

TINTINAÏTE ET SULFOSELS ASSOCIÉS DE TINTINA (YUKON): LA CRISTALLOCHIMIE DE LA SÉRIE DE LA KOBELLITE

YVES MOËLO

Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux (G.I.S. C.N.R.S.-B.R.G.M.),
1A, rue de la Férollerie, 45045 Orléans Cedex, France

JOHN L. JAMBOR

CANMET, 555, rue Booth, Ottawa, Ontario K1A 0E8

DONALD C. HARRIS

Commission géologique du Canada, 601, rue Booth, Ottawa, Ontario K1A 0E8

SOMMAIRE

Un réexamen de la tintinaïte dans la série tintinaïte - kobellite y montre la présence de cuivre (2.1%), constituant mineur intrinsèque, et lui assigne la formule $Pb_{10.6}Sb_{15.3}Cu_{1.8}Ag_{0.2}S_{34.5}$ ($D = 5.65$), ou, plus simplement, $Pb_{11}Sb_{15}Cu_2S_{34.5}$. La tintinaïte est l'équivalent naturel de la phase Z synthétisée par Hoda & Chang (1975). Un réexamen de la kobellite conduit à discuter la formule structurale que lui donne Miehé (1971): on envisage des rôles cristallographiques distincts du fer et du cuivre, avec incorporation du cuivre selon la règle $(Bi,Sb)^{3+} - Pb^{2+} + Cu^+$, impliquant un site mixte à Pb et (Bi,Sb). La jamesonite et la robinsonite cogénétiques de la tintinaïte sont dépourvues de cuivre. Par contre, l'altération de la jamesonite montre la formation transitoire en épitaxie d'un composé proche de $Pb_2CuSb_3S_7$ ("minéral JC"), peut-être dérivé de la jamesonite par remplacement d'un atome de fer hexacoordonné par deux atomes de cuivre tétracoordonnés. La tintinaïte serait stable seulement à haute température. Le "minéral JC" paraît être, au contraire, une phase de basse température, amorçant l'altération du couple tintinaïte + jamesonite. La spécificité du cuivre comme constituant mineur de certains sulfosels de plomb est soulignée: incorporation en site tétraédrique propre, pouvant stabiliser certaines structures à température décroissante (ménéginite, tintinaïte et, très probablement, launayite $Pb_{10}(Sb,As)_{12}CuS_{30}$ et sorbyite $Pb_9Sb_9As_2CuS_{26}$).

Mots-clés: tintinaïte, kobellite, sulfosel, cristallographie, stabilité.

ABSTRACT

Re-examination of the tintinaïte-kobellite series has shown that tintinaïte contains 2.1 wt. % Cu and has the formula $Pb_{10.6}Sb_{15.3}Cu_{1.8}Ag_{0.2}S_{34.5}$ ($D = 5.65 \text{ g/cm}^3$), or, more simply, $Pb_{11}Sb_{15}Cu_2S_{34.5}$, so that it could be the natural analog of phase Z synthesized by Hoda & Chang (1975). Miehé's (1971) structural formula for kobellite has been re-examined; we conclude that Fe and Cu in tintinaïte-kobellite have different structural roles; incorporation of Cu is envisaged as following the scheme $(Bi,Sb)^{3+} - Pb^{2+} + Cu^+$, thus implying a mixed Pb-(Bi,Sb) site. Jamesonite and robinsonite coexisting with tintinaïte are devoid of Cu; associated epitaxial growths of "mineral JC" ($Pb_2CuSb_3S_7$) on jamesonite suggest that

each 6-co-ordinated Fe atom in jamesonite was replaced by two Cu atoms with 4-fold co-ordination. Whereas tintinaïte is stable only at high temperatures, "mineral JC" is a low-temperature phase derived by alteration in which both jamesonite + tintinaïte contribute essential elements. Minor amounts of Cu incorporated in a specific tetrahedral site is thought to stabilize some Pb sulfosalts at low temperatures; examples are meneghinite, tintinaïte, and probably also launayite $Pb_{10}(Sb,As)_{12}CuS_{30}$ and sorbyite $Pb_9Sb_9As_2CuS_{26}$.

Keywords: tintinaïte, kobellite, Pb sulfosalts, crystal chemistry, sulfosalt stability.

INTRODUCTION

L'avènement de la microsonde électronique a conduit à une relance de l'étude chimique fine des sulfosels de plomb au cours de la dernière décennie. Dans ce cadre, le réexamen des sulfosels de Pb-Sb (Moëlo 1978, 1982) ou des sulfosels de Pb-Sb-As (Jambor *et al.* 1982, Moëlo 1982) a montré la présence fréquente dans ces composés naturels d'éléments mineurs (Cu, Ag, Fe, Mn, Tl, Cl . . .) pouvant déterminer l'existence même d'une espèce; ainsi, du chlore semble nécessaire à une teneur de 0.4% seulement pour la formation de la dadsonite (Moëlo 1979).

