel est compatible avec la pyrrothite, mais se situe très en dessous du domaine de stabilité de la pyrite. A La Roche-Balue, mispickel et pyrite ne peuvent donc être co-génétiques.

Remarque : A l'occasion d'un réexamen du rôle du mispickel comme géothermomètre, Sharp *et al.* (1985) critiquent certaines conclusions de l'étude de Kretschmar et Scott (1976), et envisagent deux interprétations différentes en ce qui concerne le tracé des courbes d'isoconcentration en As dans le champ commun de stabilité du mispickel et de la löllingite en fonction de T et a_{S_2} :

— lorsque mispickel et löllingite coexistent en équilibre, le rapport As/S ne devrait pas varier à température donnée, et les courbes d'isoconcentration en As devraient alors être parallèles à l'axe des ordonnées, correspondant à a_{S_2} (Figure 9 de ces auteurs) ;

— par contre, en l'absence de löllingite, lorsque le mispickel est en équilibre avec la pyrrothite, les cour-

bes d'isoconcentration en As ne devraient pas montrer d'inflexion lorsqu'elles franchissent la droite correspondant à la limite supérieure de stabilité de la löllingite ($\text{löllingite} + S_2 \rightarrow \text{mispickel} + \text{As}$).

La première de ces deux interprétations postule que la löllingite vérifie toujours la formule stœchiométrique FeAs_2 , et est donc totalement dépourvue de soufre. Or l'analyse à la microsonde électronique de löllingites naturelles révèle des teneurs significatives en soufre (ex. : 2,2 % S dans la löllingite de Bonnac-Massif Central français), et la formule de la löllingite doit donc s'écrire $\text{FeAs}_{2-x}\text{S}_x$ ($x = 0,15$ à Bonnac). Comme pour le mispickel, cette non-stœchiométrie est certainement tributaire des conditions de T et a_{S_2} du milieu, et cette première interprétation de Sharp *et al.* (1985) doit donc être rejetée.

La seconde interprétation est en revanche tout à fait justifiée, ce qui conduit à penser que l'existence d'un point anguleux dans les courbes d'isoconcentration en As au passage de la droite marquant la limite supérieure de stabilité de la löllingite ne serait qu'un artefact dû à un mauvais positionnement relatif des courbes d'équilibre considérées par Kretschmar et Scott (1976), inhérent aux incertitudes des données thermodynamiques. En l'absence de données thermodynamiques plus précises (ou plus cohérentes), le diagramme construit par ces deux auteurs figurant les variations

de la concentration atomique en As du mispickel en fonction de T et a_{S_2} nous semble donc actuellement le plus justifié.

Un raisonnement analogue peut être tenu pour le tracé des courbes d'isoconcentration en As du mispickel au passage pyrrothite-pyrite et dans le domaine commun de stabilité du mispickel et de la pyrite, ce dernier sulfure pouvant incorporer un peu d'arsenic. Il est donc fort possible que les courbes d'isoconcentration en As ne présentent en fait aucun point anguleux dans tout le champ de stabilité du mispickel en fonction de T et a_{S_2} .

4. LES SULFOSELS DE Pb-Ag/Bi

On distingue deux générations de sulfosels de bismuth : des cristaux précoces bien développés, atteignant parfois le millimètre (gustavite I, vikingite et heyrovskyite argentifère), et des cristaux tardifs beaucoup plus petits (moins d'une vingtaine de microns), issus de l'altération des premiers (cosalite argentifère et gustavite II). Tous ces sulfosels sont étroitement subordonnés à la galène, où ils sont systématiquement présents (Tableau I).

4.1. Description microscopique

L'examen au microscope métallographique des sulfosels de Pb-Ag/Bi de La Roche-Balue a permis de mieux dégager des critères qualitatifs de distinction de ces espèces, et de compléter ainsi les données originales de Karup-Møller (1970 ; 1977). Cela concerne tout spécialement le mode de maillage de certaines espèces, qui n'avait été observé jusqu'à présent en section polie que dans la gustavite.

Cristaux précoces de gustavite I, vikingite et heyrovskyite argentifère

En section polie, ces sulfosels apparaissent en cristaux indépendants, avec un allongement prononcé (L/l voisin de 5). Ils sont systématiquement automorphes dans la galène (Figures 5 et 6), éventuellement dans le quartz. La transparence du quartz permet de déceler une striation prononcée de certains cristaux selon l'allongement. Un clivage parfait suivant cet allongement (selon le plan de maillage polysynthétique (010) de la vikingite) s'observe fréquemment, en liaison avec des déformations tardives (Figure 6).

Ce clivage, présent dans les trois espèces, n'est donc pas tributaire de la préexistence de plans de maclé ou de lamelles d'exsolutions. Un clivage moins net apparaît parfois perpendiculairement à l'allongement. Des cristaux fortement déformés montrent occasionnellement des plans de dislocation sub-perpendiculaires à l'allongement.

En lumière polarisée non analysée, les coupes les plus anisotropes de ces sulfosels ont leur pouvoir réflecteur moyen (lumière blanche) qui chevauche celui de la galène. Par contraste avec la galène, ces plages présentent une très légère teinte jaune verdâtre, semblable à celle présentée par la ménéghinite, mais moins affirmée.

Entre polariseurs croisés, les cristaux en coupe sub-longitudinale montrent une anisotropie très nette, maximale dans la gustavite. Les teintes de polarisation sont par contre peu affirmées, visibles surtout au voisinage de la position d'extinction ; elles varient du bleu-violacé au brunâtre, sans différence sensible entre les trois sulfosels. On observe parfois des cristaux de vikingite avec un cœur de gustavite I, ou des cristaux de heyrovskyite avec également un cœur de gustavite, sans vikingite intermédiaire (mais celle-ci peut s'observer à proximité immédiate en cristaux indépendants). L'ordre de cristallisation des sulfosels primaires apparaît peu rigoureux, et tend à traduire une évolution vers le pôle PbS, dans des conditions proches de l'équilibre.

