Bulletin

de

l'A.MI.S.

Numéro 14 et 15

2eme et 3eme trimestres 1995

MINERALOGIE DU BOLEO

Conférénce de Jean-Claude Boulliard du 13 mai 1995

Introduction

Le gisement du Boléo doit l'essentiel de sa célébrité à trois minéraux qui y ont été découverts pour la première fois : la boléite, la pseudoboléite et la cumengéite.

Ces minéraux font partie de ce que l'on a coutume d'appeler le "groupe de la boléite", groupe auquel sont adjointes la percylite (espèce douteuse) et la paraboléite (discreditée). Notons aussi qu'un minéral trouvé dans les Mendip Hills (Sommerset), fut baptisé par Spencer (1923) diaboléite de part sa ressemblance externe avec boléite et sa formule chimique qui le situe dans la même famille. Les minéraux de ce groupe sont des oxychlorures (hydratés?) de plomb, de cuivre et accessoirement d'argent. Ils ont été l'objet d'un grand nombre de travaux scientifiques d'où il ressort, en plusieurs points, un manque certain de cohérence (voir l'article sur l'histoire des minéraux du groupe de la boléite). La boléite (souvent associée à la pseudoboléite) a été trouvée dans une vingtaine de localités dans le monde, la cumengéite par contre ne s'est rencontrée qu'au Boléo, dans les scories du Laurium et dans la Ruhr (Winchell, 1974). Ce sont des minéraux secondaires qui ont pour occurence les zones oxydées de gisements hydrothermaux de sulfures. Ils se sont formés lors de la réaction des sulfures primaires de plomb et de cuivre avec des solutions supergènes chargées en chlorures. La source primaire de plomb (et accessoirement d'argent) est la galène et celle de cuivre, la chalcopyrite et/ou les sulfures de cuivre (chalcocite) (Cumenge, 1893). La grande majorité de leurs gisements sont situés dans des zones arides où les sels chlorés sont présents dans le sol et migrent dans les solutions supergènes.

Humphreys et al. (1980) ont déterminé les conditions de stabilités en solution aqueuse à 298.2K de la cumengéite et d'autres oxychlorures (chlorophixite, diaboléite, mendipite) ainsi que leurs relations avec d'autres minéraux oxydés de plomb (cotunnite, paralaurionite, litharge). Des travaux similaires mettant en jeu la boléite et la pseudoboléite furent publiés peu après (Abdul-Samad et al., 1981). Ils sont en accord avec les associations trouvées dans la nature ; ils démontrent entre autres que la boléite doit se former avant toute déposition de pseudoboléite.

Par leur couleur et leurs formes, les spécimens du groupe de la boléite collectés dans le district minier du Boléo se classent parmi les productions les plus curieuses et les plus remarquables que nous a offert le monde minéral. Chose rare, les échantillons qui y ont été récoltés demeurent les meilleurs connus et ce depuis près d'un siècle. Ils font de cette localité un des classiques de la minéralogie.

C'est au géologue consultant E. Cumenge que l'on doit les premières investigations scientifiques et les premières récoltes des minéraux bleus indigo. Il rapporta plus tard ses découvertes et expliqua leur formation comme suit (Cumenge, 1893) :

"La boléite et la cumengéite ont été découvertes dans une même région faisant partie du grand gîte de cuivre du Boleo exploité sur une vaste échelle depuis six ans par la compagnie du Boleo, près du port de Santa Rosalia dans la Basse-Californie (Mexique). Cet immense gisement est constitué par une série de couches cuivreuses intercalées dans des tufs et conglomérats... Parmi les quatre couches cuivreuses superposées à une distance moyenne de 50 mètres environ, la troisième couche, seule exploitée jusqu'à présent, a présenté en de rares points, quelques *venues* plombeuses qui ont permis la formation des espèces minérales *plombo-cuivreuses* qui nous occupent... La *Boléite*, découverte dans la région exploitée par le *puits Cumenge* dans la vallée de *Soledad*, se montre sous la forme de cristaux cubiques d'un beau bleu indigo, disséminés dans une gangue argileuse appelée *Jaboncillo*, tantôt grisâtre, tantôt rougeâtre, tantôt verdâtre, qui surmonte la couche cuivreuse proprement dite. Quelques cristaux, dans la couche cuivreuse elle-même, sont implantés sur du gypse cristallin, sur de l'atacamite, sur de l'anglésite en cristaux déformés, sur de la phosgénite en petits cristaux groupés."

