

Par les laboratoires: CSCM (GIS BRGM-CNRS) et BRGM-MGA, Orléans, France;
IGEM (Académie des Sciences), Moscou, U.R.S.S.

Cristallochimie de l'owyheeite: nouvelles données

Y. Moëlo, N. Mozgova, P. Picot, N. Bortnikov et Z. Vrublevskaya

Avec 3 Figures

Reçu le 18 Août 1983;

accepté le 21 Octobre 1983

Résumé

L'étude chimique comparée, à la microsonde électronique, d'owyheeite de treize gisements différents a révélé des fluctuations sensibles des teneurs en éléments majeurs, en liaison avec la nature des sulfosels associés, ainsi que la présence occasionnelle de différents éléments mineurs: Cu et As (très fréquents), Sn et Bi (moins fréquents), Tl et Se (exceptionnels). Compte tenu du mode de substitution de ces éléments mineurs, la projection des analyses dans le système Pb_2S_2 - Ag_2S - Sb_2S_3 délimite un champ restreint de solution solide dont l'allongement s'accorde avec la substitution $2 Pb^{2+} \rightleftharpoons Ag^+ + Sb^{3+}$. Ce champ de solution solide englobe la composition de la variété „téremkovite”, mais exclue la formule donnée initialement par *Shannon*. La formule $Pb_{10-2x}Sb_{11+x}Ag_{3+x}S_{28}$ ($-0,13 \leq x \leq +0,20$) rend compte des termes à rapport Ag/Sb maximal; l'obtention d'une formule plus générale reste subordonnée à la résolution de la structure cristalline. Aucun élément mineur ne peut jouer à lui seul le rôle de stabilisateur de la structure, mais ce même rôle peut être joué complémentaiement par différents éléments, tels que Cu et Sn. Les clichés de microdiffraction électronique montrent des phénomènes de sur-structure plus ou moins prononcés, en liaison avec la concentration en (Ag + Cu), ou avec le degré de finesse du maillage complexe spécifique de l'owyheeite.

Summary

Crystal Chemistry of Owyheeite: New Data

Comparative electron microprobe study of owyheeite from thirteen ore deposits shows significant variations in the concentration of major elements. These can be correlated with the chemical composition of the associated sulfosalts. Sometimes, some minor elements may be present: Cu and As (very frequent), Sn and Bi (less frequent), Tl and Se (exceptional). Considering certain substitution rules for minor elements, the analyses plotted in the Pb_2S_2 - Ag_2S - Sb_2S_3 system show a limited solid-solution field, the elongation of which follows the substitution $2 Pb^{2+} \rightleftharpoons Ag^+ + Sb^{3+}$. This solid-solution field includes the composition of the variety “teremkovite”, but excludes the initial formula for owyheeite proposed by *Shannon*. The formula $Pb_{10-2x}Sb_{11+x}Ag_{3+x}S_{28}$ ($-0.13 \leq x \leq +0.20$) describes compositional variation of members with the highest Ag/Sb ratio; a more general formula would require the determination of the crystal structure. No individual minor element appears to be responsible for stabilizing owyheeite. The stabilization may be due to a combined effect of two elements,

such as Cu and Sn. Electron diffraction patterns show superstructure reflections which are related to the (Ag + Cu) concentration, as well as to the scale of the complex twinning characteristic of owyheeite.

Introduction

L'owyheeite est un sulfure complexe de plomb, antimoine et argent décrit dès la fin du XIX^e siècle sous le nom de „jamesonite argentifère” ou de „warrenite”, et défini ultérieurement comme espèce spécifique par *Shannon* (1921). *Robinson* (1949), en mesurant pour la première fois les paramètres cristallins, a confirmé définitivement la validité de cette espèce. C'est un sulfosel particulièrement rare, qui n'est connu jusqu'à présent que dans une trentaine de gisements.

Les différentes études menées jusqu'à présent indiquent des variations significatives de la composition chimique de l'owyheeite, comme l'ont souligné *Basu* et al. (1980). *Shannon* (1921) lui a assignée la formule $Pb_5Ag_2Sb_6S_{15}$, mais ultérieurement *Timofeevski* (1967) a décrit un terme pauvre en argent, la „téremkovite”, de formule idéale $Pb_7Ag_2Sb_8S_{20}$. *Hall* et *Czammanske* (1972), puis *Hoffman* et *Trdlička* (1978), ont décrit des termes riches en plomb; les compositions données par *Sveshnikova* (1975) sont intermédiaires. Plus récemment *Basu* et al. (1980) et *Birch* (1981) ont décrit des termes pauvres en plomb.

Des études plus générales relatives à la minéralogie des sulfosels de plomb ont permis d'identifier de nouvelles occurrences d'owyheeite, et d'aborder l'étude comparée d'échantillons en provenance de treize gisements différents (étude préliminaire de *Moëlo*, *Mozgova* et *Bortnikov*, in *Moëlo*, 1983). Il a été ainsi possible de préciser certaines caractéristiques de l'owyheeite, et de reconsidérer le problème de la non-stoechiométrie de cette espèce; il apparaît qu'il existe effectivement un champ de solution solide, mais beaucoup plus restreint que ne le laissent prévoir les analyses antérieures, compte tenu notamment de la présence éventuelle d'éléments mineurs (Cu, As, Bi, Sn, Tl ou Se). L'examen de ces nouvelles données permet de préciser la cristallographie de cette espèce, malgré l'ignorance de sa structure.

Examen métallographique

L'owyheeite se présente toujours en cristaux à allongement prononcé, parfois aciculaires, indifférenciables macroscopiquement de la boulangérite ou de la jamesonite. Ces cristaux sont généralement intimement associés à des sulfures ou sulfosels variés, où prédominent les constituants chimiques majeurs de l'owyheeite. Plus rarement, l'owyheeite se présente en cristaux automorphes géodiques; c'est tout particulièrement le cas à Freiberg, où l'on observe des enchevêtrements plus ou moins compacts de baguettes millimétriques d'owyheeite, formant des placages de plusieurs cm^2 sur du quartz en peigne (Ech. n° 304, Coll. Ec. Mines Paris).