La vikingite se caractérise par un maillage polysynthétique bien développé, parallèle à l'allongement (Figure 5), symptomatique d'une symétrie monoclinique (Makovicky et Karup-Møller, 1977b). La heyrovskyite, orthorhombique, n'est pas maclée, tandis que la gustavite montre un maillage faiblement contrasté, irrégulier (Figure 6), indicatif d'une symétrie monoclinique. Ce maillage, déjà décrit à Ivigtut (Karup-Møller, 1970), est semblable à celui de l'andorite IV, son équivalent antimonifère ("quadrandonite" de Moëlo *et al.*, 1984 ; cf. photo de l'andorite *in* Picot et Johan, 1977). Certains cristaux de vikingite révèlent ce même type de maillage qui se superpose au maillage polysynthétique, ce qui semble indiquer une symétrie effective triclinique. Puisque l'égalité d'éclairement de ces deux types de maclé s'obtient pour deux positions différentes de la platine du microscope, il s'agit de deux lois de maclé distinctes. Cela se comprend

si l'on considère que, pour un même système d'axes cristallographiques, la gustavite est décrite comme monoclinique avec l'angle β proche de 107° (Harris et Chen, 1975), et la vikingite avec γ proche de 95° (Makovicky et Karup-Møller, 1977b).

Deux cristaux de la série gustavite-lillianite à pourcentage de substitution particulièrement bas (voisin de 53 % - cf. paragraphe 4.2.1.) ne révèlent pas le maclage typique de la gustavite ; dès lors, leur symétrie serait orthorhombique, impliquant leur rattachement direct à la lillianite. Ces cristaux pourraient être qualifiés de lillianite riche en Ag-Bi, en reprenant une dénomination analogue à celle utilisée dans la série de la heyrovskyite.

La présence ou non d'un maclage ainsi que la reconnaissance de son type permettent donc, en théorie, de différencier gustavite, heyrovskyite et vikingite. Cependant l'observation des deux types de maclage exige une très bonne finition du polissage, et le contraste entre domaines de maclage, toujours faible, peut s'atténuer jusqu'à devenir imperceptible dans certains plans de coupe. L'identification optique de chaque cristal n'est donc pas systématique. La lillianite riche en Ag-Bi, observée une seule fois en cristaux

indépendants, a probablement une anisotropie plus prononcée que la heyrovskyite, mais la distinction de ces deux espèces par simple observation apparaît particulièrement aléatoire.

Au fort grossissement ($\times 1250$), sous huile, les cristaux de gustavite I révèlent un système de très fines lamelles d'exsolution (de l'ordre du micron, ou moins), selon deux directions. Ces lamelles se pincent en biseau en bordure des cristaux, ce qui permet de voir que la matrice est seule responsable de l'effet de maclage. Les deux systèmes de lamelles correspondent à deux orientations distinctes du réseau cristallin de la phase exsolvée (deux positions distinctes de la platine pour avoir l'égalité d'éclairage entre un système de lamelles et la matrice). Enfin, le maclage est perturbé par les lamelles d'exsolution, ce qui signifie que le maclage est apparu postérieurement (ou, à la limite, de manière synchrone) à la formation des exsolutions.

L'examen au microscope électronique à balayage d'un cristal composite de gustavite I (Figure 14) permet de mieux discerner cette intercroissance lamellaire. Dans la partie centrale du cristal, la phase la plus claire, c'est-à-dire un composé du type de la lillianite riche en Ag-Bi décrite ci-dessus, prédomine sur la phase som-



FIG. 14. — Image M.E.B. (électrons rétro-diffusés) d'un cristal de gustavite I. Il s'agit en fait d'un cristal composite associant de la gustavite (lamelles gris sombre) et un terme pauvre en argent et bismuth de la série lillianite-gustavite (lamelles gris clair). En blanc : galène ; en noir : quartz.

S.E.M. photograph (back-scattered electrons) of a crystal of gustavite I. This composite crystal corresponds to the association of gustavite (dark grey lamellae) and an Ag- and Bi-poor member of the lillianite-gustavite series (light grey lamellae). White : galena ; black : quartz.

bre (gustavite *sensu-stricto*). Par contre, en bordure du cristal, la gustavite est prédominante, voire seule présente. L'hétérogénéité de cette texture semble trahir l'existence d'une solution solide continue à la température de formation du cristal, avec une évolution de sa composition en cours de croissance vers le pôle gustavite.

Un tel système d'exsolutions a été décrit pour la gustavite d'Ivigtut (Karup-Møller, 1970), et son analyse cristallographique discutée par Makovicky et Karup-Møller (1977b). Une texture très semblable a également été reconnue par Karup-Møller et Makovicky (1979) dans un échantillon de pavonite, avec un réseau dense de lamelles d'exsolutions de cupropavonite, apparemment suivant deux plans du réseau cristallin.

Toujours au plus fort grossissement, les cristaux de vikingite montrent parfois un système lamellaire identique, à la limite de la visibilité. Cette texture très fine, peu contrastée, est uniforme dans tout le cristal, et les deux phases exsolvées (?) seraient en proportions voisines (pas de matrice). Il n'a cependant pas été possible de distinguer cette texture au microscope électronique à balayage.

Dans la gustavite comme dans la vikingite, puisque les deux directions de lamelles sont d'autant plus proches que la coupe est sublongitudinale, les plans d'exsolution sont parallèles à l'allongement (et obliques par rapport aux feuilletés des structures cristallines). L'eskimote, révélée par l'étude radiocristallographique (paragraphe 4.3.), n'a pas été retrouvée au microscope.

Cristaux tardifs de gustavite II et de cosalite

La plupart des cristaux de gustavite II (Figures 7 et 8), très petits, ne sont pas maclés. Dans les cristaux les plus gros de cette génération, le maclage n'est en aucun cas perturbé par des lamelles d'exsolution, prouvant leur formation tardive.

La cosalite se distingue des trois autres sulfosels par ses teintes de polarisation dans les tons bruns-jaunâtres, une anisotropie plus faible, et l'absence de tout maclage. Ses cristaux sont généralement plus gros que ceux de gustavite II ; ils sont également automorphes, mais avec un allongement moins prononcé (Figure 4).

4.2. Analyse à la microsonde électronique

Cette approche confirme et précise les différenciations établies par examen au microscope métallographique et au microscope électronique à balayage.

Analyse simplifiée

Une première série analytique a été faite sur la base d'un programme simplifié, limité aux éléments majeurs, plus quelques éléments mineurs parmi les plus communs (Sb, As...), non détectés dans cette première procédure. 200 analyses ont été effectuées sur une soixantaine de cristaux sélectionnés dans quinze sections polies. La figure 15 visualise cristal par cristal les analyses ainsi obtenues, qui se distribuent de manière très fidèle au voisinage immédiat des lignes de substitution correspondant à N = 3 (cosalite argentifère), 4 (série gustavite - lillianite), 5,5 (vikingite) et 7 (heyrovskyite argentifère).