Par la suite, Cumenge ne fut pas le seul à récolter ces minéraux et, aux différents ingénieurs prospecteurs, il faut ajouter les mineurs. Ces derniers avaient rapidement pris conscience de l'intérêt que suscitaient ces minéraux chez le personnel dirigeant français qui avait inscrit parmi ses rares activités de loisir, la collection minéralogique. Ils prirent donc l'habitude de monnayer, certaines denrées ou services contre leurs trouvailles.

L'historique des découvertes des poches riches en minéraux exceptionnels et leurs fréquences est peu connu. Durant la dernière décennie du XXème siècle, la plupart des échantillons de haut niveau connus proviennent directement de Cumenge lui-même. Les premières années de récoltes furent assez riches en gros cubes de boléites (jusqu'à 2 cm), en cumengéite et en pseudoboléite. En 1898 Lacroix rapporte que la cumengéite et la pseudoboléite ne se trouvent plus guère dans le gisement, que les grosses boléites deviennent rares et que les cuboctaèdres deviennent plus fréquents. C'est en 1920 pourtant qu'eut lieu la découverte des cumengéites géantes : elle semble provenir d'un seul mineur qui les céda au médecin de la mine en paiement de ses soins.

Après plusieurs visites, en 1959 et 1969, Swoboda s'associa avec Bill Larson et grâce à la position financière favorable de Pala Properties Internationnal qu'ils venaient de fonder, ils purent entreprendre, en 1973, des

travaux afin de redécouvrir des échantillons de la qualité de ceux récoltés jusqu'au début de notre siècle. Le choix du lieu de prospection se porta, naturellement, sur la partie du district minier décrite par Cumenge, à savoir la mine Amelia, à proximité du canyon de Curuglu. C'est de ce canyon que fut foncé, grâce au savoir faire et au labeur d'anciens mineurs ayant travaillé dans ce district, une descenderie de 175 mètres et de 32° de pendage vers le puits Cumenge et les anciennes galeries. Ces travaux demandèrent un peu plus de dix mois de creusement continu. Des boléites atteignant 20 mm (parfois accompagnées de boules de para-atacamite et de cristaux d'anglésite) et des cumengéites de 10 mm recompensèrent cette entrepise minéralogique (Swoboda, 1974).

Ces dernières années, les récoltes de ces minéraux proviennent essentiellement des déblais qui, après les rares pluies, révèlent des cristaux bleus que certains habitants de la région s'empressent de ramasser.

La localisation des trouvailles de boléite et des minéraux associés semble toujours être la mine Amelia, les prospections ultérieures sur le gisement n'ayant pas permis de trouver ces minéraux ailleurs (Wilson, 1955).

L'approvisionnement en minéraux du Boléo est, à l'heure actuelle, fort modeste quoique certains lots rapportés par les ingénieurs français réservent parfois des surprises. Ainsi, il y a peu d'années, un collectionneur minéralogiste, trouva au marché aux puces de Paris un lot de plusieurs dizaines de boléites, pseudoboléites et cumengéites de bonnes qualités. Le marchand n'accordait aucune valeur à ces curiosités et en demanda un prix dérisoire.

Géologie

Le gisement de cuivre du Boléo est localisé sur la côte est de la Basse Californie à proximité du gîte de manganèse de Lucifer. Ces deux gisements trouvent leur débouché grâce au port artificiel de Santa Rosalia, sur le golfe de Californie, en face de Guaymas, où aboutit le chemin de fer de La Sonora. Ces deux gisements se jouxtent et couvrent une zone de 200 km^2.