Ce constat général a conduit à un réexamen de la tintinaïte, espèce connue jusqu'à présent dans le seul district argentifère de Tintina (Yukon), pour laquelle les premières analyses de Harris *et al.* (1968; cf. Tableau 1) montraient un déficit assez sensible du total des teneurs (-1.9%) ainsi qu'un net déséquilibre du bilan de valences au profit du soufre (-5.6%). Ces deux éléments semblaient indiquer l'omission d'un cation au cours du dosage, hypothèse d'autant plus probable qu'aucune des études expérimentales relatives au système Pb-Sb-S n'avait permis l'obtention du correspondant synthétique de la tintinaïte (Salanci 1979, Salanci & Klein 1979).

Le réexamen d'un échantillon type de tintinaïte a permis de confirmer la présence d'un élément mineur, le cuivre, absent des deux sulfosels de Pb-

Sb associés, la jamesonite et la robinsonite. Cette étude a d'autre part permis la mise en évidence d'un composé nouveau, sulfosel de Pb-Cu-Sb dénommé provisoirement "minéral JC", apparaissant comme produit transitoire au cours de l'altération de la jamesonite.

DONNÉES ANALYTIQUES

Étude métallographique

Dans l'échantillon observé, la tintinaïte forme plus de 90% des sulfures. Tous les autres sulfures observés sont des sulfosels de plomb, hormis des traces de covelline supergène. La jamesonite forme quelques grandes plages xénomorphes associées à la tintinaïte, facilement identifiables grâce à leur maillage polysynthétique; la robinsonite forme de petits cristaux à allongement très net, dans la tintinaïte ou à son contact avec la gangue de quartz, différenciables de la jamesonite et *a fortiori* de la tintinaïte par une anisotropie assez prononcée entre polariseurs croisés. On note également quelques petits cristaux de bournonite.

La jamesonite montre assez systématiquement un début d'altération supergène à partir de fractures ou de son contact avec le quartz, qui conduit à l'apparition d'un liseré transitoire de quelques dizaines de

micromètres tout au plus d'un nouveau sulfosel (Fig. 1). Ce produit intermédiaire, dénommé provisoirement "minéral JC", a un pouvoir réflecteur pratiquement identique à celui de la jamesonite, mais se différencie de celle-ci entre polariseurs croisés par des teintes de polarisation très nettes dans les tons bleu pur à rose saumon. L'évolution conjointe des propriétés optiques d'une plage de jamesonite et du liseré du "minéral JC" montre que ce dernier s'est formé par épitaxie. On n'observe cependant pas de prolongation des domaines de macle de la jamesonite dans le "minéral JC", ce qui indiquerait pour celui-ci une symétrie plus élevée, probablement orthorhombique.

Analyses à la microsonde électronique

Les compositions relatives à la tintinaïte sont indiquées dans le Tableau 1, et celles relatives aux autres sulfosels dans le Tableau 2.

En plus des éléments majeurs Pb, Sb et S, la tintinaïte montre une teneur en cuivre proche de 2.2%, qui rend compte de manière tout à fait satisfaisante du déficit de l'analyse initiale de Harris *et al.* (1968); l'argent n'est présent qu'en traces (0.1%), détectées également dans la robinsonite.

Si à l'inverse la jamesonite et la robinsonite ne présentent aucune teneur significative en cuivre, cet élément est par contre présent en teneur assez élevée, proche de 6%, dans le "minéral JC", avec un peu de fer (0.3%). Afin d'avoir une analyse précise des éléments majeurs dans la tintinaïte, notons que l'analyse C (Tableau 1) a été effectuée en prenant la jamesonite associée comme étalon interne pour Pb, Sb et S. En effet, la jamesonite de Tintina ne montre aucun des éléments tels que Bi, As ou Ag susceptibles de modifier les teneurs théoriques en Pb, Sb et S de ce minéral dans la nature (Moëlo 1982). L'analyse C résulte ainsi de comptages prolongés effectués successivement sur la jamesonite et sur la tintinaïte, afin de réduire au mieux les fluctuations aléatoires ainsi que les incertitudes inhérentes aux calculs de correction. De même, la teneur en cuivre a été corrigée en prenant la bourbonite associée comme étalon interne.

INTERPRÉTATION CRISTALLOCHIMIQUE

Tintinaïte

Ces nouvelles analyses permettent de montrer que le cuivre est un constituant intrinsèque de la tintinaïte. En effet, si cette espèce n'a pu être obtenue expérimentalement dans le système Pb-Sb-S (Salanci 1979, Salanci & Klein 1979), par contre le réexamen des résultats de Hoda & Chang (1975) relatifs au système PbS-Cu₂S-Sb₂S₃ montre que la tintinaïte est l'équivalent naturel de la phase Z synthétisée par ces auteurs; les diagrammes de poudre sont suffisam-



FIG. 1. Association jamesonite - "minéral JC" de Tintina. Jm jamesonite (gris sombre), JC "minéral JC" (gris clair), formant une frange d'altération autour des cristaux de jamesonite; T tintinaïte, Q quartz. Section polie observée sous huile, entre polariseurs croisés.