En négligeant les écarts éventuels relativement à ces lignes idéales de substitution, on voit que :

- le pourcentage de substitution varie dans les analyses de heyrovskyite entre 42 et 55 % ;
 - celui des analyses de vikingite varie de manière assez étroite, entre 49 et 60 % ;
 - celui des analyses de la série gustavite - lillianite varie par contre fortement, de 53 à 95 %.
- Le sous-ensemble qui se rapporte à la gustavite I explique l'essentiel des fluctuations (de 53 à 80 %), dues à la prédominance de cristaux composites de gustavite à exsolutions lamellaires de lillianite riche en Ag-Bi. Les extrêmes de ce sous-ensemble se rapprochent des compositions des deux phases pures, matrice et exsolutions : la matrice a un pourcentage de substitution supérieur ou égal à 80 %, et les exsolutions un pourcentage inférieur ou égal à 53 %. Les analyses les plus fréquentes se situent au voisinage d'un pourcentage égal à 73 % : c'était probablement la composition moyenne des cristaux composites avant démixtion.

Dans le cristal composite de gustavite I examiné au microscope électronique à balayage (Figure 14), les deux types de lamelles associées ont fait l'objet d'une analyse comparative de leur rapport Pb/Bi à l'aide du spectromètre dispersif d'énergie couplé à l'appareil. En assignant aux lamelles de gustavite *sensu-stricto* un pourcentage

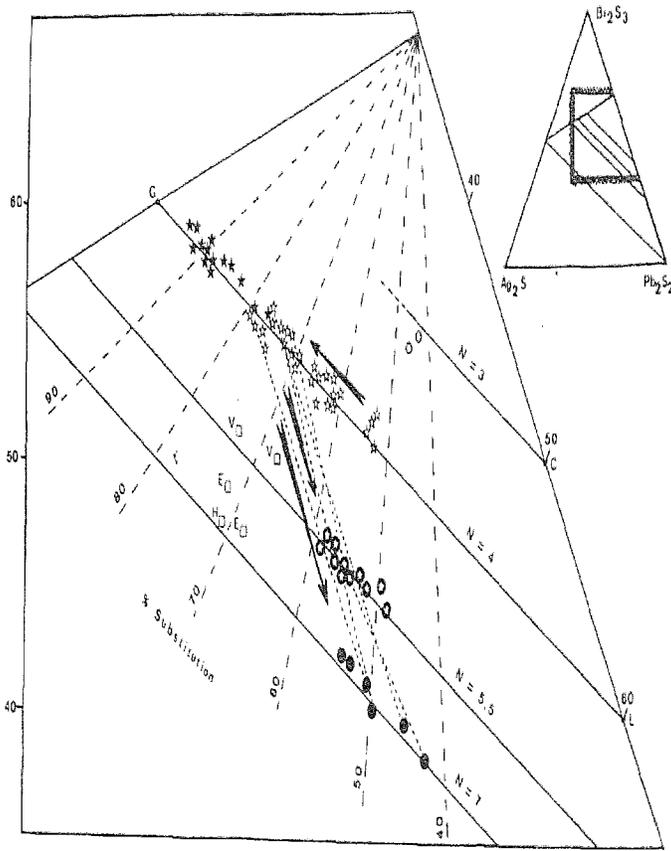


FIG. 15. — Représentation dans le système $Pb_2S_2-Bi_2S_3-Ag_2S$ de l'analyse à la microsonde (limitée aux majeurs) des sulfosels de plomb. Etoiles blanches : gustavite I ; étoiles noires : gustavite II ; étoiles blanche dans ronds noirs : vikingite ; ronds noirs : heyrovskite riche en Ag et Bi ; O : cosalite argentifère. C, L et G : pôles cosalite (C), lillianite (L) et gustavite (G). V et E : analyses de la vikingite (V) et de l'eskimoteite (E) d'Ivigtut (Makovicky et Karup-Møller, 1977b) ; H : analyse de la heyrovskite riche en Ag et Bi de Castlegar (Karup-Møller et Makovicky, 1981). Flèches : polarités géochimiques déduites de zonalités de croissance (gustavite) ou de relations d'épitaixie entre sulfosels primaires.

Projection in the $Pb_2S_2-Bi_2S_3-Ag_2S$ system of the first set of microprobe analyses of lead sulfosalts (only major elements were analysed). White stars : gustavite I ; black stars : gustavite II ; white stars in black circles : vikingite ; black circles : Ag- and Bi-rich heyrovskite ; O : Ag-cosalite. C, L and G : ideal cosalite (C), lillianite (L) and gustavite (G). V and E : analyses of vikingite (V) and eskimoteite (E) from Ivigtut (Makovicky and Karup-Møller, 1977b) ; H : analysis of Ag- and Bi-rich heyrovskite from Castlegar (Karup-Møller and Makovicky, 1981). Arrows : geochemical trends deduced from crystal zoning (gustavite) or epitaxial associations between primary sulfosalts.

de substitution de 80 %, les lamelles de la phase plus riche en plomb (lillianite riche en Ag-Bi) donnent un pourcentage de substitution voisin de 50 %, ce qui est très proche de la composition donnée pour deux cristaux purs de lillianite riche en Ag-Bi.

Le deuxième sous-ensemble d'analyses de gustavite montre des fluctuations restreintes, entre des pourcentages de substitution de 76 à 95 %. Il englobe le pourcentage maximal noté pour la gustavite I, et traduit donc bien la formation de gustavite II pure de manière tardive. Les pourcentages les plus bas correspondent à des cristaux de gustavite II formés directement au

contact des sulfosels primaires, tandis que les cristaux dispersés dans la galène ont des pourcentages voisins de 90 %.

Dans la figure 15, les tiretés joignent les points d'analyse faits sur des cristaux de gustavite I, vikingite et heyrovskite observés en étroite association, et ayant donc cristallisé dans des conditions très proches de l'état d'équilibre. On voit que les analyses de vikingite sont chimiquement des intermédiaires entre celles des deux autres sulfosels, et que la lignée chimique gustavite I - vikingite - heyrovskite peut être prolongée jusqu'à la composition notée pour la galène de La Roche-Balue.

Analyse approfondie de quelques cristaux

L'analyse détaillée à la microsonde des sulfosels de Pb/Sb (Moëlo, 1983) a montré la variété et la fréquence des éléments mineurs rencontrés dans ce type de structure complexe. C'est pourquoi des échantillons sélectionnés des sulfosels de La Roche-Balue ont fait l'objet d'analyses approfondies à l'aide d'un programme intégrant 15 éléments chimiques (Tableaux III à VI). Les éléments mineurs Cd, Sb et Se ont ainsi pu être détectés, plus le cuivre pour la cosalite.

