

LA GALÉNOBISMUTHINE
DANS LES SKARNS DE CAMPIGLIA MARITTIMA,
PROVINCE DE LIVOURNE, ITALIE (*)

par José LOPEZ-RUIZ (**),
PAUL BARTHOLOMÉ (***) et PIERRE ÉVRARD (***)

(10 figures)

RÉSUMÉ

Un composé ayant approximativement la composition $PbBi_2S_4$ a été identifié grâce à la microsonde dans les skarns de Campiglia. Il forme des assemblages, qui paraissent stables, avec l'ilvaïte, l'hédenbergite, la fluorine, la pyrite, la chalcopyrite et la magnétite.

INTRODUCTION

D'après Berry (1940), la galénobismuthine a été décrite pour la première fois en 1878 par Sjögren qui lui trouva la composition $PbBi_2S_4$. Son existence fut cependant été mise en doute par après car nulle part ailleurs on ne trouvait trace d'un matériau homogène de cette composition. Il fallut donc attendre 1940 pour que Berry confirme l'existence de cette espèce minérale par une étude radio-cristallographique de l'échantillon qui avait servi à Sjögren lui-même.

Depuis lors, l'étude expérimentale du système $PbS - Bi_2S_3$ a été entreprise par Van Hook (1960), Salanci (1965) et Craig (1967). Elle démontre qu'il existe bien un composé de formule $PbBi_2S_4$, ou plus exactement, selon le dernier auteur, une phase contenant $48,7 \pm 0,5$ % de PbS (***) et $51,3 \pm 0,5$ % de Bi_2S_3 ; cette phase synthétique posséderait des propriétés analogues à la galénobismuthine naturelle.

Si l'existence de notre minéral est donc aujourd'hui bien établie, son identification reste cependant difficile (voir par exemple Ramdohr, 1955, p. 180). En conséquence ses paragenèses sont mal connues, et son abondance incertaine (Ramdohr, 1960).

Nous avons identifié, dans les skarns de Campiglia Marittima (Province de Livourne, Italie), un minéral dont la composition, établie à l'aide d'une microsonde, est voisine de $PbBi_2S_4$. Nous n'avons pas pu en obtenir un diagramme de poudre, étant donné sa faible abondance; mais il s'agit très probablement de galénobismuthine puisque ce composé ne manifeste aucun dimorphisme connu. Il nous a paru utile de décrire en quelque détail les associations minéralogiques auxquelles il participe, étant donné le peu de données publiées à ce sujet jusqu'à présent.

(*) Communication présentée durant la séance du 1^{er} juillet 1969. Manuscrit déposé le même jour.

(**) Instituto geologico y minero, Rios Rosas, 23, Madrid-3, Espagne.

(***) Laboratoires de Géologie, Université de Liège, 45, avenue des Tilleuls, Liège.

(****) Les teneurs sont exprimées en fractions moléculaires et non en poids.

PROPRIÉTÉS DU MINÉRAL

En sections polies, le minéral se présente en paillettes parfois courbées qui peuvent atteindre 100 microns de long. Un clivage est localement visible.

La couleur est blanc-crème, tirant sur le bleu au contact de la pyrite. Le pléochroïsme, caractérisé par l'apparition de teintes beiges, est visible sous huile. L'anisotropie est également faible. La dureté au polissage est très légèrement inférieure à celle de la chalcopryrite.

La composition chimique a été établie par l'un d'entre nous (J. L.-R.) grâce à la microsonde CAMECA du Centre National de Recherches Métallurgiques à Liège, en utilisant des plaques polies métallisées au chrome. Les corrections ont été apportées d'après la méthode de Philibert (1964), les échantillons de référence étant le bismuth, le plomb et la pyrite. Les résultats obtenus sur trois grains différents sont les suivants, en poids :

	1	2	3	PbBi ₂ S ₄
S	18,3 %	19,4 %	18,5 %	17,0 %
Pb	28,8	28,9	29,0	27,5
Bi	53,1	51,7	52,0	55,5
Total	100,2	100,0	99,5	100,0

Aucun autre élément chimique, parmi ceux qui sont plus lourds que le vanadium, n'a été décelé.

Des traverses effectuées au travers des grains, perpendiculairement au clivage, n'ont mis en lumière aucune variation de la composition, ce qui confirme la conclusion de Craig (1967) : la galénobismuthine ne présente pas d'intervalle de composition appréciable.