En section polie, entre polariseurs croisés, les coupes sub-longitudinales des cristaux d'owyheeite sont difficilement distinguables des mêmes coupes de

baguettes de boulangérite ou de jamesonite (forte anisotropie, teintes de polarisation peu prononcées). En coupe sub-transversale par contre, les plages apparaissent colorées dans les tons beige à olive, comme dans l'andorite, et montrent de manière systématique un maillage irrégulier (Fig. 1) associant trois types de domaine cristallin (et non deux comme dans l'andorite), qui est indicatif d'une symétrie vraie monoclinique ou triclinique, et non orthorhombique.

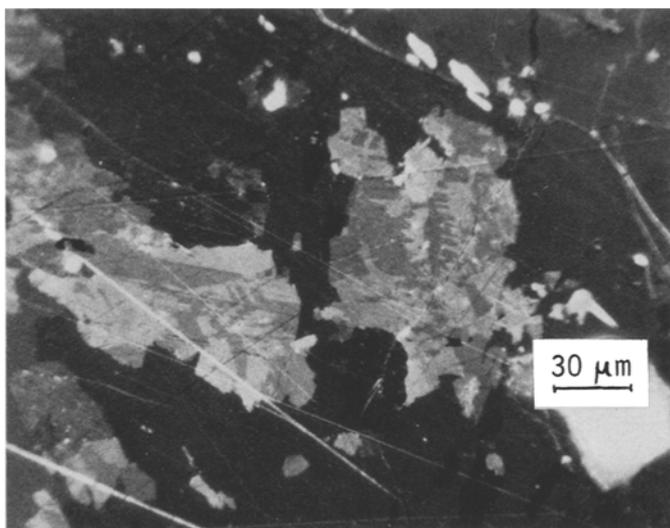


Fig. 1. Coupes sub-transversales de baguettes d'owyheite incluses dans la galène (gris sombre), montrant un maillage complexe par imbrication de trois types de domaines (limités par des plans de maclage parallèles à l'allongement). Freiberg, R.D.A.; section polie, L.P.A., sous huile

Dans l'échantillonnage considéré (Tableau 1), l'owyheite est associée aussi bien à des espèces plus riches en plomb (galène, ménéghinite, boulangérite), qu'à des espèces plus riches en antimoine (jamesonite, ramdohrite, andorite) ou en argent (diaphorite, freieslebenite, miargyrite). On a donc là un cadre tout particulièrement favorable pour l'étude des variations de chimisme de l'owyheite en fonction des espèces associées.

Chimisme de l'owyheite

1. Procédure analytique

Tous les échantillons observés au microscope métallographique ont été analysés à la microsonde électronique (Tableau 2). Hormis les majeurs Pb, Sb, Ag et S, les seuls éléments détectés en teneur supérieure ou égale à 0,1% sont le bismuth, le cuivre, l'arsenic, l'étain, et exceptionnellement, le thallium et le sélénium. D'autres éléments programmés dans la procédure analytique n'ont pas été détectés en teneur significative: fer, manganèse, zinc, cadmium, indium et mercure (le fer a cependant été noté à Kutná Hora par Hoffman et Trdlička, 1978).

Tableau 1. Provenance des échantillons étudiés. Associations minérales observées

Gisement (Pays)	Données antérieures	Minéraux associés dans les échantillons analysés
Freiberg (R.D.A.)	Moëlo et al. (1982)	galène - freieslebenite
Cros-Gallet (France)	" "	jamesonite - boulangérite - mispickel
Mangazeika (U.R.S.S.)		galène
Nezdaninskoje (")	Sveshnikova (1975) ¹	galène - freibergite - sphalérite - pyrite - mispickel
Ust-Telenga (")		galène - diaphorite
Ust-Teremki (")	Tímofeevskii (1967), Sveshn.	galène - boulangérite - sphalérite - mispickel
Menkechenskoje (")	Indolev (1965)	galène - diaphorite - sphalérite
Rajpura-Dariba (Inde)	Basu et al. (1980)	galène - ménéghinite - diaphorite - "minéral MZ" - mispickel - freibergite
Colorada Vein (Bolivie)	Sveshnikova (1975) ²	ramdohrite - andorite
Vendée (France)		jamesonite - mispickel
Chucunio (Pérou)	Moëlo et al. (1982)	éch. M : pyrite - miargyrite ; éch. F : fibres indépendantes
Marmato (Colombie)	" "	(fibres indépendantes)
Roc Blanc (Maroc)	Moëlo (1980)	galène - sphalérite - pyrite - mispickel

1 : gisement de Bulatskoje ; 2 : Potosi (= district où se situe Colorada Veine)

Tableau 2. Analyses à la microsonde électronique des échantillons d'owyheite du tableau 1. Teneurs