Seul le cadmium est en teneur suffisante pour introduire un léger déplacement des analyses dans le système $Pb_2S_2-Ag_2S-Bi_2S_3$, en intégrant le cadmium au plomb. La fréquence du cadmium dans la série de l'andorite a été mise en évidence récemment (Moëlo *et al.*, 1984), et l'étude de Gouanvic et Babkine (1985) a révélé de même des teneurs assez élevées en cadmium dans des sulfosels identiques ou proches de ceux de La Roche-Balue.

A La Roche-Balue, la teneur en cadmium

Anal. n°	Teneurs								Σ	Ev(%)
	Pb	Cd	Ag	Bi	Sb	S	Se	Σ		
44	41,70	0,09	6,90	34,80	-	15,90	0,03	99,40	-2,6	
45	42,25	0,15	6,05	34,60	0,08	15,95	0,03	99,10	-3,3	
46	42,45	0,39	6,35	34,75	0,05	16,00	0,03	100,00	-2,4	
47	46,10	0,37	7,05	36,30	-	15,85	0,04	99,70	-1,2	
48	39,70	0,35	7,30	37,15	0,09	16,10	0,03	100,70	-1,3	
Moy.	41,24	0,27	6,73	35,52	0,04	15,96	0,03	99,79	-2,2	
Σ Me = 8 at.	3,67	0,05	1,15	3,13	-	9,19	-			

TABLEAU III. — Analyses de la heyrovskite riche en argent et bismuth de La Roche-Balue. Microsonde automatisée CAMEBAX, B.R.G.M. - C.N.R.S. (Orléans). Analyste : C. Gilles (B.R.G.M.-M.G.A., Orléans). Conditions opératoires : 20 kV, 15 nA. Temps de comptage : 6 s. Etalons : PbS(Pb Mα) - Sb₂S₃ (Sb Lα) - FeS₂ (S Kα) - Éléments : Cd (La), Ag (La), Bi (Mα), Se (La). Ev : erreur relative sur l'équilibre des valences :

$$Ev = \frac{(\Sigma val. +) - (\Sigma val. -)}{\Sigma val. -}$$

Pour les majeurs, les analyses ont été arrondies à 0 ou 5 sur la deuxième décimale.

Electron microprobe analyses of Ag- and Bi-rich heyrovskite from La Roche-Balue. Ev : relative error on valancy balance,

$$Ev = \frac{(\Sigma val. +) - (\Sigma val. -)}{\Sigma val. -}$$

Echant. n°	Anal. n°	Teneurs								Σ	Ev(%)
		Pb	Cd	Ag	Bi	Sb	S	Se	Σ		
réf. 54	54	34,15	0,52	7,15	41,60	0,06	16,30	0,04	99,80	-1,5	
	55	34,25	0,52	7,05	42,35	-	16,40	0,03	100,60	-1,2	
	56	33,35	0,50	7,60	42,30	0,07	16,25	0,02	99,50	-1,2	
	57	33,25	0,52	7,05	42,45	0,07	16,30	0,03	99,75	-1,0	
	58	33,70	0,52	7,15	41,95	0,04	16,20	0,04	99,60	-0,9	
	59	34,55	0,44	7,20	41,45	-	16,15	0,05	99,65	-0,7	
	60	33,65	0,50	6,80	41,65	-	16,30	0,03	99,25	-2,2	
	61	33,65	0,46	7,00	41,85	0,07	16,30	0,03	99,35	-1,9	
	62	34,60	0,55	7,05	41,85	0,07	16,25	0,05	99,80	-1,1	
	64	33,65	0,48	7,05	41,40	0,07	16,15	0,03	99,05	-1,4	
	65	34,20	0,57	6,90	41,05	0,08	16,10	0,05	98,95	-1,2	
	Moy.	33,91	0,51	7,04	41,81	0,05	16,25	0,04	99,61	-1,3	
	Ecart-type	0,38	0,04	0,11	0,44	0,03	0,09	0,01			
Σ Me = 26 at.	9,82	0,27	3,91	11,99	0,02	30,43	0,03				
SP 43749	43	34,50	0,46	7,05	41,05	0,317	16,40	-	99,75	-2,2	
	51	35,00	0,50	6,80	40,90	0,09	16,45	0,03	100,75	-1,9	
SP 43357	37	34,05	0,50	6,95	41,75	0,08	16,35	0,03	99,70	-1,9	
	39	34,40	0,26	7,65	41,20	0,09	16,30	0,05	99,95	-1,8	

TABLEAU IV. — Analyses de la vikingite de La Roche-Balue. Procédure analytique : cf. tableau III. Electron microprobe analyses of vikingite from La Roche-Balue (analytical conditions : see table III).

Anal. n°	Teneurs							I	Ev(%)
	Pb	Cd	Ag	Bi	Sb	S	So		
49	27,15	0,80	6,70	40,65	0,10	16,95	0,03	100,40	-2,0
50	26,60	0,72	6,75	48,95	0,14	17,00	0,02	100,26	-2,2
								+	
Moy.	26,88	0,76	6,73	40,80	0,12	16,96	0,03		
Σ Me = 5 at.	1,50	0,06	0,72	2,69	0,01	6,12	-		

TABLEAU V. — Analyses de la gustavite I de La Roche-Balue. Procédure analytique : cf. tableau III.

Electron microprobe analyses of gustavite I from La Roche-Balue (analytical conditions : see table III).

Anal. n°	Teneurs								I	Ev(%)
	Pb	Cd	Ag	Cu	Bi	Sb	S	Se		
34	35,10	0,43	2,60	1,00	43,30	0,14	16,60	0,03	99,20	-2,5
35	35,40	0,43	2,60	0,85	42,90	0,17	16,60	0,04	98,99	-3,0
36	35,60	0,43	2,70	0,95	43,85	0,10	16,60	0,03	100,26	-2,2
									+	
Moy.	35,35	0,43	2,65	0,95	43,35	0,14	16,60	0,03	99,50	-2,3
Σ Me - Cu = 4 at.	1,68	0,04	0,24	0,15	2,03	0,01	5,09	-		

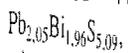
TABLEAU VI. — Analyses de la cosalite de La Roche-Balue. Procédure analytique : cf. tableau III. Cu métal comme étalon pour Cu Kα.

Electron microprobe analyses of cosalite from La Roche-Balue (analytical conditions : see table III).