La mesure de la dureté, faite à l'aide d'un microdurimètre Durimet (Leitz) muni d'un diamant Vickers, confirme que la galénobismuthine doit avoir une dureté très proche de celle de la chalcopryrite. En effet, une charge de 25 grammes produit dans le premier de ces minéraux une empreinte dont la diagonale moyenne est de $14,8 \pm 1,0$ microns (moyenne de 24 mesures effectuées par quatre personnes différentes) et dans le second une empreinte de $14,8 \pm 1,4$ microns (moyenne de 22 mesures).

ASSOCIATIONS MINÉRALOGIQUES

Nous avons surtout observé la galénobismuthine dans des skarns zonés (*). Ces roches sont caractérisées par la répétition rythmique à l'échelle du centimètre de zones possédant trois compositions minéralogiques différentes :

- a) hédénbergite (avec quartz, ilvaïte, pyrite et ferrotremolite) ;
- b) pyrrhotine et chalcopryrite (avec un peu de blende et de pyrite) ;
- c) ilvaïte et fluorine (avec magnétite, quartz, pyrite).

(*) Le corps de skarn possède à grande échelle une zonalité, dépourvue de rythmicité, qui n'a rien à voir avec la structure zonée que nous décrivons ici.

Dans le détail, les choses sont évidemment plus compliquées. En effet, seuls les minéraux les plus caractéristiques sont mentionnés ici. En outre, on pourrait dans certains cas identifier des zones de transition. Toutefois pour les buts de cet exposé, il suffit de citer les trois types de zones ci-dessus, qui donnent à la roche sa structure marquée par des festons dont la dimension est en général de quelques décimètres.

La galénobismuthine est présente, peut-être à raison d'un pour-cent dans les zones à ilvaïte et fluorine. On l'observe en proportions notablement plus faibles dans les zones à hédénbergite. Elle est absente des zones à sulfures sauf à leur contact avec la zone à ilvaïte et fluorine.

1. Zone à ilvaïte et fluorine.

Les minéraux sont ici grossièrement cristallisés, la fluorine forme des cristaux équidimensionnels, parfois idiomorphes, entourés d'ilvaïte. La magnétite est présente sous forme de tablettes effilochées contenant encore de minuscules inclusions d'hématite (fig. 1), et d'autre part sous forme de grains totalement dépourvus d'idiomorphisme ; sa présence mérite d'être soulignée car on ne la trouve guère dans les autres zones.

La galénobismuthine est surtout abondante dans la fluorine ou à son voisinage immédiat (fig. 2, 3, 4). En général elle forme un assemblage intime avec l'ilvaïte, la magnétite et la pyrite ; cette dernière contient des inclusions de galénobismuthine, présentant une forme quelconque, et se trouve en inclusions, toujours idiomorphes, dans la galénobismuthine. La magnétite, en grains toujours dépourvus d'idiomorphisme, est localement criblée de petites inclusions de galénobismuthine. L'ilvaïte en contient également. Il paraît vraisemblable que les quatre minéraux ont cristallisé simultanément, en même temps d'ailleurs que la fluorine ou un peu plus tard, et qu'ils forment un assemblage stable.

Il arrive qu'au lieu de pyrite, ce soit la chalcopyrite qu'on observe dans cet assemblage. Il est à noter que la magnétite en tablettes effilochées, pseudomorphosant à l'hématite, n'est jamais associée à la galénobismuthine.

2. Zone à hédénbergite.

L'hédénbergite se présente en fibres parallèles ou disposées radialement autour d'un centre. Entre ces fibres, on distingue ici un peu de quartz, là un peu d'ilvaïte, là encore de la pyrite. Ce dernier minéral forme des parallépipèdes allongés parallèlement aux fibres ; ou encore des grains sans idiomorphisme (fig. 5) qui contiennent souvent des inclusions de galénobismuthine suggérant un remplacement par la pyrite. La galénobismuthine se trouve aussi dans l'hédénbergite sans qu'il y ait de pyrite adjacente.

Dans la zone à hédénbergite, on observe parfois des aires polygonales remplies d'un feutrage d'aiguilles minuscules qui ont été identifiées comme étant de la ferrotremolite (Bartholomé et Dimanche, 1968). Ce minéral est souvent accompagné de quartz, de magnétite et de pyrite ; la galénobismuthine est également présente dans cet assemblage (fig. 6).