Gisement (nb. anal.)	Pb	Sn	Tl	Ag	Cu	Sb	Bi	As	S	Se	Σ	Éléments recherchés, non détectés
Freiberg (7)	45,4	0,10	—	6,4	—	28,8	—	—	19,4	—	100,1	Fe, Mn, Zn, Cd, In, Hg
Cros-Gallet (13)	44,3	n.d.	—	6,2	0,15	29,4	—	—	19,5	n.d.	99,5	Fe
Mangazeika (3)	45,4	n.d.	n.d.	6,9	—	28,6	—	0,10	19,3	n.d.	101,3	Fe
Nezdaninskoje (6)	44,9	n.d.	n.d.	6,7	0,15	28,3	—	0,45	19,6	n.d.	100,1	Fe
Ust-Telenga (5)	45,4	n.d.	n.d.	6,7	0,10	29,1	—	0,10	19,3	n.d.	100,7	Fe
Ust-Teremki (5)	44,8	n.d.	n.d.	5,8	0,20	28,4	—	0,30	19,5	n.d.	99,0	Fe
Menkechenskoje (3)	44,4	n.d.	n.d.	6,9	—	28,1	—	0,20	19,1	n.d.	98,7	Fe
Rajpura-Dariba (4)	44,6	n.d.	0,35	5,9	0,20	29,1	—	—	19,6	n.d.	99,7	Fe
Colorada Veine (5)	43,1	0,35	n.d.	6,9	—	30,1	—	—	20,0	—	100,4	Fe, Mn, Zn, Cd, In, Hg
Vendée (7)	43,8	n.d.	n.d.	5,7	0,45	28,2	2,35	—	19,4	n.d.	99,9	Fe
Chucunio M (5)	42,6	0,10	—	6,6	0,40	28,3	2,50	—	19,1	0,15	99,7	Fe, Mn, Zn, Cd, In, Hg
Chucunio F (5)	42,6	0,10	—	6,8	0,20	29,5	0,70	—	19,0	0,10	99,0	"
Marmato (3)	43,1	—	—	6,8	0,20	29,9	—	0,10	19,7	—	99,8	"
Roc Blanc (3)	45,7	—	—	6,0	0,30	28,7	—	0,10	19,2	—	100,0	"

Microsonde électronique automatisée CAMEBAX (Laboratoire mixte BRGM-CNRS, Orléans). Programmation et analyse : C. Gilles, R. Giraud et G. Rémond (BRGM-MGA, Orléans). Conditions analytiques : 15 kV, 12 nA ; temps de comptage par analyse : 6 s. Etalons et raies : PbS (Pb Ma), Sb₂S₃ (Sb La), Cu (Cu Ka), Ag (Ag La), As (As La), Bi (Bi Ma), FeS₂ (S Ka), TlAsS₂ (Tl Ma), Se (Se La), SnO₂ (Sn La). n.d. = non dosé. Pour les éléments mineurs, les teneurs ont été arrondies à 0 ou 5 sur la deuxième décimale ; pour les majeurs, seule la première décimale a été considérée.

Afin d'améliorer la précision des analyses, la freieslebenite associée à l'owyheite de Freiberg a été prise comme étalon secondaire, en lui assignant la formule théorique PbAgSbS₃ (supposée vérifiée en l'absence d'éléments mineurs, As et Bi notamment). L'équilibre cations/soufre a été vérifié en calculant l'écart relatif entre les valences positives des différents métaux et les valences négatives dues au soufre, plus éventuellement le sélénium (Tableau 3).

Tableau 3. *Interprétation des analyses du tableau 2. Concentrations atomiques et erreur relative (Ev) sur l'équilibre des valences*

	Pb	Sn	Tl	Ag	Cu	Sb	Bi	As	S	Se	Ev (%)
Freiberg	19,6	0,1		5,3		21,0			54,0		- 0,3
Cros-Gallet	19,0			5,1	0,2	21,4			54,2		- 0,8
Mangazeika	19,9			5,7		20,8		0,1	53,5		+ 1,1
Nezdaninskoje	19,2			5,5	0,2	20,5		0,5	54,1		- 1,0
Ust-Ielenga	19,5			5,5	0,1	21,2		0,1	53,6		+ 1,2
Ust-Teremki	19,3			4,8	0,3	20,8		0,4	54,4		- 1,4
Menkechenskoje	19,3			5,8		20,8		0,2	53,9		- 0,4
Rajpura-Dariba	19,1		0,2	4,8	0,3	21,2			54,4		- 1,6
Colorada Veine	18,1	0,3		5,6		21,5			54,5		- 1,9
Vendée	18,9			4,7	0,6	20,7	1,0		54,1		0,0
Chucunio M	18,6	0,1		5,5	0,6	21,0	1,1		53,9	0,2	+ 1,5
Chucunio F	18,5	0,1		5,6	0,3	21,7	0,3		53,4	0,1	+ 2,0
Marmato	18,3			5,5	0,3	21,6		0,1	54,2		- 0,8
Roc Blanc	19,8			5,0	0,4	21,0		0,1	53,7		+ 0,8

$$Ev = \text{erreur relative sur l'équilibre des valences} = \frac{\sum(\text{val. +}) - \sum(\text{val. -})}{\sum(\text{val. -})}$$

2. Eléments mineurs

Le cuivre est l'élément mineur le plus fréquent (Tableau 2), en teneur toujours inférieure cependant à 0,5%. L'arsenic est également fréquent, sans atteindre lui non plus la teneur de 0,5%. Le bismuth, par contre, noté dans trois échantillons, peut dépasser les 2%; dans l'échantillon de Vendée, la jamesonite associée est également bismuthifère, mais le taux de substitution de Bi à Sb est plus élevé dans l'owyheite (4,6 at.%) que dans la jamesonite (3,6 at.%). On peut noter inversement qu'à Ust-Téremki, la boulangérite associée à l'owyheite a un taux de substitution de As à Sb voisin de 3,8 at.%, supérieur au taux mesuré pour l'owyheite (1,8 at.%), ce qui peut permettre de préciser le type structural de l'owyheite (cf. chap. „Cristallochimie”).

L'étain, noté pour la première fois à Kutná Hora (*Hoffman et Trdlička*, 1978), a été retrouvé dans l'owyheite de Freiberg et de Marmato, à la limite de détection (0,10%), et surtout dans l'owyheite de Colorada Vein (0,35%), gisement où les minéraux sulfurés d'étain sont particulièrement abondants.

Le thallium et le sélénium sont exceptionnels. La présence de sélénium est indubitable dans les deux échantillons de Chucunio, bien que les teneurs mesurées soient très faibles (0,10 et 0,15%). L'owyheite de Rajpura Dariba présente une teneur faible mais nette en thallium (0,35%), qui ne se retrouve pas dans la ménéghinite associée; dans cet échantillon, le thallium est par contre abondant dans un composé nouveau, dénommé provisoirement „minéral MZ”, de formule proche de $Pb_7 TlAg_3 Sb_4 S_{15}$ (*Mořlo*, 1983).