TABLEAU 1. COMPOSITION DE LA TINTINAÏTE

| | | Pb | Cu | Sb | Ag | S | Σ | Ev |
|-----------------------------|-------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|--------|
| HARRIS <i>et al.</i> (1968) | | 42.3 | — | 34.5 | — | 21.3 | 98.1 | |
| % at. | | 17.7 | — | 24.5 | — | 57.5 | | -5.6% |
| Cette étude | A | 40.76 | 2.22 | 34.66 | 0.09 | 21.87 | 99.60 | |
| | % at. | 16.4 | 2.9 | 23.7 | 0.1 | 56.9 | | -6.1% |
| | B | 41.04 | 2.28 | 34.91 | 0.15 | 21.31 | 99.69 | |
| étude | % at. | 16.7 | 3.0 | 24.1 | 0.1 | 56.1 | | -2.8% |
| | C | 41.10±0.36 | 2.12±0.15 | 35.3±0.25 | 0.12±0.03 | 20.80±0.20 | 99.48±0.99 | |
| % at. | | 16.93 | 2.85 | 24.70 | 0.09 | 55.43 | | +0.1%* |
| Analyse C : | | 34.5 | 10.54 | 1.77 | 15.37 | 0.06 | 34.5 | |
| S fixé à | | 35 | 10.69 | 1.80 | 15.59 | 0.06 | 35 | |
| | | 36 | 11.00 | 1.85 | 16.04 | 0.06 | 36 | |

Ev = erreur relative sur l'équilibre des valences *Ev = +2.6% en prenant Cu²⁺ au lieu de Cu⁺.

A: microsonde M.A.C. (Materials Analysis Company), Commission Géologique du Canada (Ottawa), moyenne de 5 analyses (temps de comptage: 20 s), tension 20 kV. Étalons: CuFeS₂ naturel (CuKα), AgSbS₂ artificiel (AgLα, SbLα), PbS artificiel (PbMα, SKα). Analyste: D.C. Harris.

B et C: microsonde automatisée CAMEBAX B.R.G.M.-C.N.R.S. (Orléans). B: moyenne de 10 analyses (temps de comptage: 6 s); C: moyenne de 6 analyses (temps de comptage: 30 s) avec jamesonite comme étalon interne (pour Pb, Sb et S) et bourbonite (pour Cu). Tension 20 kV; étalons Sb₂S₃(SbLα), PbS(PbMα), Cu(CuKα) et Ag(AgLα) métaux, FeS₂(FeKα et SKα). Analyste: C. Gilles.

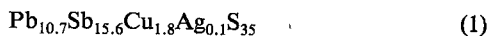
TABLEAU 2. COMPOSITION DE LA JAMESONITE, DE LA ROBINSONITE ET DU "MINÉRAL JC" DE TINTINAÏTE

| | | Pb | Fe | Cu | Ag | Sb | S | Σ | Ev |
|------------------------|--|-------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| | | 39.68 | 2.39 | — | — | 35.63 | 21.71 | 99.42 | |
| Jamesonite (3 anal.) | | 15.91 | 3.54 | — | — | 24.23 | 56.32 | | -0.9% |
| S fixé à 14 | | 3.95 | 0.88 | — | — | 6.02 | 14 | | |
| | | 40.44 | — | — | 0.15 | 36.83 | 21.14 | 98.41 | |
| Robinsonite (4 anal.) | | 16.85 | — | — | 0.12 | 26.04 | 56.99 | | -1.8% |
| S fixé à 13 | | 3.84 | — | — | 0.03 | 5.94 | 13 | | |
| | | 37.71 | 0.27 | 5.78 | — | 34.59 | 21.04 | 99.39 | |
| "Minéral JC" (3 anal.) | | 14.94 | 0.40 | 7.47 | — | 23.26 | 53.94 | | +0.05% |
| S fixé à 14 | | 3.88 | 0.10 | 1.94 | — | 6.04 | 14 | | |

Microsonde B.R.G.M.-C.N.R.S. Orléans. Conditions opératoires: cf. Tab. 1.

ment proches pour prouver l'identité structurale de ces deux composés (Tableau 3), et les compositions chimiques sont assez voisines (Fig. 2). Si la phase Z paraît plus riche en cuivre que la tintinaïte, on doit cependant remarquer que sa composition n'est connue qu'indirectement à partir de la composition de départ des produits de synthèse, ce qui peut conduire à des erreurs notables (cf. composition de la zinkénite, donnée faussement comme PbSb₂S₄, soit un rapport Pb/Sb (at.) de 0.50, alors que le rapport réel dans le système PbS-Sb₂S₃ est de 0.41-0.43).

Harris *et al.* (1968) ont montré que la tintinaïte est le correspondant purement antimonifère de la kobellite, dont la structure a été résolue par Miehe (1971). En prenant comme base la formule structurale établie par cet auteur, et en fixant le nombre d'atomes de soufre à 35, la composition C du Tableau 1 conduit à la formule



avec la somme des cations égale à 28.2 au lieu des 28 atomes de la formule théorique de Miehe (1971).

Dans la tintinaïte, le cuivre paraît être seul occupant du site donné comme site mixte à (Cu,Fe) de la kobellite. Par contre le rapport Pb/Sb (at.), proche de 0.69, est nettement plus bas que le rapport Pb/(Sb + Bi) de 0.86 donné pour la kobellite par Miehe (1971), et assez proche de celui de la jamesonite [Pb/Sb (at.) = 0.67].