3. Zone à sulfures.

On observe ici des tablettes de pyrrotine remplacées sur les bords par la chalcopyrite (fig. 7). Localement, à son contact avec la zone à ilvaïte et fluorine, ce dernier minéral est à son tour remplacé par la galénobismuthine (fig. 8). Dans ce cas à

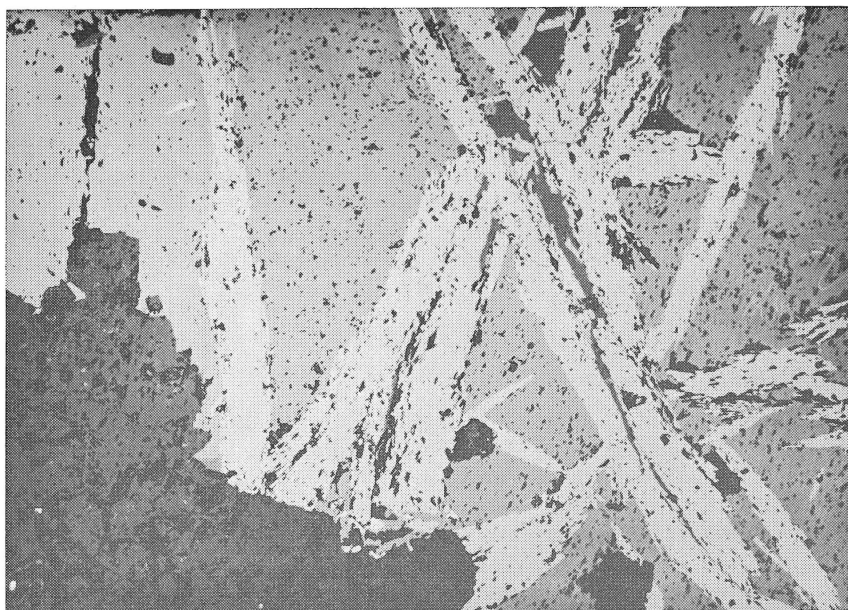


Fig. 1. — Section polie. Gr. : 110 \times . Zone à ilvaïte et fluorine. La magnétite, en blanc, forme des tablettes effilochées ; à un grossissement plus fort, on y découvre des inclusions d'hématite. L'espace entre ces tablettes est rempli par l'ilvaïte, qui apparaît ici en gris clair, et localement par le quartz, de couleur sensiblement plus sombre. En bas à gauche, la fluorine en gris foncé. La transformation d'hématite en magnétite est caractéristique des zones à ilvaïte et fluorine.

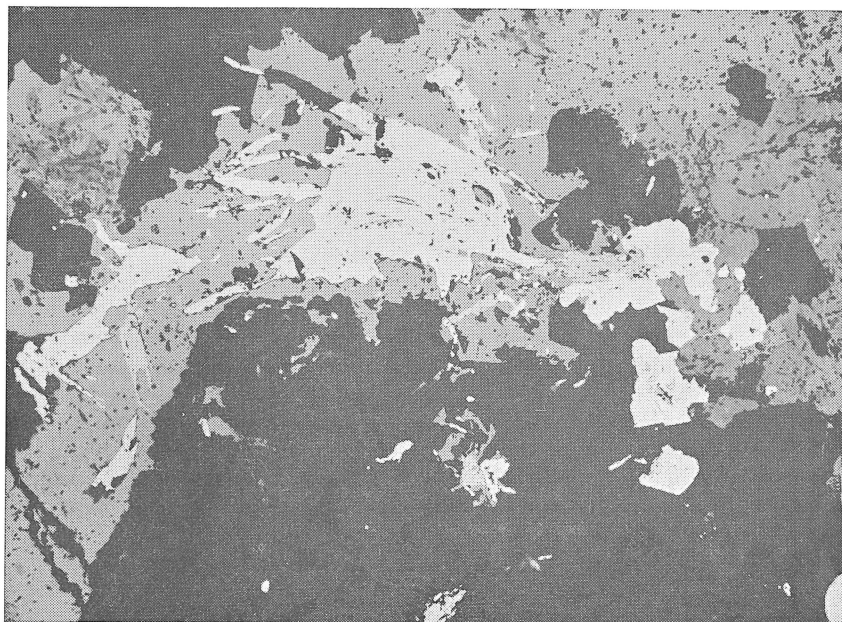


Fig. 2. — Section polie. Gr. : 100 \times . Zone à ilvaïte et fluorine. La fluorine apparaît en gris foncé ; l'ilvaïte est gris clair de différentes tonalités, car le pléochroïsme est ici manifeste. La galenobismuthine est en blanc ; on y distingue localement de minuscules inclusions de pyrite. Deux grains de magnétite sont également visibles en gris clair. En haut vers la gauche, quelques fibres d'hédenbergite mêlées à l'ilvaïte.