(tout comme son pourcentage cationique) est d'autant plus élevée que l'espèce est pauvre en plomb. Cela s'explique qualitativement en comparant les distances moyennes Me - S mesurées ou extrapolées dans différentes structures cristallines (Shannon, 1976 ; Moëlo, 1983) pour Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ et Bi^{3+} en coordination octaédrique ou approchée :

$$\begin{aligned} Pb - S &= 2,965 \text{ \AA} & Bi - S &= 2,83 \text{ \AA} \\ Ag - S &= 2,82 \text{ \AA} & Cd - S &= 2,72 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La distance relative au cadmium est plus proche de la distance moyenne relative à Ag + Bi, que de celle relative au plomb, ce qui explique l'affinité cristalochimique de Cd pour la gustavite. La cosalite montre une teneur en cuivre voisine de 1 %, en accord avec les résultats de Srikrishnan et Nowacki (1974) et de Mozgova et Bortnikov (1980). Sa teneur en Ag est encore plus élevée (2,6 %). Cuivre et argent s'incorporent suivant des règles de substitution distinctes (ex. : $2 Pb \rightarrow Ag + Bi$; $Bi \rightarrow Pb + Cu$), qui agissent de manière opposée dans la modification du rapport Pb/Bi. En appliquant ces substitutions en sens inverse, et en intégrant Sb avec Bi, et Cd avec Pb, la formule structurale de la cosalite de La Roche-Balue, en fixant $\Sigma Me - Cu = 4$ at., devient :



très proche de la formule stœchiométrique $Pb_2Bi_2S_5$.

4.3. Etude radiocristallographique

Le diagramme de poudre obtenu sur un microprélèvement de gustavite I (Tableau VII) est assez proche du diagramme donné pour la gustavite par Harris et Chen (1975). Les autres données cristallographiques ont été obtenues par l'examen de fragments monocristallins des différents sulfosels précoces, ainsi que de gustavite II.

Cette étude par diffraction X sur monocristaux, couplée aux analyses à la microsonde électronique, est déterminante pour la caractérisation rigoureuse des assemblages de phases de la série de la lillianite. Alors qu'initialement seule la vikingite avait été identifiée (Moëlo et al., 1982), ce sont les examens préliminaires sur monocristaux qui ont révélé l'hétérogénéité de l'association de sulfosels, et ont conduit à un nouvel échantillonnage à la base de l'étude détaillée présentée ici.

Six cristaux extraits des sections polies ont été montés en chambre de Weissenberg. Les clichés de rotation et de Weissenberg ont été pris avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre (filtre : Ni). Les photos relatives aux réseaux réciproques ainsi obtenues ont été directement comparées à celles du matériel type d'Ivigut et de Castlegar (Makovicky et Karup-Møller, 1977b ; Karup-Møller et Makovsky, 1981), acquises dans des conditions opératoires identiques.

Hkl	Cancell River ¹		Roche-Balue ²		Cancell River ¹		Roche-Balue ²		
	d _{obs.}	I _{est.}	d _{obs.}	I _{est.}	d _{obs.}	I _{est.}	d _{obs.}	I _{est.}	
140	3,973	4	4,02	2	232	2,131	4	2,131	1
022	3,667	4	3,64	2	330				
150					104	2,070	4	2,092	1
032	3,379	10	3,38	10	242	2,048	6	2,048	5
200					340				
112	3,007	6	2,96	3	0100	1,959	5	1,960	2
					252				
122	2,900	8	2,89	5					
132	2,759	4	2,75	2	182	1,907	4	1,866	1
								1,779	1
					2,325	1/2			
072	2,287	3			370	1,755	5	1,749	3
					2,280	1/2			
202	2,260	3							

1 - diagramme de poudre de Harris et Chen (1975), limité aux raies d'intensité I > 2.

2 - radiation Cu Kα ; chambre de 240 mm de circonf. Analyste : F. Pillard (BRGM-MCA, Orléans).

* : raie confondue avec une raie de la galène.

TABLEAU VII. — Diagramme de poudre aux rayons X de la gustavite I.

X-ray powder diagram of gustavite I.

Dans les deux cristaux de vikingite examinés, le réseau réciproque est identique à celui de la vikingite type d'Ivigut, Groënland (Makovicky et Karup-Møller, 1977b), y compris les extinctions systématiques et la présence de faibles strates à 8 Å. Dans les deux cas également, comme a pu le montrer l'étude optique, la vikingite est maclée selon (010), avec les deux orientations inégalement représentées. Contrairement au matériel d'Ivigut, aucune traînée diffuse ne relie les réflexions appartenant aux deux orientations du cristal maclé, ce qui confirme le caractère assez grossier du maillage.

Le premier cristal de heyrovskyite à Ag-Bi étudié montre un réseau réciproque correspondant en tous points à celui noté à Castlegar (Karup-Møller et Makovsky, 1981). Ses paramètres sont $a = 13,61$ (1), $b = 30,47$ (2) et $c = 4,08$ (2) Å, ce qui s'accorde avec le pourcentage de substitution obtenu à la microsonde. Ses taches de diffraction X sont légèrement diffuses, et corrélées à de faibles traînées diffuses visibles dans les zones des réflexions les plus intenses. On note de plus dans ces zones quelques réflexions supplémentaires interposées entre les réflexions de heyrovskyite. Elles ont un aspect distinct de celles de la heyrovskyite, et correspondent exactement aux réflexions les plus intenses de l'eskimite (maclée) d'Ivigut (Makovicky et

Karup-Møller, 1977b). De l'eskimite est donc associée en phase mineure, selon les deux orientations de maclé, en épitaxie sur (ou en intercroissance avec) les cristaux de heyrovskyite riche en Ag-Bi.

Le second cristal de heyrovskyite, également inclus dans la galène, apparaît pratiquement pur, avec des traces d'eskimite en épitaxie suivant une seule des deux orientations possibles. Comme ci-dessus, les réflexions de l'eskimite ont un aspect traduisant une faible divergence angulaire, ce qui indique que cette espèce se présente probablement en très petits cristaux accolés à la surface du cristal d'heyrovskyite examiné.

L'examen d'un cristal de gustavite I a confirmé qu'il était constitué en fait de deux phases issues d'une démixtion : une phase dominante (gustavite proprement dite, avec $b = 19,72$ (2) Å), et une phase mineure intermédiaire entre la gustavite et le pôle lillianite avec $b = 20,11$ (1) Å. Le paramètre commun a est égal à 13,51 (1) Å. Les paramètres b de ces deux phases correspondent à Gus_{87} et Gus_{48} , d'après la variation linéaire de b établie pour la série gustavite - lillianite (Makovicky et Karup-Møller, 1977b). La faible strate à 8 Å, due à la seule gustavite, a pu être observée sur les clichés de rotation. Un

minuscule cristal aciculaire extrait d'une autre section s'est révélé être de la gustavite pure, sans aucune exsolution, et correspond probablement à la gustavite II.