Tableau 4. *Interprétation des analyses du tableau 2. Concentrations cationiques et coordonnées dans le diagramme $Pb_2S_2-Ag_2S-Sb_2S_3$ (cf. Fig. 2)*

Echantillon	Pb	Sn	Tl	Ag	Cu	Sb	Bi	As	Pb_2S_2	Ag_2S	Sb_2S_3
	Pb+Sn	Ag+Cu	Sb+Bi+As								
Freiberg	42,6	0,2		11,5		45,7			42,8	11,5	45,7
Cros-Gallet	41,6			11,2	0,4	46,8			41,6	11,6	46,8
Mangazeika	42,8			12,3		44,7		0,2	42,8	12,3	44,9
Nezdaninskoje	41,8			12,0	0,4	44,7		1,1	41,8	12,4	45,8
Ust-Teïenga	42,0			11,9	0,2	45,7		0,2	42,0	12,1	45,9
Ust-Teremki	42,3			10,5	0,7	45,6		0,9	42,3	11,2	46,5
Menkechenskoje	41,9			12,6		45,1		0,4	41,9	12,6	45,5
Rajpura-Dariba a	41,9		0,4	10,5	0,7	46,5			41,9	11,6	46,5
" " b	"	"	"	"	"	"	"	"	42,7	11,2	46,1
Colorado Veine	39,8	0,7		12,3		47,2			40,5	12,3	47,2
Vendée	41,2			10,2	1,3	45,1	2,2		41,2	11,5	47,3
Chucunio M	39,7	0,2		11,7	1,3	44,8	2,3		39,9	13,0	47,1
Chucunio F	39,8	0,2		12,0	0,7	46,6	0,7		40,0	12,7	47,3
Marmato	39,9			12,0	0,7	47,2		0,2	39,9	12,7	47,4
Roc Blanc	42,8			10,8	0,9	45,3		0,2	42,8	11,7	45,5

Rajpura-Dariba : coordonnées calculées en assimilant Tl à Ag (a), ou en appliquant $Tl + Sb \rightarrow 2 Pb$ (b)

On peut remarquer enfin que les autres métaux recherchés, mais non détectés (Fe, Zn, Cd, In, Hg, et Mn, pro parte), sont des éléments facilement fixés par contre dans les structures du type sphalérite en site tétraédrique. Cela indiquerait donc l'absence, dans la structure de l'owyheite, de tout site de ce type capable de fixer des cations de valence supérieure ou égale à 2.

3. Champ de solution solide dans le système $Pb_2S_2-Ag_2S-Sb_2S_3$

Le réexamen critique des analyses antérieures montre que les fluctuations signalées en introduction pouvaient avoir des causes diverses, ne reflétant pas l'existence effective d'un champ de solution solide de l'owyheite:

- échantillons analysés par des méthodes classiques: hétérogénéité minéralogique très probable;
- échantillons analysés à la microsonde électronique: forte incertitude analytique sur les majeurs, se traduisant notamment par un mauvais équilibre des valences;
- dans les deux cas, omission d'éléments mineurs qui, se substituant aux majeurs, modifient les rapports bruts entre ces derniers.

Afin d'éliminer ou de réduire au mieux ces causes d'erreur, cette nouvelle étude ne prend en compte que des données acquises sur la base d'une même procédure analytique (microsonde électronique automatisée CAMEBAX, BRGM-CNRS Orléans). Les fluctuations des majeurs dues à la présence d'éléments mineurs ont été corrigées en projetant les analyses dans le système $Pb_2S_2-Ag_2S-Sb_2S_3$ (Tableau 4, Fig. 2); pour cela, le cuivre a été assimilé à l'argent, le

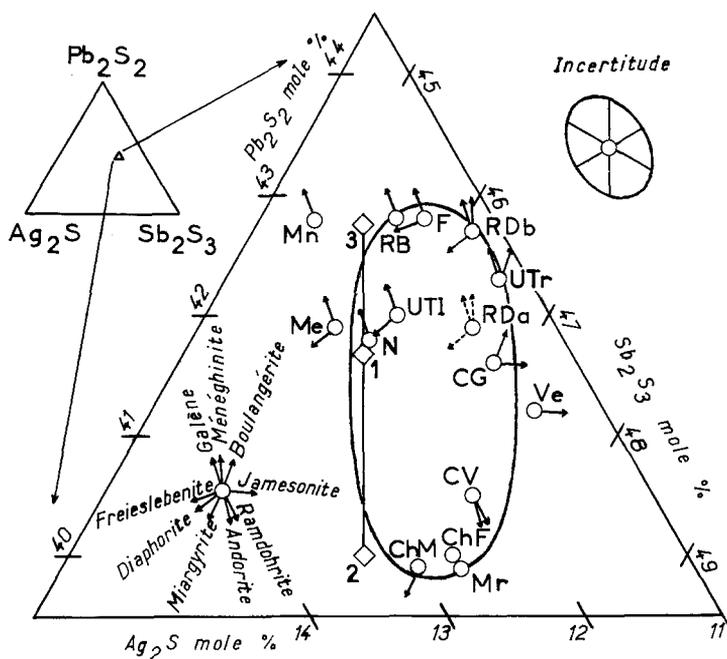


Fig. 2. Projection dans le système Pb_2S_2 - Ag_2S - Sb_2S_3 des données du tableau 3. Représentation du champ maximal de solution de l'owyheite (ellipse) et de la solution solide restreinte (segment de droite) correspondant à la formule $Pb_{10-2x}Sb_{11+x}Ag_{3+x}S_{28}$ ($n^{\circ}1: x = 0$; $n^{\circ}2: x = +0,20$; $n^{\circ}3: x = -0,13$). *F* Freiberg; *CG* Cros-Gallet; *Mn* Mangazeika; *N* Nezdanskoje; *UTI* Ust-Telenga; *UTr* Ust-Teremki; *Me* Menkechenskoje; *RDa* et *RDb* Rajpura-Dariba *a* et *b*; *CV* Colorada Vein; *Ve* Vendée; *ChM* et *ChF* Chucunio *M* et *F*; *Mr* Marmato; *RB* Roc Blanc. L'incertitude analytique (ellipse hors du triangle) correspond à une incertitude absolue de 0,40% sur la teneur en Pb, de 0,25% sur la teneur en Sb, et de 0,15% sur la teneur en Ag