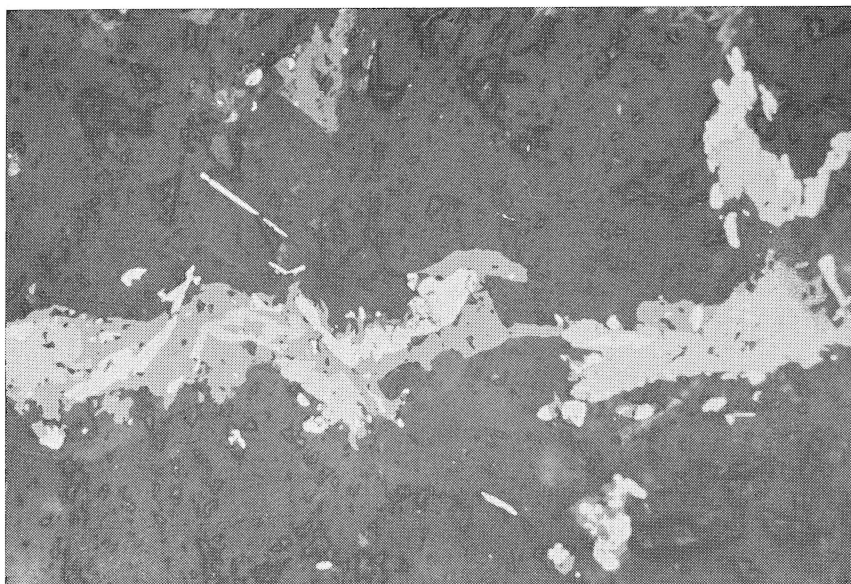


Fig. 3. — Section polie. Gr. : 200 \times . Zone à ilvaïte et fluorine. Une fissure dans la fluorine est remplie par un mélange de galénobismuthine (en blanc), magnétite (gris clair) et ilvaïte (gris plus foncé). Les trois minéraux sont intimement mêlés, la galénobismuthine apparaissant en inclusions dans la magnétite et l'ilvaïte. En bas à droite, quelques petits cristaux idomorphes de pyrite dans la galénobismuthine.

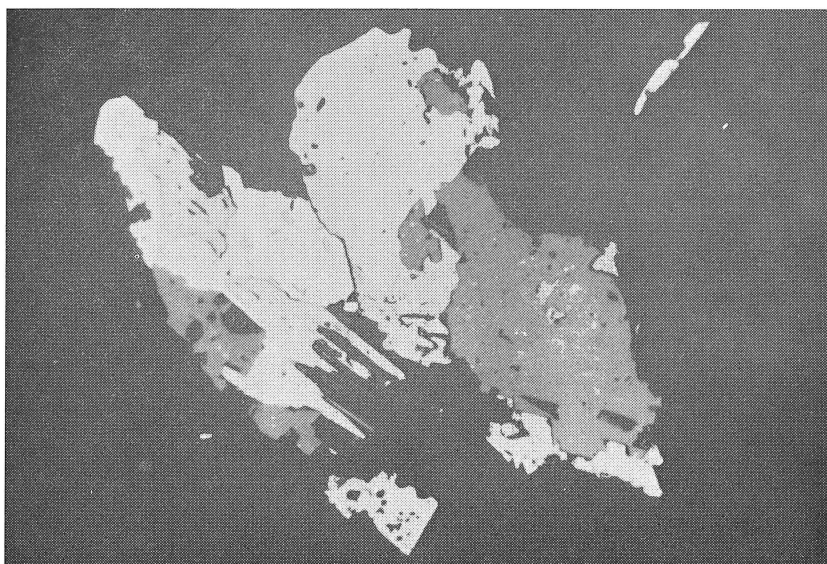


Fig. 4. — Section polie. Gr. : 500 \times . Zone à ilvaïte et fluorine. Dans la fluorine, une inclusion contenant de la pyrite (en blanc) avec quelques inclusions de galénobismuthine ; de la galénobismuthine (en gris clair) et de la magnétite (gris foncé).