4.4. Confrontation à d'autres données

Comme à La Roche-Balue, les cosalites de Darwin (Czamanske et Hall, 1975) et de la pegmatite Tanco (Černý et Harris, 1978) ont des teneurs élevées en argent : de 2,4 à 3,0 % pour la première, de 2,7 à 3,2 % pour la seconde (remarque : l'analyse de l'échantillon n° S-8A de "cosalite" de Tanco correspondrait plutôt à de la galénobismutite). Ces teneurs élevées et semblables, et l'association à des sulfosels d'argent, indiqueraient ainsi une saturation du réseau de la cosalite en argent, aux environs de 3 %.

La gustavite est actuellement connue dans plus d'une vingtaine de gisements. Makovicky et Karup-Møller (1977b) ont montré la grande variabilité du pourcentage de substitution dans les échantillons naturels entre les deux pôles gustavite et lillianite, variabilité prononcée à haute température, mais conduisant à des solutions solides limitées à basse température. L'apparition d'une lacune d'immiscibilité entraîne l'opposition entre composés pauvres en argent, orthorhombiques (lillianite au sens large), et composés riches en argent, monocliniques pseudo-orthorhombiques (gustavite au sens large).

Les analyses faites à La Roche-Balue montrent la présence d'un composé orthorhombique du type lillianite, de pourcentage de substitution voisin de 50 %. Un pourcentage aussi élevé a été mesuré à la microsonde par Makovicky et Karup-Møller (1977b) dans le gisement d'Agenosawa (Japon), mais il n'avait pas été possible de vérifier ce pourcentage par radiocristallographie. Pour le matériel de Kingsgate (Australie), ces auteurs ont pu, par contre, confirmer le pourcentage de 40 % trouvé à la microsonde, en mesurant les paramètres du réseau à partir d'un diagramme de poudre aux rayons X.

À La Roche-Balue, les intercroissances gustavite I/lillianite correspondraient initialement à un composé intermédiaire orthorhombique, qui s'est ensuite décomposé en gustavite (proche de G_{87}), formant la matrice, et un terme du type

lillianite (proche de G_{50}), en lamelles d'exsolution. À Ivigtut, les deux phases exsolvées correspondent à $G_{87,5}$ et G_{25} (Makovicky et Karup-Møller, 1977b), et indiquent donc une lacune d'immiscibilité plus prononcée, ce qui indique que les deux minéralisations d'Ivigtut et de La Roche-Balue ont subi des évolutions thermiques différentes.

À la Roche-Balue, la gustavite II, dépourvue de toute exsolution, correspond d'emblée à la forme monoclinique de basse température.

Vikingite et heyrovskyite argentifère sont moins fréquentes que la gustavite. La vikingite, définie à Ivigtut (Makovicky et Karup-Møller, 1977b), est probablement présente à Darwin (sulfosel du type II - Czamanske et Hall, 1975), à Kii-Teberda (Ontoev *et al.*, 1980), à Corrie Buie (Patrick, 1984) et à Monteneme (Gouanvic et Babkine, 1985). La heyrovskyite argentifère, définie à Castlegar (Karup-Møller et Makovicky, 1981), est également présente à Darwin, selon ces auteurs, ainsi qu'à Corrie Buie et Monteneme ("schirmérite" de Gouanvic et Babkine, 1985). Dans ces deux derniers gisements, seules sont indiquées les analyses à la microsonde, et il pourrait aussi bien s'agir d'un dimorphe monoclinique du type de l'eskimote (Makovicky et Karup-Møller, 1977b).

L'association de plusieurs sulfosels homologues de la lillianite, suivant une lignée chimique joignant une composition type gustavite à une composition type heyrovskyite argentifère, a été déjà notée dans d'autres minéralisations :

— à Darwin, il s'agit de l'association des sulfosels des types III (gustavite), II (vikingite) et IV (heyrovskyite argentifère) de Czamanske et Hall (1975) ;

— à Treasury Mine (Colorado), les fluctuations chimiques de la schirmérite dessinent une lignée semblable (Makovicky et Karup-Møller, 1977b) ;

— à Corrie Buie, les analyses de sulfosels données par Patrick (1984) se distribuent dans leur majorité selon une telle lignée ;

— enfin on retrouve cette lignée dans les analyses de sulfosels de Monteneme (Gouanvic et Babkine, 1985).

Dans la plupart des cas, cette lignée chimique peut être prolongée jusqu'à la galène coexistante, riche en Ag et Bi :

— jusqu'à 7,4 % Bi et 2,5 % Ag dans la galène de Darwin incluant la heyrovskyite ;

— jusqu'à 4,0 % Bi et 0,5 % Ag dans celle de Corrie Buie ;

— 5,8 % Bi et 2,8 % Ag à Monteneme ;

— et enfin 3,1 % Bi et 1,6 % Ag à La Roche-Balue.

On peut signaler en complément les teneurs maximales de 7,6 % Bi et 4,2 % Ag notées dans la galène associée à la heyrovskyite argentifère de Castlegar (Karup-Møller et Makovicky, 1981).

Cette lignée chimique, qui peut-être définie dans la majorité des cas (sauf peut-être à Corrie Buie), comme une évolution à proportion pratiquement constante en Ag dans le système Pb-Ag-Bi, s'oppose à celle observée à Ivigtut, correspondant à une évolution à proportion pratiquement constante en Pb (Makovicky et Karup-Møller, 1984).

5. DISCUSSION DES CONDITIONS DE GENÈSE DE L'ASSOCIATION PRIMAIRE À SULFOSELS DE Pb-Ag/Bi DE LA ROCHE-BALUE

Mise à part la paragenèse terminale à chalcopryrite - pyrite - marcasite et sulfosels secondaires, très probablement épithermale, la minéralisation de La Roche-Balue apparaît typiquement comme une minéralisation post-magmatisme acide, faisant transition entre le domaine pneumatolytique et le domaine hypothermal. Ce sont là des conditions de dépôt analogues à celles décrites pour d'autres occurrences de ces sulfosels, en particulier dans le district à tungstène de Monteneme (Gouanvic et Babkine, 1985).