bismuth et l'arsenic à l'antimoine. L'étain a été assimilé au plomb, compte tenu de l'affinité cristallochimique entre Pb^{2+} et Sn^{2+} en site octaédrique, et de l'incapacité de l'owyheite à fixer Fe^{2+} , Zn^{2+} ... et par là-même Sn^{4+} , en site tétraédrique. Pour le thallium, deux règles de substitution ont été envisagées: $Tl^+ \rightleftharpoons Ag^+$, ou $Tl^+ + Sb^{3+} \rightleftharpoons 2 Pb^{2+}$; les deux projections résultantes (Fig. 2) conduisent à choisir cette deuxième règle, compte tenu des sulfures associés (cf. ci-dessous).

Le Tableau 3 montre que l'équilibre des valences est toujours respecté à $\pm 2\%$, ce qui correspond à une incertitude relative d'environ $\pm 1\%$ sur les teneurs en éléments majeurs, qui a été représentée dans la Fig. 2. On voit que cette incertitude est insuffisante pour rendre compte à elle seule de la distribution des analyses, et qu'il existe donc des variations significatives de composition de l'owyheite dans le système Pb_2S_2 - Ag_2S - Sb_2S_3 .

Cette non-stoechiométrie est confirmée par la nature des sulfures et sulfosoles associés: dans la Fig. 2, pour chaque analyse ont été représentés des vecteurs qui indiquent les espèces associées appartenant au même système, ou qui en sont

très proches (jamesonite, ménéghinite); la direction du vecteur indique vers où se trouve l'espèce considérée dans le diagramme. On peut ainsi constater que les analyses les plus riches en plomb correspondent à de l'owyheeite associée à une espèce plus riche en plomb (galène, freieslebenite, boulangérite . . .); le même raisonnement vaut pour les termes les plus riches en argent ou en antimoine.

Il existe donc bien un champ de solution solide de l'owyheeite, dont l'extension maximale, en partie due aux incertitudes analytiques, a été représentée par une ellipse (Fig. 2). Seule l'analyse de Mangazeika est difficilement compatible avec ce champ de solution solide, mais dans ce gisement ce sulfosel est finement cristallisé, et intimement lié à la galène, et il est très probable que dans ce cas les analyses ont pris en compte un peu de galène, ce qui explique l'écart observé.

L'owyheeite thallifère de Rajpura-Dariba est associée principalement à de la galène et de la ménéghinite, la diaphorite n'étant présente qu'en traces. La Fig. 2 montre que la projection de l'analyse par application de la substitution $Tl + Sb \rightarrow 2 Pb$, notée RDb, se situe à la limite du champ de solution solide compatible avec la galène et les sulfosels de Pb/Sb, ce qui n'est pas le cas pour la projection obtenue en assimilant Tl à Ag (RDa). Le thallium s'intègre donc dans l'owyheeite selon la première règle de substitution.

Les analyses ou les formules théoriques données par d'autres auteurs ont été comparées à ce champ de solution solide (Fig. 3). On peut constater que l'analyse de Shannon (1921) ainsi que celle de Lawrence (1962) montrent, en relatif, un fort excès d'argent: dans ces deux cas l'analyse peut correspondre à un mélange d'owyheeite avec des traces d'un sulfosel plus riche en argent, tel que la diaphorite ou la miargyrite. La formule théorique avancée par Shannon (1921) doit donc être rejetée, car incompatible avec le champ de solution solide défini par cette étude.

L'analyse de la „téremkovite” (Timofeevski, 1967) se situe dans le champ de solution solide, de même que la formule théorique avancée; l'analyse faite par noes de l'owyheeite d'Ust-Teremki indique cependant une proportion plus faible d'argent. L'owyheeite („Ag-boulangérite”) de Hall et Czamanske (1972) est très proche de celles de Roc Blanc et de Freiberg, et a tout à fait la composition exigée du fait de son association avec la galène. Les analyses de Sveshnikova (1975) ont un rapport Ag/Pb un peu trop élevé, mais les différences de composition présentées entre les trois échantillons de Potosi, Bulatskoje (Yakoutie) et Ust-Teremki correspondent assez fidèlement aux différences notées dans cette étude entre, respectivement, les échantillons de Colorado Vein (= Potosi), Nezdaninskoje (Yakoutie) et Ust-Teremki. Les deux analyses de Kutná Hora (Höfman et Trdlička, 1978) sont en bon accord avec la partie du champ de solution solide compatible avec la galène. Par contre, les deux analyses de Basu et al. (1980) et de Birch (1981) ont un rapport Pb/Sb nettement trop bas.

Étude par microdiffraction électronique

Quatre des échantillons du Tableau 1 ont été étudiés par microdiffraction électronique (Tableau 5). Les paramètres a , b et c de la maille élémentaire déduits des diagrammes de diffraction sont proches respectivement de 23, 27 et (2×4) Å.