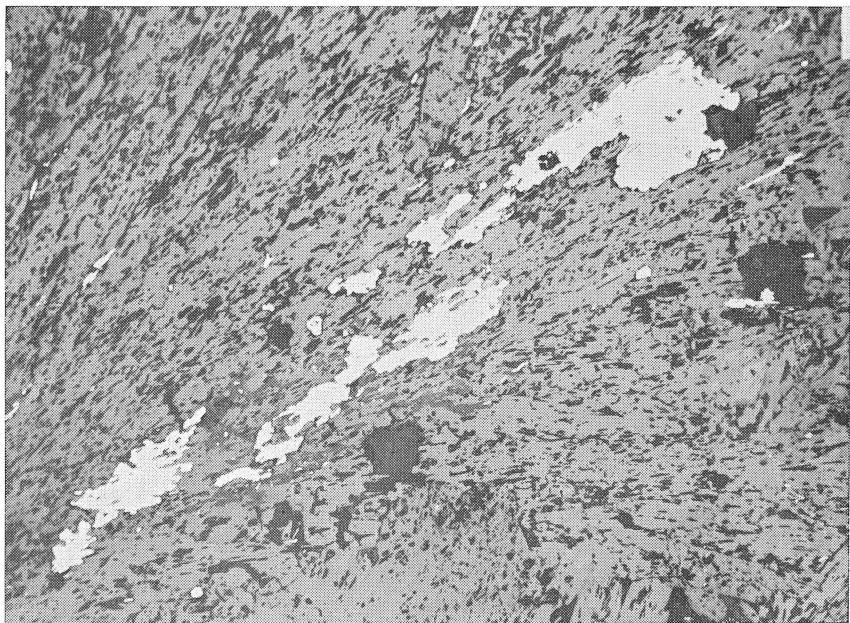


Fig. 5. — Section polie. Gr. : 100 ×. Zone à hédénbergite.

L'hédénbergite est fibro-radiée. Elle est parfois mêlée d'un peu d'ilvaïte ou de quartz. Ce dernier minéral est moins réfléchissant (voir partie centrale de la photo, vers le bas). Des cristaux plus ou moins idiomorphes de fluorine peuvent être présents également (en gris foncé et en relief). Finalement entre les fibres de l'hédénbergite, on observe fréquemment la pyrite et la galénobismuthinite ; là où ces deux minéraux sont emmêlés, le second se trouve en inclusions dans le premier.

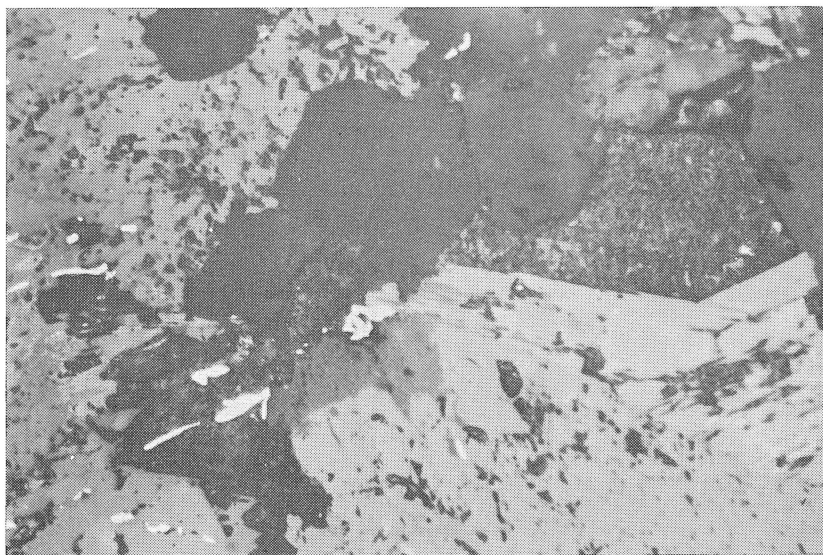


Fig. 6. — Section polie. Gr. : 500 ×. Zone à hédénbergite.

La ferroactinolite, fibreuse, forme un feutrage bien reconnaissable (gris foncé). L'hédénbergite apparaît en gris clair. Les grains bien polis, de couleur foncée, sont de quartz. La galénobismuthine est en blanc.