TABLEAU 3. COMPARAISON DES DIAGRAMMES DE POUDDRE DE LA TINTINAÏTE ET DE LA PHASE Z

| tintinaïte* | | phase Z** | | tintinaïte | | phase Z | |
|------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| I _{est} | d _{obs} Å | d _{obs} Å | I _{est} | I _{est} | d _{obs} Å | d _{obs} Å | I _{est} |
| 1 | 4.32 | | | 4 | 2.83 | 2.83 | 4 |
| 1 | 4.26 | | | 7 | 2.71 | 2.71 | 4 |
| 4 | 3.96 | | | 2 | 2.60 | | |
| 3 | 3.72 | | | 1 | 2.341 | | |
| 2 | 3.60 | 3.58 | 4 | 1 | 2.294 | 2.30 | 3 |
| 8 | 3.51 | 3.53 | 10 | 1 | 2.156 | 2.16 | 5 |
| 10 | 3.40 | 3.42 | 10 | 3 | 2.114 | 2.12 | 3 |
| 4 | 3.27 | 3.28 | 5 | 6 | 2.022 | 2.02 | 8 |
| 3 | 3.11 | 3.12 | 7 | | | 1.926 | 1 |
| 1 | 3.06 | 3.09 | 3 | | | 1.903 | 1 |
| 2 | 3.00 | 2.99 | 5 | | | 1.799 | 2 |
| 3 | 2.89 | 2.90 | 5 | | | | |
| 5 | 2.87 | 2.87 | 7 | | | | |

*Harris *et al.* (1968). Le diagramme de la tintinaïte est limité aux raies d'intensité I ≥ 1. ** Hoda & Chang (1975).

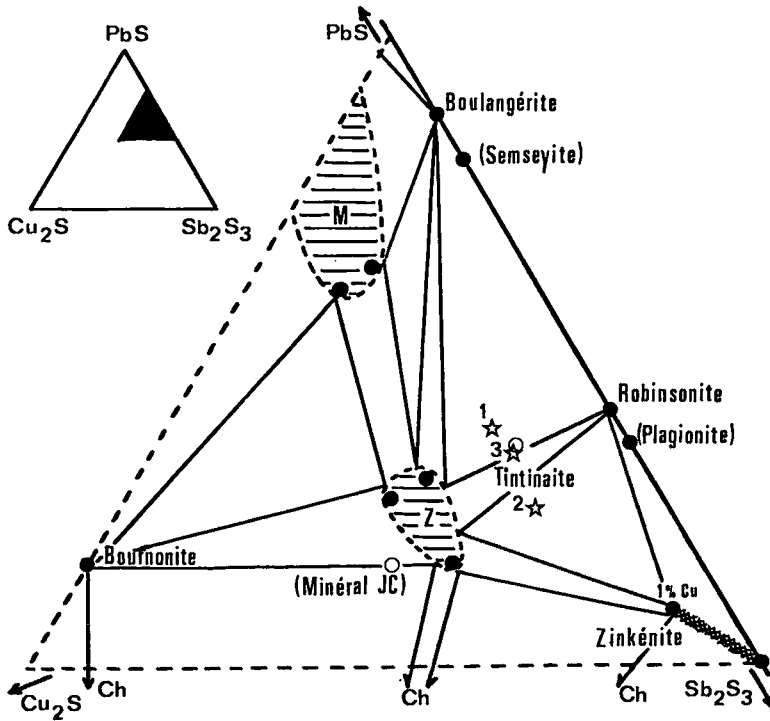


FIG. 2. Projection des compositions chimiques de la tintinaïte et du "minéral JC" dans le système $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$. Cercles: résultats d'analyses à la microsonde de ces deux espèces (analyses A, B et C de la tintinaïte pratiquement confondues). Etoiles: formules idéales envisagées pour la tintinaïte, 1) $\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{15}\text{Cu}_2\text{S}_{34.5}$ 2) $\text{Pb}_{10}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_2\text{S}_{35}$ et 3) $\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_2\text{S}_{36}$. En traits continus: relations de phases à 400°C selon Hoda & Chang (1975) (modifiées pour la zinkénite: segment de solution solide dû au cuivre). M et Z: champs de solution solide de la ménéginité et de la phase Z; Ch chalcostibite. Entre parenthèses: composés absents du diagramme de Hoda & Chang à 400°C .

Il existe deux formules stoechiométriques voisines de la formule (1) (cf. Fig. 2), mais difficilement envisageables pour la tintinaïte: 1) $\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_2\text{S}_{36}$, qui conduit à une composition chimique pratiquement identique à celle de la formule (1), mais qui demande l'incorporation complémentaire dans la structure d'un atome de soufre et d'un cation, ce qui semble exclu d'un point de vue cristallographique, et 2) $\text{Pb}_{10}\text{Sb}_{16}\text{Cu}_2\text{S}_{35}$, qui est compatible avec la formule structurale de la kobellite, mais qui conduit à une composition chimique significativement différente de la composition donnée par les résultats analytiques (rapport Pb/Sb trop bas).