De nombreuses études jalonnent la vie des mines du Boléo. Dès 1873 Tinoco (1874, 1894) entreprit les premiers travaux sur ce gisement exploité alors artisanalement. Ils furent suivis de ceux de de la Bouglise et Cumenge (1885) pour le compte de la future compagnie du Boléo. Fuchs donne les premières analyses géologiques exhaustives en 1886. Plus tard, Touwaide (1930) donnera une description précise sur le minerai et Bellanger (1931) détaillera les conditions d'exploitation. C'est en 1948-49 que Wilson établira une synthèse (Wilson 1955), travail de référence qui sert de base à cette présentation.

Actuellement, le district minier du Boléo forme un vaste plateau presque horizontal, de faible pendage vers la mer, découpé par quatre grands ravins et surmonté de pitons isolés. Il a une extension NW de 11km et de 500m à 3km de puissance NE.

Il est constitué de l'alternance de roches volcaniques et de tufs et

conglomérats issus du remaniement de ses séquences volcaniques.

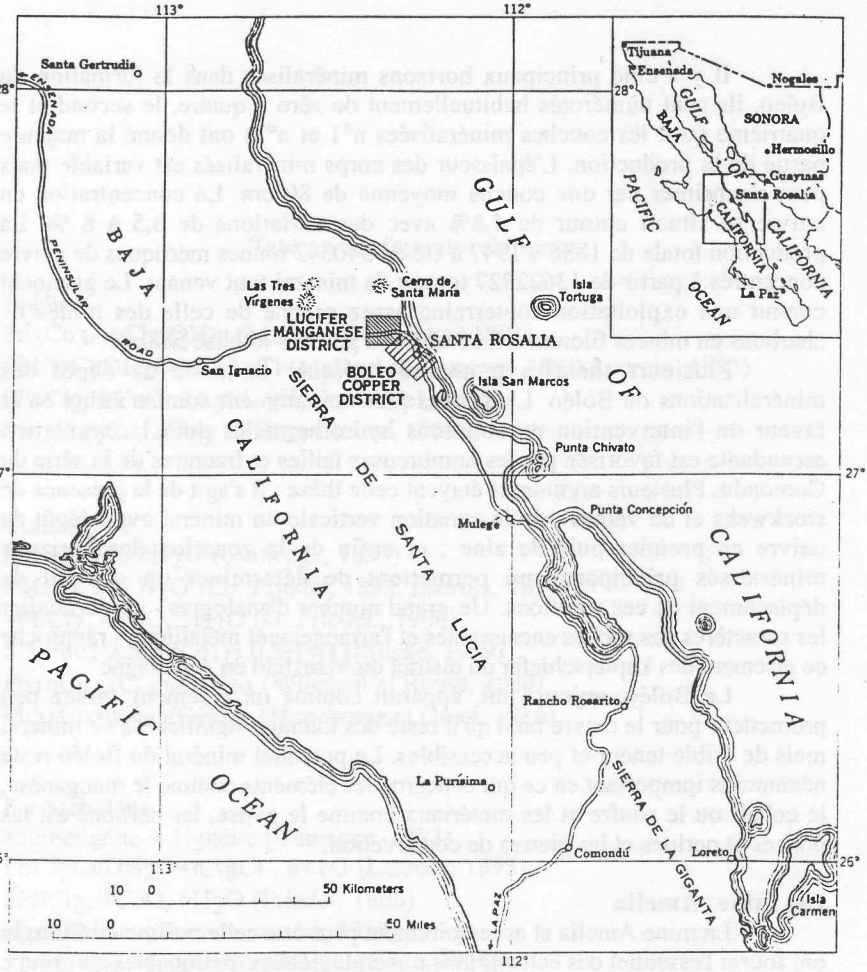
Les terrains marins formées au pléistocéne, connus sous le nom de formation de Santa Rosalia gardent l'empreinte des derniers épisodes volcaniques, accompagnés de mouvements tectoniques. A l'ouest, ces terrains s'appuient sur une chaine irrégulière formée au miocène, parallèle à la côte et qui constitue la semelle de ce secteur.