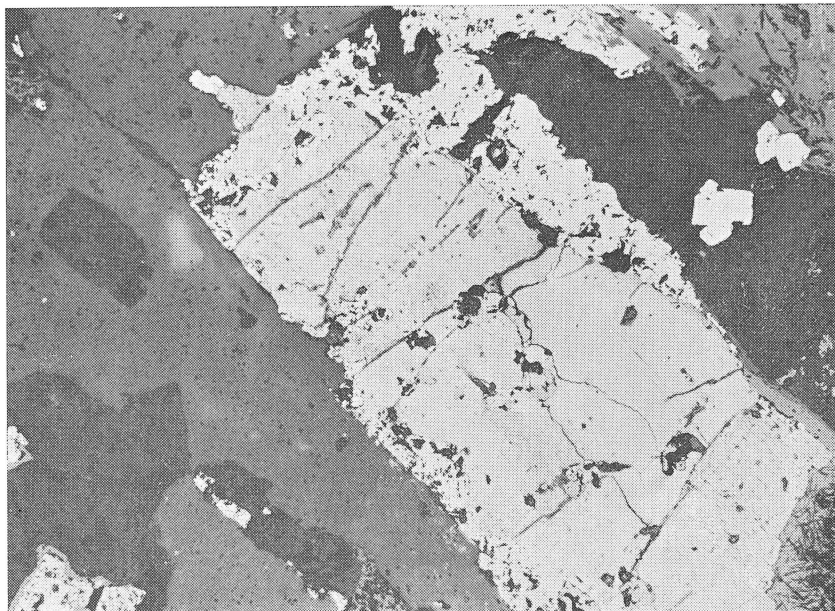


Fig. 7. — Section polie. Gr. : 100 ×.

Zone à sulfures au contact de la zone à ilvaïte et fluorine.
Pyrrhotine altérée et remplacée sur les bords par la chalcopryrite. Tout autour, ilvaïte
et fluorine. Cubes de pyrite dans la fluorine.

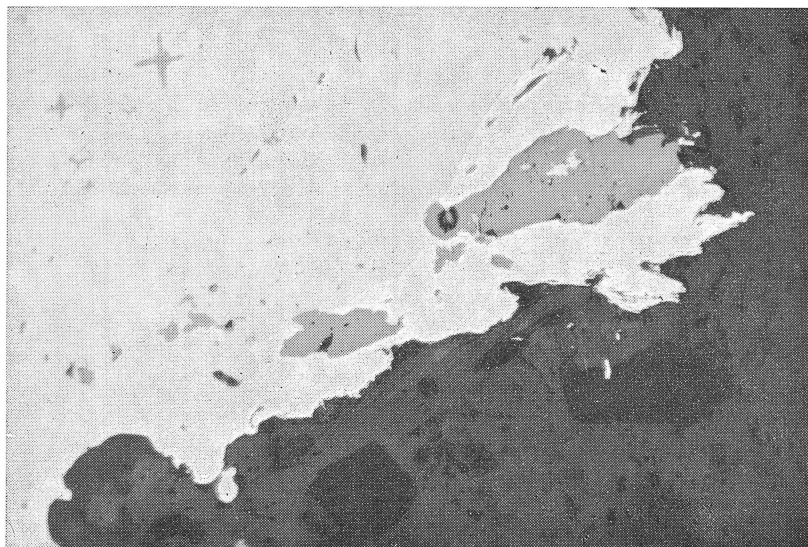


Fig. 8. — Section polie. Gr. : 500 ×.

Zone à sulfures au contact de la zone à ilvaïte et fluorine.
Dans la partie centrale du champs, on distingue deux grains de magnétite (gris foncé,
en relief) dépourvus de faces cristallines. Ils se trouvent dans la galénobismuthinite
blanche et contiennent des inclusions de ce minéral. La galénobismuthinite elle-même
borde la chalcopryrite qui apparaît en gris clair et contient de la blende sous forme de
petites croix. Le reste de la photographie représente de l'hédenbergite dans laquelle on
distingue de la fluorine, moins réfléchissante encore.

nouveau, la magnétite est présente en grains totalement dépourvus d'idiomorphisme et localement criblés d'inclusions de galénobismuthine.

Dans la zone à sulfures, la pyrrhotine est fréquemment altérée en un matériau submicroscopique semblable au « Zwischenprodukt » de Ramdohr (1960, p. 555).