Cristallographie de la série de la kobellite

La série de la kobellite paraît être particulièrement complexe. En effet, en plus de la kobellite et de la tintinaïte, cette série comprend deux composés synthétiques obtenus par Chang *et al.* (1980) dans

le système $\text{PbS-FeS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$, et dénommés phases K et K-Fe (on peut remarquer que la phase K ne contient ni fer, ni cuivre).

Compte tenu des incertitudes qui subsistent concernant tant la composition chimique précise des composés synthétiques que le remplissage de certains sites cationiques (cf. ci-dessous), il n'est pas possible, dans le cadre de cette étude, de définir les règles de substitution permettant la transition entre les différents termes de la série, et donc de délimiter le champ de solution solide de cette série dans le système $\text{PbS-FeS-Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$. Cependant les nouvelles données relatives à la tintinaïte permettent de préciser certains aspects de la cristallographie de cette série.

État de valence du cuivre. La synthèse de la tintinaïte dans le système $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ par Hoda & Chang (1975) implique que le cuivre est incorporé sous la valence 1+, ce qui était difficile à prouver sur la seule base des données analytiques obtenues

à la microsonde (Tableau 1). Par contre cette incorporation du cuivre sous la valence 1 + s'accorde avec l'association cogénétique à Tintina de bournonite (Cu sous la même valence) et de jamesonite, dont la formation nécessite une faible activité en soufre (Fe sous forme de FeS; cf. Craig & Barton 1973). *Modes d'incorporation du fer et du cuivre.* Miehe (1971) a conclu que le cuivre et le fer sont fixés en commun dans un site tétraédrique spécifique, et Mozgova & Bortnikov (1980) ont confirmé la présence systématique de ces deux métaux dans les échantillons de kobellite naturelle, en teneurs variables: en fixant le nombre d'atomes de soufre à 35, la proportion de cuivre varie entre 0.9 et 2 atomes, celle de fer entre 0.4 et 1.3 atomes.

Le réexamen des échantillons de kobellite étudiés par Harris *et al.* (1968) montre également la présence conjointe de fer et de cuivre (Tableau 4); cependant, on constate que la proportion de fer varie peu, alors que la proportion de cuivre passe de 1.1 à 2 atomes. Corrélativement, après élimination des fluctuations dues à l'argent (par application de la règle de substitution $\text{Bi}^{3+} + \text{Ag}^+ \rightarrow 2 \text{Pb}^{2+}$), on peut constater que, lorsque la proportion de cuivre augmente, il en est de même pour celle en Pb (ou Pb + Fe), tandis que celle en (Sb + Bi) diminue. En valeurs absolues, les variations de ces cations entre les deux termes extrêmes, kobellite de Raleigh, Caroline du Nord, et de Rossland, Colombie-britannique (Harris *et al.* 1968), sont pratiquement identiques, proches de 0.7 atomes (Tableau 5).

Cette dernière constatation fait penser que: 1) contrairement à l'hypothèse de Miehe (1971), le fer ne se substituerait pas au cuivre, mais plus probablement au plomb (on rencontre des teneurs analogues en fer dans la fizélyite, en l'absence de cuivre (Moëlo & Makovicky, *in* Moëlo 1982). On peut remarquer que d'ailleurs, bien que les sulfures associant fer et cuivre soient assez communs, aucun d'entre eux ne montre de substitution prononcée entre ces deux éléments à l'état de cations Fe^{2+} et Cu^+ ; 2) l'incorporation de cuivre se ferait suivant la substitution $(\text{Bi}, \text{Sb})^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^+$, qui rend compte des

fluctuations relatives de ces différents cations. On sait que cette règle permet de dériver la formule de la ménéghinite naturelle, $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ (Euler & Hellner 1960) de son correspondant synthétique sans cuivre, $\text{Pb}_{3+x}\text{Sb}_2\text{S}_6$ (Wang 1977); cette règle joue également pour l'incorporation du cuivre dans la zinnéite (Moëlo 1978). Une telle règle impliquerait alors un taux d'occupation variable des sites à Cu^+ , fonction du rapport $\text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Sb})$. Cette dissociation des rôles cristallographiques du fer et du cuivre serait ainsi plus apte à rendre compte de l'existence à haute température d'un terme dépourvu de ces deux métaux, la phase *K* de Chang *et al.* (1980).

Ces conclusions nous amènent à reconsidérer le mode d'occupation de certains sites cationiques de la structure établie par Miehe (1971). On peut noter, en effet, que: 1) la formule structurale établie par cet auteur est déséquilibrée en prenant Cu sous la valence 1 +; 2) le rapport $\text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Sb})$ est anormalement élevé, relativement à sa valeur dans tous les échantillons analysés disponibles; 3) pour l'atome de plomb en position 4, les trois plus courtes distances cation-soufre sont anormalement basses (2.69 Å et deux fois 2.78 Å) et incompatibles avec une position occupée uniquement par Pb.

Comme de plus ce site jouxte le site tétraédrique fixant le cuivre, il s'agit probablement d'un site mixte associant Pb et Bi (indifférenciables aux rayons X), dans un rapport propre à assurer l'équilibre des valences avec le site partiellement occupé par Cu^+ . La formule structurale proposée par Miehe (1971) demanderait ainsi à être modifiée, mais les données chimiques prises en considération par cet auteur ne sont pas suffisamment précises pour proposer une nouvelle formule.