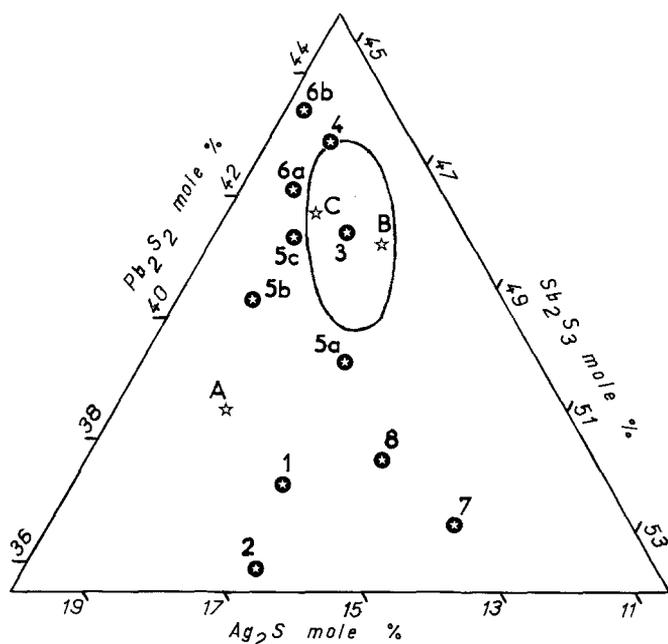


Fig. 3. Position, relativement au champ de solution solide défini dans la figure 2, des analyses d'owyheite d'études antérieures. 1 Owyhee County (Shannon, 1921); 2 Rivertree (Lawrence, 1962); 3 Ust-Teremki (Timofeevski, 1967); 4 Wood River (Hall et Czamanske, 1972); 5a, b et c Potosi, Bulatskoje et Ust-Teremki (Sveshnikova, 1975); 6a et b Kutná Hora, „Skalka” zone et „Roveň” zone (Hoffman et Trdlička, 1978); 7 Rajpura-Dariba (Basu et al., 1980); 8 Meerschaum Mine (Birch, 1981). Formules théoriques: A $Pb_5Ag_2Sb_6S_{15}$ (Shannon, 1921); B $Pb_7Ag_2Sb_8S_{20}$ (Timofeevski, 1967); C $Pb_{10}Ag_3Sb_{11}S_{28}$ (cette étude)

Tableau 5. Données obtenues par microdiffraction électronique sur quatre échantillons d'owyheite

Gisement	(Ag + Cu) at. %	Sections observées	Réflexions de surstructure	a (Å) b (Å) c (Å)	Paramètres angles
Rajpura-Dariba	5,1	a^*b^* , b^*c^*	très fines et intenses	$\approx 23 \approx 27 \approx 8$	$\alpha = \beta = \pi/2$
Nezdaninskoje	5,7	a^*b^* , b^*c^*	assez fines et intenses	$\approx 23 \approx 27 \approx 8$	$\alpha = \beta = \pi/2$
Mangazeika	5,7	a^*c^*	faibles	$\approx 23 \approx 8$	$\beta \approx \pi/2$
Chucunio F	5,9	a^*b^* , b^*c^*	très faibles et diffuses	$\approx 23 \approx 27 \approx 8$	$\alpha = \beta = \pi/2$

Conditions d'analyse : microscope électronique IEM-100 C ; tension : 100 kV.
Composition des particules analysées contrôlée par Kevex-5100, IGM Moscou.

Les réflexions indicatives d'une surstructure selon l'allongement sont les plus fines et les plus intenses dans les échantillons de Rajpura-Dariba et de Nezdanskoje; dans l'échantillon de Chucunio ces réflexions sont par contre très faibles et diffuses, à peine visibles. De plus certains clichés montrent une distribution des intensités de réflexion traduisant une sous-maille avec $a' = a/2$ et $b' = b/2$ (ex.: Nezdanskoje).

Globalement les clichés de diffraction sont très analogues à ceux de la boulangérite, spécialement ceux correspondant à la section a^*b^* (correspondant à b^*c^* de la boulangérite). Ceci s'accorde avec la parenté des paramètres correspondants: $a_{owyh} \simeq b_{boul}$ et $c_{owyh} \simeq c_{boul}$, et indique que les éléments de base de la structure liés à ces paramètres sont semblables.

Ces données de microdiffraction électronique révèlent donc des phénomènes d'ordre-désordre dans l'owyheite. Le faible nombre d'échantillons étudiés ne permet pas de dire quel est le facteur déterminant, cristallochimique ou cristallogénétique, qui conditionne ces phénomènes; on peut néanmoins remarquer que, d'une part, l'owyheite la plus désordonnée a la plus forte concentration en (Ag + Cu) (Tableau 5), et que d'autre part les échantillons les plus ordonnés sont également ceux qui montrent au microscope les domaines de macles les mieux développés.

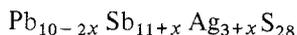
Cristallochimie de l'owyheite

Formule de base: Compte tenu du caractère bidimensionnel de la projection de la solution solide (Fig. 2), l'établissement d'une formule chimique générale pour l'owyheite impose la prise en considération de deux variables, correspondant chacune à une règle cristallochimique déterminée. Dans l'ignorance de la structure propre à ce sulfosel, il n'est possible que de proposer des hypothèses interprétatives, s'appuyant sur des données plus générales relatives à la cristallochimie des sulfosels de plomb.

Afin d'établir en premier lieu une formule de base stoechiométrique, correspondant à un nombre entier d'unités formulaires par maille élémentaire, l'owyheite a été considérée comme un „mélange” de sulfosels bien connus, ici la boulangérite, la freieslebenite et la fizélyite, afin d'avoir une première approximation quant au nombre d'atomes de soufre contenus dans la maille élémentaire (Moëlo, 1983). Ce mode de calcul conduit ici à environ 110 atomes de soufre, avec une incertitude d'environ 2%; sur la base de 112 atomes, avec $Z = 4$, la formule stoechiométrique $Pb_{10}Sb_{11}Ag_3S_{28}$ correspond fidèlement à un terme moyen à rapport Sb/Ag minimal (Fig. 2), et est très proche de l'une des deux compositions données par Hoffman et Trdlička (1978 – Fig. 3). Par contre, il n'est pas possible de trouver de formule aussi simple sur la base de $S = 27$ at.

Sur la base de cette formule, une première variable, la plus affirmée, doit rendre compte de la direction d'allongement du champ de solution solide. La règle de substitution $2 Pb^{2+} \rightleftharpoons Ag^+ + Sb^{3+}$, opérant sur un site mixte octaédrique, est très commune dans les sulfosels de plomb, et s'accorde pleinement avec cette

direction d'allongement (Fig. 2). En deuxième approximation, on peut donc proposer pour l'owyheite la formule:



avec x variant de +0,20 à -0,13 environ.