QUELQUES PRÉCISIONS MINÉRALOGIQUES

L'un de nous (J. L.-R.) a analysé la fluorine, à l'aide de la microsonde, sans y détecter aucun élément étranger. Il a également confirmé par la même occasion la pureté de l'ilvaïte et de l'hédenbergite : la première contient 0,32 % d'aluminium et la seconde 0,58 % (teneurs non corrigées). Il a en outre dosé le fer et le soufre dans la pyrrhotine altérée qui est l'un des principaux composants de la zone à sulfures, avec les résultats suivants :

	Éch. de référence	Temps de comptage	% en poids dans la pyrrhotine :	
			fraîche	altérée
S	pyrite	100 sec	38,08	38,49
Fe	fer	100 sec	60,13	45,24
Total :			98,21	83,73

Le total insuffisant obtenu pour la pyrrhotine altérée a suggéré que l'oxygène était présent à des teneurs appréciables ; cette hypothèse a été ensuite confirmée par les traverses représentées aux figures 9A, 9B et 10.

D'autres traverses ont montré que la chalcopyrite, comme la pyrrhotine fraîche, a une composition très constante tandis que la pyrrhotine altérée est fréquemment variable.

Il a aussi été vérifié que la galénobismuthine en inclusions dans la pyrite ou au contact de la chalcopyrite possède bien la même composition que les paillettes disséminées dans la fluorine et l'ilvaïte.

	Éch. de référence	Temps de comptage	Inclusion dans la pyrite	Au contact de la chalcopyrite
Pb	Pb	100 sec	29,68 %	29,18 %
Bi	Bi	100 sec	50,00	52,99

En outre les fissures des minéraux ont été explorées, mais sans résultats bien intéressants : celles de la fluorine contiennent du fer et du manganèse. Celles de l'ilvaïte contiennent du plomb et du soufre mais pas de bismuth, ni de zinc, ni de cuivre.

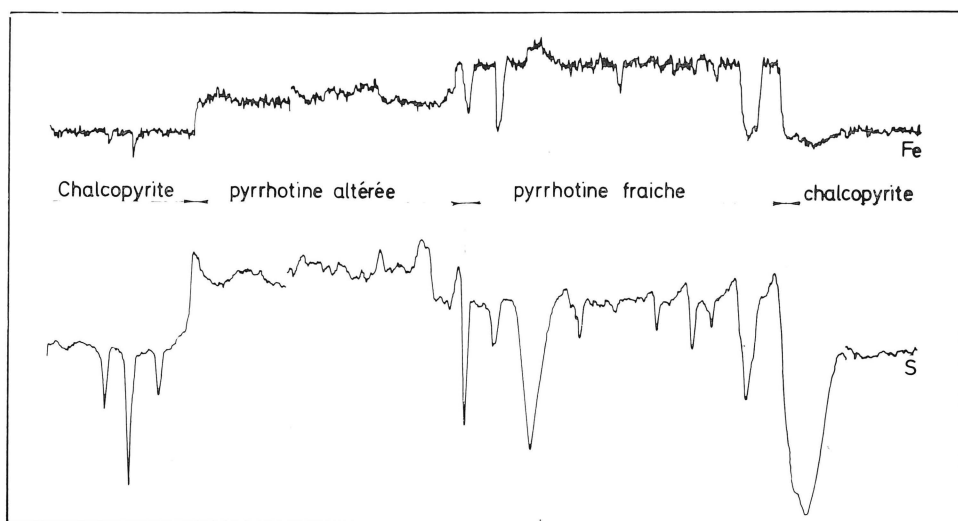
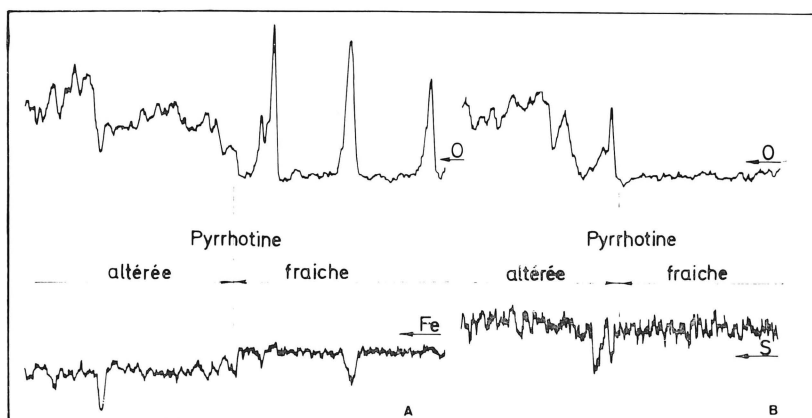
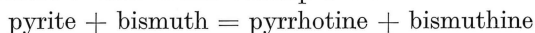


Fig. 9 et 10. — Teneurs en oxygène, soufre et fer, enregistrées au travers de la pyrrhotine et de la chalcopyrite dans la zone à sulfures.