La formation conjointe, sans ordre de succession rigoureux, de gustavite I, vikingite et heyrovskyite argentifère, alors que la vikingite a une composition chimique intermédiaire entre les deux autres sulfosels, est assez curieuse. La vikingite correspond cristallogiquement à l'alternance régulière de feuillettes simples du type gustavite (G) et du type heyrovskyite (H), soit la séquence : ...G-H-G-H-G-H... Un plan d'accolement du maclage polysynthétique peut correspondre à une irrégularité dans cette séquence : ...G-H-G-H-G-H... ; à l'inverse, un désordre prononcé conduirait à une phase du type de la schirmérite décrite par Makovicky et Karup-Møller (1977b).

D'un point de vue thermodynamique, la formation de vikingite serait favorisée relativement à la formation d'un mélange ou d'une intercroissance désordonnée de gustavite et d'heyrovskyite. Selon cette conception, la formation de schirmérite à la mine Treasury (Colorado) refléterait alors des conditions de cristallisation éloignées de l'équilibre thermodynamique, à partir d'une solution dont la composition chimique évoluerait rapidement. À l'inverse, l'ordre de succession très peu marqué de La Roche-Balue indique que les changements dans le régime général de dépôt des sulfosels primaires ont été très progressifs. Il est difficile d'analyser plus en détails cette question, faute de données expérimentales concernant les conditions de stabilité de la vikingite et de la heyrovskyite riche en Ag-Bi.

La formation tardive de l'association gustavite II - cosalite argentifère, en présence de galène, dans des conditions épithermales probables, au détriment des sulfosels précoces, semble indiquer une instabilité de ces sulfosels à basse température. Plus précisément, il y aurait instabilité de la vikingite, de la heyrovskyite argentifère et du terme pauvre en argent (lillianite au sens large) exsolvé dans la gustavite I. Cette déstabilisation pourrait ne pas être *directement* tributaire de la température, mais être une conséquence de la présence de cuivre en solution, incorporé sélectivement ensuite dans la cosalite, dont la formation serait alors privilégiée.

L'étude expérimentale du système $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$ par Hoda et Chang (1975) à 400 °C et 500 °C donne des résultats apparemment contradictoires avec les observations faites sur des associations naturelles. Ces auteurs n'ont en effet synthétisé aucun composé ayant N supérieur à 4 (en dehors du sous-système $PbS-Bi_2S_3$), bien que le domaine de température exploré recoupe celui indiqué par les inclusions fluides à La Roche-Balue. Les essais tentés à 300 °C n'ont pas permis d'atteindre l'état d'équilibre, et on peut se demander s'il n'en a pas été de même à 400 °C, pour des compositions globales de départ proches du pôle PbS. On doit ajouter enfin que l'interprétation des diagrammes de poudre réalisés sur des mélanges d'homologues de la lillianite se heurte à de nombreuses difficultés, et la nature exacte de certains composés synthétisés a pu ainsi échapper à l'examen de ces auteurs.

Un autre problème est celui du rôle éventuel des éléments mineurs dans la modification des conditions de stabilité des sulfosels considérés. Le cuivre à l'état divalent semble favoriser la formation de l'assemblage (cosalite + galène) au détriment de la lillianite (Sugaki *et al.*, 1982; Karup-Møller et Makovicky, en prép.). Tout comme le cuivre, le cadmium peut jouer un rôle significatif; mais on ne dispose jusqu'à présent d'aucune étude expérimentale relative aux sulfosels de plomb impliquant le pôle CdS, et le cadmium a généralement été omis dans l'analyse des autres occurrences de sulfosels homologues de la lillianite.

6. CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE ET SIGNIFICATION MÉTALLOGÉNIQUE DE L'ASSOCIATION DE LA ROCHE-BALUE

L'indice filonien hypothermal de La Roche-Balue se caractérise par l'association métallique W - As - (Pb, Bi, Ag). Le molybdène est négligeable et aucun minéral porteur d'étain n'a été identifié jusqu'à présent. De même Sb est tout à fait mineur par rapport à Bi, ainsi que Cu et Zn par rapport à Pb. La présence de cadmium doit par contre être soulignée.

Ce type d'association géochimique, avec de plus le tungstène exprimé sous forme de scheelite et non de wolframite, ne se rattache à aucun type connu en France dans les minéralisations de départ acide. En revanche, on peut le rattacher à l'association à galène - heyrovskyite riche en Ag-Bi, avec scheelite, décrite par Karup-Møller et Makovicky (1981) à Castlegar (Colombie Britannique). La parenté géochimique avec la minéralisation de Monteneme (Espagne) est également assez nette.

Sur le plan minéralogique, cet indice est remarquable par la présence conjointe et systématique, dans la galène, de sulfosels homologues de la lillianite, principalement gustavite, vikingite et heyrovskyite riche en Ag-Bi. En France,

la gustavite a été identifiée récemment à Salsigne (Moëlo *et al.*, 1982), ainsi que dans deux autres gisements (Marcoux et Picot, 1985; C. Laforêt, BRGM Orléans - communication orale). Par contre, la vikingite et la heyrovskyite riche en Ag-Bi n'avaient jamais été signalées, de même que l'eskimouite et le composé de type lillianite.

La présence de cadmium en teneur sensible dans ces sulfosels semble assez caractéristique sur le plan métallogénique d'une source magmatique acide des métaux: cette même anomalie positive en cadmium a été notée dans le district de Monteneme (Gouanvic et Babkine, 1985), et une espèce sulfurée cadmifère, la černýte $Cu_2(Cd, Fe, Zn)SnS_4$, est connue dans des associations sulfurées de pegmatites acides (Kissin *et al.*, 1978): celle de la mine Tanco (Manitoba), de la mine Hugo (Sud Dakota), et probablement à Caceres (Espagne). A la mine Tanco, Harris et Chen (1975) signalent également la présence de gustavite (probablement cadmifère, de ce fait), ce qui accentue la parenté géochimique avec La Roche-Balue.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tout particulièrement le Dr. S.D. Scott (Université de Toronto), qui nous a aimablement fourni un échantillon étalon pour l'analyse du mispickel.

Les études analytiques à la microsonde électronique et au microscope électronique à balayage ont été faites grâce à l'assistance de D. Ohnenstetter (C.N.R.S. Orléans), C. Gilles et J. Breton (B.R.G.M.-M.G.A.; Orléans). La dactylographie de cet article a été assurée par Madame F. Humbert (C.N.R.S. Orléans).

Cette étude a bénéficié de l'assistance financière du Conseil National de la Recherche du Danemark.