Deuxième variable cristallochimique: Une deuxième variable est nécessaire pour rendre compte de toute fluctuation chimique dans le champ de solution solide selon une direction autre que la direction d'allongement. Plusieurs hypothèses sont envisageables, comme l'ont souligné *Makovicky* et *Karup-Møller* (1977a), selon que cette variable cristallochimique correspond à une substitution opérant à l'échelle du site cristallin (sur la base d'une maille cristalline bien définie), ou bien à un empilement irrégulier, à plus grande échelle, de motifs structuraux homologues, mais non identiques.

La grande majorité des sulfosels de plomb à rapport Me/S inférieur à 1 sont structurellement du type en bandes, simples (ex.: boulangérite – *Born* et *Hellner*, 1960) ou complexes (ex.: cosalite – *Srikrishnan* et *Nowacki*, 1974), ou du type en feuillets (ex.: lillianite – *Tagaki* et *Takeuchi*, 1972). Comme d'une part l'owyheite est plus apte à fixer du bismuth que la jamesonite, et moins apte à fixer de l'arsenic que la boulangérite, et que d'autre part la substitution $2 \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$ est assez prononcée, il apparaît très probable (*Moëlo*, 1983) que l'owyheite est structurellement plus proche de la galène que ces deux autres sulfosels, et a une structure en bandes complexes ou en feuillets.

Dans l'hypothèse d'une structure en bandes (cf. analogies en microdiffraction électronique avec la boulangérite), le cas d'une substitution à l'échelle du site cristallin est le plus probable; on peut envisager alors une règle telle que $\text{Pb}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + \square$, ou bien $3 \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Sb}^{3+} + 3 \square$; dans ces deux cas, une partie des sites mixtes octaédriques deviendra vacante avec une teneur croissante en antimoine.

L'hypothèse d'une structure en feuillets sur le modèle de la lillianite est également envisageable. *Makovicky* et *Karup-Møller* (1977a) ont défini les caractéristiques cristallochimiques générales des sulfosels de ce type; en appliquant ce modèle à l'owyheite, et en reprenant la symbolique de ces auteurs, on voit que:

- la formule $\text{Pb}_{10}\text{Sb}_{11}\text{Ag}_3\text{S}_{28}$ correspond à un N moyen égal à 5, soit un N effectif égal à 5 pour un réseau orthorhombique,
- des deux paramètres perpendiculaires à l'allongement, on a $b/2 = 13,60 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec la contrainte imposée pour le paramètre a_0 du type lillianite (a_0 proche de 13 \AA), et correspond à une sous-structure effectivement observée en microdiffraction électronique,
- pour $N = 5$, et une symétrie orthorhombique, on doit avoir $b_0/2 = \frac{3w}{a_0} \cdot \frac{N+2}{3} \cdot l$;
en prenant en première approximation $l = 5,5 \text{ \AA}$ et $w = 4,1 \text{ \AA}$ (d'après *Makovicky*, 1977), on obtient $b_0 = 23,2 \text{ \AA}$, valeur très proche du paramètre a de l'owyheite ($22,82 \text{ \AA}$).

L'owyheite peut donc avoir une structure homologue de celle de la lillianite, idéalement $\text{AgSb}_5 \text{L}_{50}$; la formule plus générale $\text{AgSb}^{5-n} \text{L}_{50+i}$, i variant de +3%

à -3% , et n de $-0,08$ (Menkechenskoje) à $+0,33$ (Ust-Teremki), rendrait compte du champ de solution solide. i reflète la substitution $2 \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$, et n la variation de N due à l'intégration dans la structure de feuillets ayant N différent de 5 (cf. schirmérite de *Makovicky* et *Karup-Møller*, 1977b). Les valeurs les plus basses de N pourraient ainsi correspondre à l'association désordonnée de feuillets avec N égal à 4 ou 5, à raison de environ un feuillet avec $N = 4$ pour deux feuillets avec $N = 5$.

Le choix entre ces deux hypothèses structurales restant ouvert, il n'est pas possible de proposer pour l'owyheite une formule générale reflétant à coup sûr la cristallographie de ce sulfosel; seule apparaît fondée la substitution $2 \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$.

Conclusion

L'étude comparée d'échantillons d'owyheite de paragenèses variées a révélé la présence occasionnelle de divers éléments mineurs: Cu, Bi, As, Sn, Tl et Se. Ces éléments s'intègrent dans la structure selon des modes de substitution spécifiques, qui permettent de projeter les analyses dans le système simplifié $\text{Pb}_2\text{S}_2\text{-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$. Cette projection montre une variation effective de composition chimique de l'owyheite, en relation directe avec la nature des sulfures et sulfosels associées, qui traduit l'existence d'un champ de solution solide.

Des deux variables cristallographiques propres à rendre compte de cette solution solide, seule la substitution $2 \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$ apparaît probante. La connaissance de l'autre variable demande la résolution de la structure cristalline, qui s'avère délicate compte tenu du maillage systématique des cristaux selon trois types de domaine cristallin, ainsi que des phénomènes d'ordre-désordre révélés par microdiffraction électronique.

Ces données analytiques permettent de préciser le problème des conditions de stabilité de l'owyheite, qui n'a pu être synthétisée jusqu'à présent. *Hoda* et *Chang* (1975), lors de l'étude par voie sèche du système $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, ont émis l'hypothèse que l'owyheite ne se formerait qu'en dessous de 300°C , température minimale d'expérimentation; un constant analogue a été fait par *Bortnikov* et al. (1980), en étudiant le même système par voie aqueuse. *Basu* et al. (1980) et *Moëlo* (1980) ont envisagé complémentirement le rôle possible d'un élément mineur comme stabilisateur de la structure, peut-être le cuivre selon les premiers auteurs.