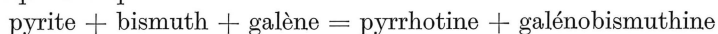
ANALYSE PARAGÉNÉTIQUE

En résumé, la galénobismuthine forme des assemblages indiquant une stabilité vraisemblable avec la pyrite, la pyrrhotine, la chalcopyrite, l'ilvaïte, l'hédenbergite, la ferrotrémolite, la fluorine, et sans doute aussi le quartz. Par contre, il existe dans nos roches une antipathie manifeste entre la galénobismuthine et la pyrrhotine.

D'après Barton et Skinner (1968, p. 271), l'équilibre suivant est réalisé à $235 \pm 25^\circ \text{C}$, la pression étant d'une atmosphère :



le membre de droite de cette équation représentant l'assemblage de haute température. L'équilibre que voici

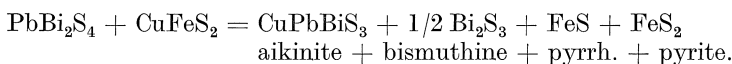
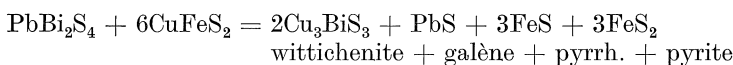
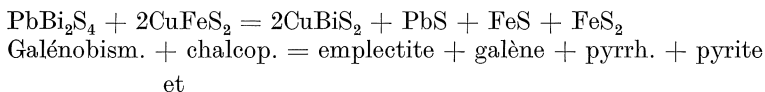


doit être réalisé à des températures plus basses. Il s'ensuit que

1° l'absence de bismuth natif dans nos roches est tout-à-fait normale, car la température de cristallisation est certainement supérieure à 250° C,

2° l'anthipathie pyrrotine-galenobismuthine ne résulte pas d'une instabilité de l'assemblage mais plutôt d'une cristallisation non simultanée ou même de phénomènes cinétiques lors d'une cristallisation simultanée.

D'autre part la stabilité apparente de l'association galénobismuthine + chalcopyrrite est intéressante mais difficile à interpréter sans une étude complète de l'espace compositionnel Pb, Bi, Cu, Fe, S. Elle pourrait exclure certains autres assemblages selon les équations :



Le travail à la microsonde a été effectué par l'un de nous (J. L.-R.) pendant un stage effectué au Centre National de Recherches Métallurgiques à Liège. Nous tenons à remercier ici M. V. Leroy, Ingénieur, pour l'aide qu'il lui a apportée ainsi que MM. L. Habraken, Ingénieur en chef, et P. Coheur, Administrateur de ce Centre.

M. R. Vandenvinne a fabriqué les excellentes sections polies dont nous sommes servis.

M. M. Gaspar nous a aidé à obtenir les photomicrographies ; nous leur en sommes reconnaissants à tous deux.

BIBLIOGRAPHIE

- BARTON P. B. et SKINNER B. J., 1968. — Sulfide mineral stabilities, *in* : Geochemistry hydrothermal ore deposits edited by H. L. Barnes, New York, 670 p.
- BARTHOLOMÉ P. et DIMANCHE F., 1967. — On the paragenesis of ilvaïte in Italian skarns. *Ann. Soc. Géol. Belgique*, 90, 533-564.
- BERRY L. G., 1940. — Studies on mineral sulphosalts : IV. Galeno-bismuthine and « lillianite ». *Amer. Min.*, 25, 726-734.
- CRAIG J. R., 1967. — Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. *Mineralium Deposita*, 1, 278-306.
- PHILIBERT, J., 1964. — L'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique. *Métaux. Corrosion. Industries*, n° 465, 466, 467.
- RAMDPHR P., 1955. — Spezielle mineralogische Untersuchung der eigentlichen Lagerstätte, *in* : Die Erzlager des Rammelsberger by Goslar, von Emil Kraume, Hannover, 394 p.
- RAMDOHR P., 1960. — Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Berlin, 1083 p.
- SALANCI B., 1965. — Untersuchungen am System Bi₂S₃ — PbS. *N. Jb. Miner. Monatshefte*, 384-388.
- VAN HOOK, H. J., 1960. — The ternary system Ag₂S — Bi₂S₃ — PbS. *Econ. Geol.*, 55, 759-788.