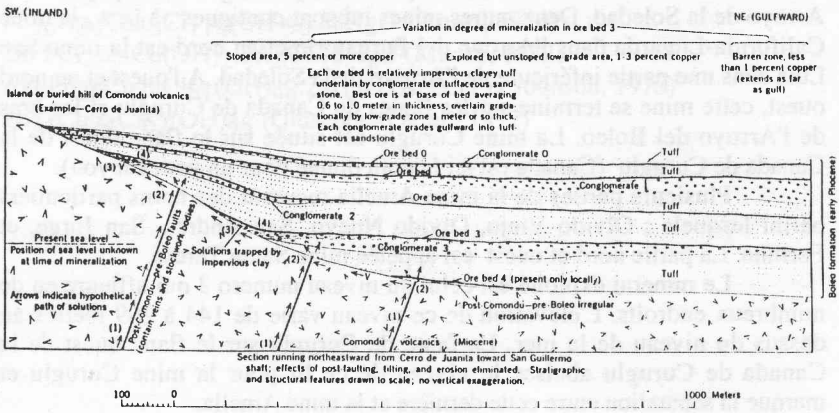
Les minéralisations cuprifères sont localisées dans la formation dite du Boleo celle-ci est constituée d'alternances tufacées et conglomératiques. Les tufs sont argileux, feldspathiques et micacés. Les conglomérats sont constitués de fragments roulés de roches éruptives, de plus en plus acides vers le haut de la formation mis à part le conglomérat supérieur qui est composé de roches basiques comme le conglomérat de base. Ces deux conglomérats encadrent un cycle volcanique complet. Le cuivre est présent dans quatre principales séquences, encaissées dans les tufs, toujours au dessus des conglomérats. Les horizons minéralisés sont irrégulièrement distribués en lits, lentilles et nodules d'oxydes et de carbonates. C'est la présence remarquable de ces nodules, dits "boleos" qui a donné son nom à ce gisement.

Une longue histoire a mis en place ce paysage. L'ensemble volcanique le plus ancien connu est situé sur le bord ouest de la péninsule : exposé à l'érosion il n'est plus présent dans la région du Boléo. Aussi la série la plus ancienne reconnue dans le district est-elle la série miocène du Commondu. Elle témoigne d'un volcanisme très actif qui connait des périodes plus calmes au cours desquelles se déposent des sédiments. Sous une mer peu profonde les séries volcaniques déformées et faillées par la tectonique commencent à dessiner un fort relief. La formation du Boleo apparait au pliocène, une première transgression marine importante recouvre ces reliefs et dessine un paysage parsemé d'îles. Les séries calcaires se déposent alors à la base. Elles sont recouvertes par de nouvelles décharges détritiques venant par l'ouest à la suite de nouveaux épisodes volcaniques qui déposent les séries encaissantes de la minéralisation.Ce sont des séries de type deltaïque ; la ligne de rivage change de contour au fur et à mesure de l'accumulation sédimentaire. C'est ainsi qu'au moins cinq épisodes volcaniques éruptifs violents interompent les dépôts calmes et provoquent des affaissements caractérisés par les conglomérats. Ces derniers sont issus de l'érosion de la série miocène du Comondu

Une fracture parallèle au rivage coupe les terrains à l'ouest et favorise le passage des solutions acides. Ces épisodes éruptifs concentrent les cendres, poussières, lapilli blocs et forment les tufs qui seront remaniés. Ces niveaux de tufs constituent des pièges pour les solutions et concentrent le cuivre et le manganèse.

Le pliocène moyen connait une nouvelle invasion marine au cours de laquelle se déposent les sédiments de la formation Gloria. C'est une période calme à laquelle succède la formation Infernio, comparable. Les dépôts pléistocènes de la formation Santa Rosalia, déjà citée, sont accompagnés de mouvements tectoniques. Le dernier épisode volcanique connu a lieu pendant le pléistocène.