Ces nouvelles analyses, si elles confirment la présence fréquente d'éléments mineurs dans l'owyheite, ne montrent cependant pas la présence *systématique* d'au moins un de ces éléments en teneur détectable à la microsonde. Si, par exemple, le cuivre est effectivement fréquent, il est cependant absent de l'owyheite de Freiberg ou de Colorado Vein, qui contient par contre un peu d'étain. Ce qui signifie, soit qu'aucun élément mineur ne joue le rôle de stabilisateur, soit que ce rôle peut être joué par différents éléments. L'étude expérimentale de systèmes sulfurés pseudo-quaternaires ($\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S}$, ou $\text{PbS-SnS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$) devrait permettre de lever cette indétermination.

Remerciements

Nous tenons à remercier toutes les personnes de l'IGEM de Moscou, du Service de Minéralogie du BRGM et du CSCM (GIS BRGM-CNRS) d'Orléans qui nous ont aidé dans la réalisation de cette étude, et plus particulièrement *Z. Johan*, pour ses remarques et critiques.

Les échantillons d'owyheeite de Freiberg, Marmato et Chucunio nous ont aimablement été fournis par *P. Sainfeld* (Collection de Minéralogie de l'École des Mines de Paris).

Références

- Basu, K., Bortnikov, N., Mookherjee, A., Mozgova, N.*, 1980: Rare minerals from Rajpura Dariba, Rajasthan, India – 1: Owyheeite. *J. Geol. Soc. of India* 21, 417–424.
- Birch, W. D.*, 1981: Silver sulphosalts from the Meerschaum Mine, Mt. Wills, Victoria, Australia. *Min. Mag.* 44, 73–78.
- Born, L., Hellner, E.*, 1960: A structural proposal for boulangerite. *Amer. Min.* 45, 1266–1271.
- Bortnikov, N., Nekrasov, I., Mozgova, N.*, 1980: Phase relations in ternary sections of the Fe-Pb-Ag-Sb-As-S system and their significance for mineralogy of sulphosalts. In: Sulphosalts, platinum minerals and ore microscopy, Proceedings of the XI. General Meeting of I.M.A., Novosibirsk, 4–10 September 1978, 66–75.
- Hall, W. E., Czamanske, G. K.*, 1972: Mineralogy and trace element content of the Wood River Lead-Silver Deposits, Blaine County, Idaho. *Econ. Geol.* 67, 350–361.
- Hoda, S. N., Chang, L. L. Y.*, 1975: Phase relations in the systems PbS-Ag₂S-Sb₂S₃ and PbS-Ag₂S-Bi₂S₃. *Amer. Min.* 60, 621–633.
- Hoffman, V., Trdlička, Z.*, 1978: Owyheeite from Kutná Hora – a new mineral for Czechoslovakia. *N. Jb. Min. Mh.* 2, 45–57.
- Indolev, L. N.*, 1965: Owyheeite from deposits of the South Verkhoyansk region. *Dokl. Acad. Nauk SSSR* 154, 122–124.
- Lawrence, L. J.*, 1962: Owyheeite from Rivertree, New South Wales. *Min. Mag.* 33, 315–319.
- Makovicky, E.*, 1977: Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part III: Crystal chemistry of lillianite homologues. Related phases. *N. Jb. Min. Abh.* 131, 187–207.
- *Karup-Møller, S.*, 1977a: Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part I: General properties and definitions. *N. Jb. Min. Abh.* 130, 264–287.
- – 1977b: Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part II: Definition of new minerals: eskimoite, vikingite, ourayite and treasurerite. Redefinition of schirmerite and new data on the lillianite-gustavite solid-solution series. *N. Jb. Min. Abh.* 131, 56–82.
- Moëlo, Y.*, 1980: Présence d'owyheeite dans les filons polymétalliques du Roc-Blanc (Jebilet centrales). *Notes Serv. Géol. Maroc* 41, n° 285, 54–56.
- 1983: Contribution à l'étude des conditions naturelles de formation des sulfures complexes d'antimoine et plomb (sulfofels de Pb/Sb). Signification métallogénique. Thèse Doc. d'Etat, Université de Paris 6, n° 82-01, 624 p., 27 pl. ph. Série Documents du BRGM 55. Orléans: BRGM.
- *Oudin, E., Picot, P., Pillard, F.*, 1982: Systématique des sulfofels de plomb – Nouvelles données. In: Résumé des principaux résultats scientifiques et techniques du S.G.N. pour 1981, pp. 96–97. Orléans: BRGM.
- Robinson, S. C.*, 1949: Owyheeite. *Amer. Min.* 34, 398–402.
- Shannon, E. V.*, 1921: Owyheeite. *Amer. Min.* 6, 82–83.
- Srikrishnan, T., Nowacki, W.*, 1974: A redetermination of the crystal structure of cosalite, Pb₂Bi₂S₅. *Z. Kristallogr.* 140, 114–136.

- Sveshnikova, O. L.*, 1975: Composition chimique et classification des sulfoantimoniures de plomb et d'argent. *Trudy Min. Muzeya Akad. Nauk SSSR* 24, 107–119. (En russe.)
- Tagaki, J., Takeuchi, Y.*, 1972: The crystal structure of lillianite. *Acta Cryst.* B28, 649–651.
- Timofeevski, D. A.*, 1967: Les sulfoantimoniures de plomb et d'argent du groupe de l'owyheite des gisements de Transbaïkalie orientale. *Zapiski Vses. Min. Obshchestva* 96, 30–44. (En russe.)

Adresse des auteurs: *Y. Moëlo*, CNRS-CSCM (GIS CNRS-BRGM), 1A, rue de la Férellerie, F-45045 Orléans Cedex, France; *N. Mozgova, N. Bortnikov* et *Z. Vrublevskaia*, IGEM Academy of Sciences, Staromonetny 35, Moscow 109017, U.R.S.S.; *P. Picot*, BRGM, Service de Minéralogie, B.P. 6009, F-45018 Orléans, France.