Formule simplifiée de la tintinaïte

En partant des règles de substitution envisagées ci-dessus, pour un maximum de deux atomes de cuivre, la formule (1) conduit à proposer pour la tintinaïte la formule simplifiée $\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{15}\text{Cu}_2\text{S}_{34.5}$, en fixant la somme des cations à 28; cette formule est préférable à la formule $\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{15}\text{Sb}_{\frac{1}{2}}\text{Cu}_2\text{S}_{35}$ (S fixé

TABLEAU 4. REEXAMEN A LA MICROSONDE DES ECHANTILLONS DE KOBELLITE DE HARRIS *et al.* (1968)

| | Pb | Fe | Cu | Ag | Sb | Bi | S | Se | Σ | Ev |
|--|---|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|----------|-------|
| Raleigh (Caroline du Nord) | 36.11 % at. 16.82 S = 35 10.58 | 0.42 0.72 0.45 | 1.96 2.96 1.86 | 0.50 0.45 0.28 | 10.02 7.92 4.98 | 33.54 15.47 9.73 | 18.47 55.65 35 | — | 101.04 | -2.4% |
| BoTiden (Suède) | 36.51 % at. 17.07 (S+se) = 35 10.60 | 0.43 0.74 0.46 | 1.53 2.33 1.45 | 0.11 0.10 0.06 | 14.80 11.74 7.29 | 25.22 11.68 7.26 | 17.01 51.45 31.96 | 3.99 4.89 3.04 | 99.60 | -4.2% |
| Hvena (Suède) | 34.55 % at. 15.83 S = 35 9.67 | 0.51 0.86 0.53 | 1.38 2.06 1.26 | 0.80 0.70 0.43 | 11.12 8.65 5.28 | 32.15 14.59 8.91 | 19.33 57.30 35 | — | 99.84 | -7.6% |
| Rossland (Colombie- britannique) | 35.40 % at. 16.05 S = 35 9.98 | 0.63 1.06 0.66 | 1.20 1.77 1.10 | 0.36 0.31 0.19 | 17.98 13.84 8.61 | 23.82 10.70 6.66 | 19.18 56.27 35 | — | 98.51 | -2.3% |

Microsonde Commission Géologique du Canada, Ottawa. Conditions opératoires: cf. Tabl. 1.

TABLEAU 5. VARIATION RELATIVE DES DIFFERENTS CATIONS DANS LA KOBELLITE APRES SOUSTRACTION DE L'ARGENT*

| | Pb | Fe | Pb+Fe | Cu | Sb+Bi |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (a) Raleigh | 11.14 | 0.45 | 11.59 | 1.86 | 14.43 |
| (b) Boliden | 10.72 | 0.46 | 11.18 | 1.45 | 14.49 |
| (c) Rossland | 10.36 | 0.66 | 11.02 | 1.10 | 15.08 |
| (a) - (c) | +0.78 | -0.21 | +0.57 | +0.76 | -0.65 |

*sur la base de S+Se=35 at.

à 35), qui nécessiterait l'incorporation d'un excès de Sb en sites interstitiels.

Sur la base de 34.5 atomes de soufre, à partir de l'analyse effective de la tintinaïte, la densité calculée est égale à 5.65, plus proche de la densité de 5.48 donnée initialement par Harris *et al.* (1968) que la densité calculée sur la base de 35 atomes de soufre ($D = 5.73$).

"MINÉRAL JC"

La composition chimique obtenue pour ce minéral est très proche de la formule stoechiométrique $Pb_4Cu_2Sb_6S_{14}$ (soit $2[Pb_2CuSb_3S_7]$), qui se dérive de celle de la jamesonite par la substitution de $2Cu^+$ à Fe^{2+} . Comme de plus le "minéral JC" se forme en remplacement épitactique de la jamesonite, ces deux éléments (parenté chimique et affinité cristallogénétique) semblent indiquer que le "minéral JC" serait un dérivé structural de la jamesonite. Cette hypothèse est envisageable d'un point de vue cristallogénétique dans la mesure où la substitution d'un atome de fer en coordination octaédrique (Niizeki & Buerger 1957) par deux atomes de cuivre en coordination tétraédrique ne nécessite d'un point de vue géométrique qu'une légère distorsion de l'octaèdre initial.

La faible taille des plages du "minéral JC" ainsi que leur subordination étroite en teneur mineure à la jamesonite excluent toute étude radiocristallographique par des moyens classiques, qui aurait permis de tester cette hypothèse. Au cas où celle-ci serait vérifiée, le "minéral JC" serait à rattacher à la série de la jamesonite, au même titre que sakharovaïte $Pb_4Fe(Sb,Bi)_6S_{14}$ et la bénavidésite $Pb_4(Mn,Fe)Sb_6S_{14}$ (Oudin *et al.* 1982).

CONDITIONS RELATIVES DE FORMATION DE LA TINTINAÏTE ET DU "MINÉRAL JC"

Actuellement ces deux minéraux ne sont connus que dans un seul et même gisement, celui de Tintina. Certaines considérations d'ordre thermochimique ou cristallogénétique sont susceptibles d'expliquer l'extrême rareté de ces composés dans la nature.