113°
112°
28°
27°
26°
Santa Gertrudis
ENSENADA
PENINSULAR ROAD
BAJA
Las Tres Vírgenes
Cerro de Santa María
Isla Tortuga
LUCIFER MANGANESE DISTRICT
SANTA ROSALIA
BOLEO COPPER DISTRICT
San Ignacio
SIERRA DE SANTA LUCIA
Isla San Marcos
Punta Chivato
Punta Concepción
Mulegé
GULF OF CALIFORNIA
PACIFIC OCEAN
Rancho Rosarito
La Purísima
SIERRA DE LA GIGANTA
Comondú
Loreto
Isla Carmen
LA PAZ
10 0 50 Kilometers
10 0 50 Miles
Tijuana
Ensenada
Nogales
SONORA
Hermosillo
Guaymas
Santa Rosalía
La Paz
GULF OF CALIFORNIA
BAJA CALIFORNIA
PACIFIC OCEAN


SW. (INLAND)
NE. (GULFWARD)
Variation in degree of mineralization in ore bed 3
Stoped area, 5 percent or more copper
Explored but unstoped low grade area, 1-3 percent copper
Barren zone, less than 1 percent copper (extends as far as gulf)
Each ore bed is relatively impervious clayey tuff underlain by conglomerate or tuffaceous sandstone. Best ore is at base of bed averaging 0.6 to 1.0 meter in thickness, overlain gradationally by low-grade zone 1 meter or so thick. Each conglomerate grades gulfward into tuffaceous sandstone
Island or buried hill of Comondu volcanics (Example—Cerro de Juanita)
Ore bed 0
Conglomerate 0
Tuff
Ore bed 1
Conglomerate 1
Ore bed 2
Conglomerate 2
Ore bed 3
Conglomerate 3
Ore bed 4 (present only locally)
Post-Comondu—pre-Boleo irregular erosional surface
Comondu volcanics (Miocene)
Post-Comondu—pre-Boleo faults (contain veins and stockwork bodies)
Solutions trapped by impervious clay
Present sea level
Position of sea level unknown at time of mineralization
Arrows indicate hypothetical path of solutions
Boleo formation (early Pliocene)
Section running northeastward from Cerro de Juanita toward San Guillermo shaft; effects of post-faulting, tilting, and erosion eliminated. Stratigraphic and structural features drawn to scale; no vertical exaggeration.
100 0 1000 Meters

Il y a cinq principaux horizons minéralisés dans la formation du Boleo, ils sont numérotés habituellement de zéro à quatre, le second et le quatrième (soit les couches minéralisées n°1 et n°3) ont donné la majeure partie de la production. L'épaisseur des corps minéralisés est variable mais peut s'exprimer par une couche moyenne de 80 cm. La concentration en cuivre se situait autour de 4,8% avec des variations de 3,5 à 8 %. La production totale de 1886 à 1947 a été de 540342 tonnes métriques de cuivre concentrés à partir de 13622327 tonnes de minerai tout venant. Le gisement connut une exploitation souterraine assez proche de celle des mines de charbons en minces filonnets. Le réseau de galeries totalise 588km.

Plusieurs théories tentent d'expliquer le mode de dépôt des minéralisations du Boléo. L'unes des plus couramment admise milite en la faveur de l'intervention de solutions hydrothermales dont la circulation ascendante est favorisée par les nombreuses failles et fractures de la série du Comondu. Plusieurs arguments étayent cette thèse : il s'agit de la présence de stockweks et de veines ; de la zonation verticale du minerai avec dépôt de cuivre en premier puis de zinc ; et enfin de la zonation des horizons minéralisés principaux qui permettent de déterminer un courant de déplacement de ces solutions. Un grand nombre d'analogies - en particulier les caractères des roches encaissantes et l'arrangement métallique - rapproche ce gisement des kupferschiefer du district du Mansfeld en Allemagne.

Le Boléo, aujourd'hui, apparait comme un gisement assez peu prometteur pour le cuivre bien qu'il reste des tonnage significatifs de minerai mais de faible teneur et peu accessibles. Le potentiel minéral du Boléo reste néanmoins ipmportant en ce qui concerne les éléments comme le manganèse, le cobalt ou le soufre et les matériaux comme le gypse, les carbonates, les ponces et perlites et les pierres de construction.