Reçu le 5 mai 1986

Accepté le 8 octobre 1986

RÉFÉRENCES

- BRIL, H. et RAMBOZ, C. (1982). — Les concentrations stanno-wolframifères du district de Brioude-Massiac (Cantal) et du Sud du Massif Central: analyse comparée de la minéralogie et des phases fluides associées. *C.R. Acad. Sc. Paris*, Série II, 294, 387-390.
- ČERNÝ, P. et HARRIS, D.C. (1978). — The Tanco pegmatite at Bemis Lake, Manitoba, XI. Native elements, alloys, sulfides and sulfosalts. *Can. Mineral.*, 16, 625-640.
- CZAMANSKE, G.K. et HALL, W.E. (1975). — The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin lead-silver-zinc deposit, Southern California. *Econ. Geol.*, 70, 1092-1110.
- GOUANVIC, Y. et BABKINE, J. (1985). — Métallogénie du gisement à tungstène-étain de Monteneme (N.W. Galice, Espagne). *Mineral. Deposita*, 20, 8-15.
- HARRIS, D.C. et CHEN, T.T. (1975). — Gustavite: two canadian occurrences. *Can. Mineral.*, 13, 411-414.
- HODA, S.N. et CHANG, L.L.Y. (1975). — Phase relations in the systems $PbS-Ag_2S-Sb_2S_3$ and $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$. *Amer. Mineral.*, 60, 621-633.
- KARUP-MÖLLER, S. (1970). — Gustavite, a new sulphosalt mineral from Greenland. *Can. Mineral.*, 10, 173-190.
- KARUP-MÖLLER, S. (1977). — Mineralogy of some Ag-(Cu)-Pb-Bi sulphide associations. *Bull. geol. Soc. Denmark*, 26, 41-68.
- KARUP-MÖLLER, S. et MAKOVICKY, E. (1981). — pavonite, cupropavonite, benjaminite and "over-substituted" gustavite. *Bull. Minéral.*, 102, 351-367.
- KARUP-MÖLLER, S. et MAKOVICKY, E. (1981). — Ag- and Bi-rich heyrovskyite from the Bi-W-Mo mineralization at Castlegar, British Columbia. *Can. Mineral.*, 19, 349-353.
- KISSIN, S.A., OWENS, D.R. et ROBERTS, W.L. (1978). — Černýte, a copper-cadmium-tin sulfide with the stannite structure. *Can. Mineral.*, 16, 139-146.
- KRETSCHMAR, U. et SCOTT, S.D. (1976). — Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Can. Mineral.*, 14, 364-386.
- MAKOVICKY, E. (1977). — Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part III: Crystal chemistry of lillianite homologues. Related phases. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 131, 187-207.
- MAKOVICKY, E. et KARUP-MÖLLER, S. (1977a). — Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part I: General properties and definitions. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 130, 264-287.
- MAKOVICKY, E. et KARUP-MÖLLER, S. (1977b). — Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part II: Definition of new minerals: eskimoite, vikingite, ourayite and treasureite. Redefinition of schimmerite and new data on the lillianite-gustavite solid-solution series. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 131, 56-82.
- MAKOVICKY, E. et KARUP-MÖLLER, S. (1984). — Ourayite from Ivigtut, Greenland. *Can. Mineral.*, 22, 565-575.
- MARCOUX, E. (1980). — Le district de Pontivy. Sa place dans la métallogénie plombo-zincifère du Massif Armoricaïn (France). Thèse Doct. 3^e cycle, Université de Clermont II, n° 636, 287 p.
- MARCOUX, E. et PICOT, P. (1985). — Les minéralisations de Pontgibaud (Puy-de-Dôme, France): une approche complémentaire par la géochimie isotopique du plomb et les paragenèses. *Chron. Rech. Min.*, 481, 27-38.
- MOËLO, Y. (1983). — Contribution à l'étude des conditions naturelles de formation des sulfures complexes d'antimoine et plomb (sulfosels de Pb/Sb). Signification métallogénique. Thèse Doct. d'Etat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), n° 82-01. Série Documents B.R.G.M., 55, Orléans, 624 p.
- MOËLO, Y., MAKOVICKY, E. et KARUP-MÖLLER, S. (1984). — New data on the minerals of the andorite series. *N. Jb. Mineral. Mh.*, H. 4, 175-182.
- MOËLO, Y., OHNENSTETTER, D., MARCOUX, E. et MAUREL, D. (1985). — Etude méthodologique relative à la non-stœchiométrie du mispickel, $FeAs_{1-x}S_{1+x}$. In "Princ. Rés. Scient. et Tech. du B.R.G.M. - 1984". Ed. B.R.G.M. Orléans, 303.
- MOËLO, Y., OUDIN, E., PICOT, P. et PILLARD, F. (1982). — Systématique des sulfosels de plomb - Nouvelles données. In "Princ. Rés. Scient. et Tech. du B.R.G.M. - 1981". Edit. B.R.G.M. Orléans, 96-97.
- MOZGOVA, N.N. et BORTNIKOV, N.S. (1980). — A propos de la non-stœchiométrie de la kobellite. In "Sulfosalts, platinum minerals and ore microscopy". Proc. XI Gen. Meet. I.M.A. (Novosibirsk, 1978), 31-49 (en russe).
- ONTOEV, D.O., DRUZHININ, A.V., TSEPIN, A.I., VYAL'SOV, L.N. et BASOVA, G.V. (1980). — Minéraux de la série gustavite-lillianite du gisement de Kti-Teberda (Caucase Nord). *Zap. Vses. Min. Obshch.*, 109, 332-334 (en russe).
- PATRICK, R.A.D. (1984). — Sulphide mineralogy of the Tomnadashan copper deposit and the Corrie Buie lead veins, south Loch Tayside, Scotland. *Mineral. Mag.*, 48, 85-91.
- PICOT, P. et JOHAN, Z. (1977). — Atlas des minéraux métalliques. Mémoire du B.R.G.M. n° 90, Edit. B.R.G.M. Orléans, 406 p.
- RAMBOZ, C. (1980). — Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain-tungstène du Sud du Massif Central (France). Thèse 3^e cycle E.N.S.G., Nancy, 278 p.
- RAMDOHR, P. (1969). — The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, Oxford, 1 174 p.
- SHANNON, R.D. (1976). — Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A 32, 751-767.
- SHARP, Z.D., ESSENE, E.J. et KELLY, W.C. (1985). — A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Can. Mineral.*, 23, 517-534.
- SRIKRISHNAN, T. et NOWACKI, W. (1974). — A re-determination of the crystal structure of cosalite,

$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. *Z. Krist.*, 140, 114-136.
SUGAKI, A., KITAKAZE, A. et SHIMA, H. (1982). —
Synthesis of cosalite and its phase relations in the

Cu-Pb-Bi-S quaternary system. IMA 13th General
Meeting, Varna - Abstracts of papers, Section
1, 73.