Rôle de la température

Ce rôle semble assez clair, et oppose ces deux minéraux. En effet, la tintinaïte a été synthétisée par Hoda & Chang (1975) à relativement haute température, et l'association cogénétique de robinsonite à Tintina confirme cette tendance. En effet, Craig *et al.* (1973) ont montré que la robinsonite n'est stable dans le système $PbS-Sb_2S_3$ qu'au-dessus de $318^\circ C$, et cette règle est applicable à la robinsonite de Tintina, très proche du pôle théorique $Pb_4Sb_6S_{13}$. A l'inverse, le "minéral JC" s'est formé à travers d'un processus d'altération supergène qui implique des conditions de basse température, et n'a pu être obtenu par Hoda & Chang (1975) à $300^\circ C$ ou plus.

Rôle du chimisme

D'après le diagramme de phases établi par Hoda & Chang (1975, Fig. 2), on peut voir que la tintinaïte n'est compatible avec aucun des sulfures simples Cu_2S , PbS et Sb_2S_3 constituant les pôles du système. Cette espèce, pour se former dans la nature, nécessite donc la précipitation conjointe, en proportions relativement bien définies, de ces trois sulfures simples, ce qui est peu probable, compte tenu de la tendance générale des éléments métalliques à se déposer dans un ordre de succession bien défini à partir des solutions hydrothermales post-magmatiques (en particulier Cu avant Pb, et Sb après celui-ci). Aussi est-il possible que la formation de la tintinaïte soit tributaire d'un processus de télescopage géochimique.

Les mêmes considérations pourraient s'appliquer au "minéral JC". Cependant, on doit remarquer que ce composé, contrairement à la tintinaïte, s'est formé non pas directement par précipitation de ses éléments constitutifs à partir d'une solution hydrothermale, mais au contraire par évolution *in situ* d'une paragenèse où préexistaient tous ces éléments. D'un point de vue chimique, le "minéral JC" paraît être le sous-produit transitoire d'un processus de lessivage s'exerçant sur le couple tintinaïte + jamesonite, par suite d'une réaction d'échange qui conduit à extraire sélectivement le fer de la jamesonite, en le remplaçant par du cuivre issu de la dissolution conjointe de la tintinaïte associée.

Facteur cristallogénétique

La formation du "minéral JC" par remplacement épitactique de la jamesonite ne permet d'autre part d'exclure l'hypothèse que ce composé soit une phase métastable, dont la formation nécessiterait la préexistence de jamesonite, jouant le rôle de germe cristallin. Seule l'étude expérimentale à basse température du système $PbS-Cu_2S-Sb_2S_3$ permettra de lever cette indétermination.

CONCLUSIONS

La présence de cuivre dans la tintinaïte confirme ainsi l'importance du rôle de ce métal comme constituant mineur de certains sulfosels de plomb, rôle qui avait été mis en évidence pour la première fois dans la ménéghinite grâce aux travaux de Berry & Moddle (1941) et de Euler & Hellner (1960). Dans ces deux cas, comme dans le cas de la zinkénite, qui peut contenir jusqu'à 1% Cu (Moëlo 1978), le cuivre occupe un site tétraédrique spécifique, ce qui explique son comportement cristallochimique très différent de Ag^+ , qui s'incorpore facilement au contraire dans des sites mixtes à Pb et (Bi,Sb) par le biais de la substitution $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow (\text{Bi,Sb})^{3+} + \text{Ag}^+$. L'étude structurale de la cosalite (Srikrishnan & Nowacki 1974) donne un autre exemple de structure de sulfosel de plomb capable de fixer du cuivre grâce à l'existence d'un site tétraédrique de taille suffisante, et l'étude de Mozgova & Bortnikov (1980) montre que les échantillons de cosalite naturelle sont toujours cuprifères.

Dans certains cas la présence de cuivre est nécessaire à la stabilisation de la structure, au moins vers les basses températures. C'est le cas pour la ménéghinite (Wang 1973, Hoda & Chang 1975, Hicks & Nuffield 1978), et il en est très probablement de même pour la tintinaïte. Ce rôle du cuivre comme constituant mineur intrinsèque est également probable dans la nature pour la launayite et la sorbyite (Moëlo 1982), qui contiennent, respectivement, 1,3 et 1,2% Cu (Jambor *et al.* 1982), et dont les formules idéales, en soulignant ce rôle spécifique du cuivre (également probable pour l'arsenic dans la sorbyite), sont proches de $\text{Pb}_{10}(\text{Sb,As})_{12}\text{CuS}_{30}$ pour la launayite et $\text{Pb}_9\text{Sb}_9\text{As}_2\text{CuS}_{26}$ pour la sorbyite, avec dans les deux cas $Z = 8$.

Inversement, on peut dire que les structures stables uniquement à haute température et inaptées à fixer le cuivre ne pourront être stabilisées vers les basses températures en milieu cuprifère; c'est en particulier le cas de la robinsonite, dépourvue de cuivre à Tintina malgré son association à la tintinaïte et la bournonite.