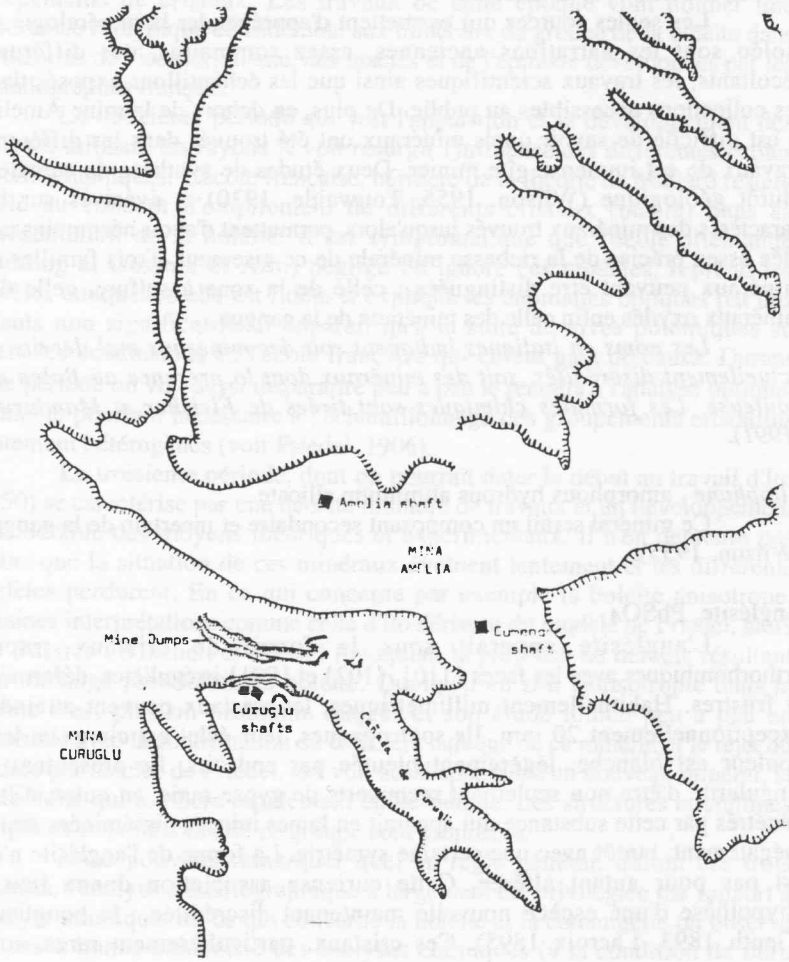
La mine Amelia

La mine Amelia et accessoirement peut-être celle voisine de Curuglu ont fourni l'essentiel des echantillons minéralogiques remarquables du groupe de la boléite. Cette mine est située a proximité de l'extremité supérieure du Arroyo de la Soledad. Deux autres mines lui sont contigues : à l'est , la mine California-Lugarda dans l'Arroyo del Purgatorio et au nord-est la mine San Luis dans une partie inférieure de l'Arroyo de la Soledad. A l'ouest et au nord ouest, cette mine se termine sur les flancs du Canada de Curuglu et les bras de l'Arroyo del Boleo. La mine Curuglu est située sur le flanc ouest de la Canada de Curuglu (Canada est ici le nom donné pour un petit canyon).

Plusieurs parties de la mine Amelia reçurent des noms particuliers parmi lesquels ; Olvido Viejo, Olvido Nuevo, San Andrea, San Jorge, et Fortuna. La partie nord et ouest est appelée mine Santa Teresa.

Le minerai exploité est celui du niveau numero 3 qui affleure en de nombreux endroits. L'élévation de ce niveau varie de 144 à 209 mètres au dessus du niveau de la mer. La faute de Curuglu sur le flanc ouest de la Canada de Curuglu abaisse le niveau de ce lit pour la mine Curuglu et marque la séparation entre cette dernière et la mine Amelia.

L'environnement de cette mine fut dès le départ reconnu par les prospecteurs comme l'un des plus prometteurs et d'importants travaux d'exploitation y furent entrepris dès l'implantation de la compagnie minière du Boléo en 1886. Sa période de grande activité cessa vers 1919, elle fut par la suite exploitée de façon sporadique et plus ou moins artisanale. La période de forte activité de la mine Curuglu cessa vers 1900. Deux puits furent foncés dans la mine Amelia : dans la partie nord, le puit Amelia et dans la partie sud le puit Cumenge. Le niveau n°4 a été trouvé dans cet endroit à 141 m au-dessous du lit n°3, son exploration fut rendue possible par le puit Amelia. Ce niveau fut toutefois jugé inexploitable et aucun travail d'envergure fut entrepris. Deux puits rapprochés, sans noms particuliers, furent foncés dans la mine Curuglu.



Minéralogie

Peu d'études minéralogiques exhaustives sur la répartition des minéraux et leurs associations ont jusqu'à maintenant été entreprises, la mine ayant cessé ses activités à une époque où ce genre de travail et l'envoi sur le terrain de jeunes et vaillants chercheurs thésards était rare. Une étude statistisque sommaire des travaux scientifiques sur ce gisement et ses minéraux met en évidence deux périodes de forte activité : la première, de 1880 à 1900 environ correspond à la découverte et mise en exploitation de la mine, la seconde se situe de 1925 à 1940 et coïncide avec la période de régression et de désengagement des français, les études minéralogiques de cette époque connaissent un renouveau par le développement des techniques de rayons X. La première période contient un très forte proportion de travaux français, cette proportion se réduit régulièrement par la suite, au bénéfice de travaux mexicains et américains.

Les seules sources qui permettent d'appréhender la minéralogie du Boléo sont les narrations anciennes, assez sommaires, des différents récoltants, les travaux scientifiques ainsi que les échantillons exposés dans les collections accessibles au public. De plus, en dehors de la mine Amelia, il est difficile de savoir quels minéraux ont été trouvés dans les différents travaux de cet immense gîte minier. Deux études de synthèse de caractère plutôt géologique (Wilson, 1955, Touwaide, 1930) et évasives sur les caractères des minéraux trouvés jusqu'alors, permettent d'avoir néanmoins une idée assez précise de la richesse minérale de ce gisement. Trois familles de minéraux peuvent être distinguées ; celle de la zone à sulfure, celle des minéraux oxydés enfin celle des minéraux de la gangue.

Les noms en italiques indiquent soit des minéraux mal décrits ou actuellement discrédités, soit des minéraux dont la présence au Boleo est douteuse. Les formules chimiques sont tirées de Fleisher et Mandarino (1991).

Allophane , amorphous hydrous aliminium silicate

Ce minéral serait un composant secondaire et incertain de la gangue (Wilson, 1955).

Anglésite, $PbSO_4$

L'anglésite apparait sous la forme de cristaux trapus orthorhombiques avec les faces {110}, {102} et {001} irrégulières, déformées et frustres. Habituellement millimétriques, les cristaux peuvent atteindre exceptionnellement 20 mm. Ils sont opaques, leur éclat est cireux et leur couleur est blanche, légèrement bleutée par endroits. Ils présentent la singularité d'être non seulement recouverts de gypse mais, en outre, d'être pénétrés par cette substance qui apparait en lames minces disséminées tantôt inégalement, tantôt avec une certaine symétrie. La forme de l'anglésite n'en est pas pour autant altérée. Cette curieuse association donna lieu à l'hypothèse d'une espèce nouvelle maintenant discréditée : la bouglisite (Genth 1893, Lacroix 1895). Ces cristaux, particulièrement rares, sont

associés localement à la cumengéite et la boléite (Cumenge, 1893). Les travaux de 1974 (Swoboda, 1974), en ont retrouvés, associés à de la boléite exclusivement.

Anhydrite, $CaSO_4$

Ce minéral est l'un des constituants des grandes masses de gypse qui recouvrent et sont recoupées par endroits par le minerai (Wilson, 1955).

Apatite, $Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$

L'apatite est un des minéraux très rares de la gangue. Il n'a été déterminé que sur des sections minces (Touwaide, 1930).

Aragonite, $CaCO_3$

L'aragonite est citée dans le catalogue géographique des espèces minérales du Mexique (Instituto geologico de Mexico, 1923).

Argent, Ag

L'argent est citée dans le catalogue géographique des espèces minérales du Mexique (Instituto geologico de Mexico, 1923).