La mise en évidence du "minéral JC" pose un problème cristallochimique intéressant, dans la mesure où son affinité avec la jamesonite peut indiquer la possibilité de décomposition d'un site octaédrique contenant du Fe^{2+} en deux sites tétraédriques contenant chacun un atome de Cu^+ .

Il paraît ainsi particulièrement utile de poursuivre l'étude expérimentale du système $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ vers les basses températures, afin de préciser la limite inférieure de stabilité de la tintinaïte, ainsi que les conditions d'obtention du "minéral JC". L'étude cristallochimique du mode de passage de la tintinaïte aux autres termes de la série de la kobel-

lite demande, quant à elle, la prise en considération de systèmes plus complexes faisant intervenir les cinq pôles PbS , FeS , Cu_2S , Sb_2S_3 et Bi_2S_3 .

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur Z. Johan, directeur du CSCM (GIS BRGM-CNRS) pour son appréciation critique concernant cet article, ainsi que toutes les personnes des divers services d'Orléans et Ottawa qui ont contribué à l'acquisition des données analytiques ainsi qu'à la réalisation technique de cette étude.

RÉFÉRENCES

- BERRY, L.G. & MODDLE, D.A. (1941): Studies of mineral sulphosalts. V. Meneghinite from Ontario and Tuscany. *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.* **46**, 5-17.
- CHANG, L.L.Y., WALIA, D.S. & KNOWLES, C.R. (1980): Phase relations in the systems $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ and $\text{PbS-FeS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$. *Econ. Geol.* **75**, 317-328.
- CRAIG, J.R. & BARTON, P.B., JR. (1973): Thermochemical approximations for sulfosalts. *Econ. Geol.* **68**, 493-506.
- , CHANG, L.L.Y. & LEES, W.R. (1973): Investigations in the Pb-Sb-S system. *Can. Mineral.* **12**, 199-206.
- EULER, R. & HELLNER, E. (1960): Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinites, $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$. *Z. Krist.* **113**, 345-372.
- HARRIS, D.C., JAMBOR, J.L., LACHANCE, G.R. & THORPE, R.I. (1968): Tintinaïte, the antimony analogue of kobellite. *Can. Mineral.* **9**, 371-382.
- HICKS, W.D. & NUFFIELD, E.W. (1978): Natural and synthetic meneghinite. *Can. Mineral.* **16**, 393-395.
- HODA, S.N. & CHANG, L.L.Y. (1975): Phase relations in the pseudo-ternary system $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ and the synthesis of meneghinite. *Can. Mineral.* **13**, 388-393.
- JAMBOR, J.L., LAFLAMME, J.H.G. & WALKER, D.A. (1982): A re-examination of the Madoc sulfosalts. *Mineral. Record* **13**, 93-100.
- MIEHE, G. (1971): Crystal structure of kobellite. *Nature Phys. Sci.* **231**, 133-134.
- MOËLO, Y. (1978): Minor constituents of acicular lead sulphantimonides; their part in conditions of formation of these sulphosalts. *XI Gen. Meet. Int. Mineral. Assoc. (Novosibirsk), Abstr. Vol. 1*, 138-139.

- _____ (1979): Quaternary compounds in the system Pb-Sb-S-Cl: dadsonite and synthetic phases. *Can. Mineral.* **17**, 595-600.
- _____ (1982): *Contribution à l'Étude des Conditions Naturelles de Formation des Sulfures Complexes d'Antimoine et Plomb (Sulfosels de Pb/Sb). Signification Métallogénique.* Thèse Doc. Etat, Univ. Pierre et Marie Curie (Paris VI), France.
- MOZGOVA, N.N. & BORTNIKOV, N.S. (1980): A propos de la non-stoechiométrie de la kobellite. In "Sulfosalts, platinum minerals and ore microscopy". *Proc. XI Gen. Meet. Int. Mineral. Assoc. (Novosibirsk, 1978)*, 31-49 (en russe).
- NIIZEKI, N. & BUERGER, M.J. (1957): The crystal structure of jamesonite, $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$. *Z. Krist.* **109**, 161-183.
- LOUDIN, E., PICOT, P., PILLARD, F., MOËLO, Y., BURKE, E.A.J. & ZAKRZEWSKI, M.A. (1982): La bénomérite, $\text{Pb}_4(\text{Mn,Fe})\text{Sb}_6\text{S}_{14}$, un nouveau minéral de la série de la jamesonite. *Bull. Minéral.* **105**, 166-169.
- SALANCI, B. (1979): Beiträge zum System $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ in Beziehung zu natürlichen Blei-Antimon-Sulfomineralien. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **135**, 315-326.
- _____ & KLEIN, D. (1979): Beiträge zum System Pb-Sb-S. *Chem. Erde* **38**, 105-114.
- SRIKRISHNAN, T. & NOWACKI, W. (1974): A redetermination of the crystal structure of cosalite, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. *Z. Krist.* **140**, 114-136.
- WANG, N. (1973): A study of the phases on the pseudobinary join $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 79-81.
- _____ (1977): Synthesis and crystal data of a Cu-free "meneghinite". *Can. Mineral.* **15**, 115-116.

Reçu le 18 mars 1983, manuscrit révisé accepté le 25 août 1983.