Atacamite, paratacamite, $Cu_2Cl(OH)_3$

Pendant longtemps, le chlorure de cuivre vert trouvé au Boleo était identifié comme de l'atacamite. L'existence de paratacamite a fluctué en fonction du statut que l'on donnait à ce minéral qui passa pour un temps comme une forme d'atacamite maclée (Dana, 1976). Au début de notre siècle, Ungemach (1911) effectua un travail de synthèse sur l'atacamite en utilisant exlusivement les mesures goniométriques des faces cristallines. De l'analyse de cristaux complexes maclés de 3 millimètres de taille maximale, il affirma que l'atacamite du Boleo était de la paratacamite. Plus tard Wilson (1955) ne mentionne que l'atacamite (à une époque, il est vrai, où la paratacamite n'était pas une espèce sûre).

Les conditions de formation de l'atacamite et de la paratacamite sont relativement proches et ne dépendent que la pression partielle de chlore suivant la séquence : paratacamite-> atacamite-> matlockite (Bariand, 1978). Vu le statut temporairement incertain de la paratacamite et les travaux de Ungemach ainsi que les analyses modernes des dernières récoltes, il est plus que probable que la plupart des chlorures de cuivre verts du Boleo sont de la paratacamite et non de l'atacamite.

Dans la mine Amelia, la paratacamite accompagne souvent la boléite, la pseudo-boléite et la cumengéite (Swoboda, 1974). Wilson récolta ce minéral sous la forme de boules cryptocristallines de couleur vert pâle et de taille centimétrique. Il le décrit aussi en petites rosettes de 2 à 3 millimètres recouvrant le gypse. Ces rosettes sont noires à l'extérieur mais reprennent leur couleur verte habituelle à l'intérieur. Lacroix (1898) rapporte l'existence d'assemblages de cristaux de gypse colorés par ce minéral

Augite, $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6$

L'augite, trouvée en section minces, est un constituant des tuffs et du minerai (Wilson, 1955).

Azurite, $Cu_3(CO_3)(OH)_2$

L'azurite est l'un des composant des *boleos*, ces boules trouvées en abondance avant l'exploitation du gisement. Ce minéral se présente parfois sous forme de boules avec des pointement cristallins qui évoquent les échantillons classiques de la mine de Chessy (Rhône, France) ou les échantillons issus récemment de Chine. Leur taille, pour les échantillons cristallins, reste somme toute assez modeste : quelques centimètres au plus. Elle est parfois altérée en malachite à sa surface.

Barite, $BaSO_4$

La barite est un minéral de la gangue peu commun mêlé à la matrice de montmorillonite (Touwaide, 1930)

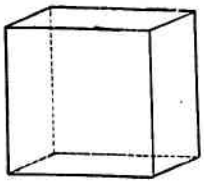
Biotite, $K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH,F)_2$

La biotite est un constituant des tuffs et du minerai, trouvé en section minces (Wilson, 1955).

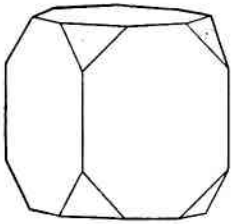
Boléite, $Pb_{26}Ag_{10}Cu_{24}Cl_{62}(OH)_{48}.3H_2O$

La boléite du Boléo, ainsi que les minéraux associés comme la cumengéite et la pseudoboléite, est toujours cristallisée. Ces cristaux sont opaques à translucides (sur les bords ou au microscope) et d'une couleur bleu indigo profond. Cette couleur quasi unique dans le monde minéral peut parfois être confondue avec celle de certaines azurites.

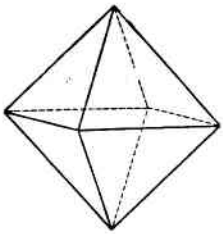
Formes de boléite



forme cubique



forme cubo octaédrique



forme octaédrique

La forme la plus fréquente est celle du cube. En règle générale les faces sont brillantes mais médiocrement planes. On rencontre ensuite des cristaux cubiques modifiées par les faces de l'octaèdre : ces dernières sont nettes et brillantes. Les faces modifiantes du dodécaèdres plus rares sont elles aussi nettes et brillantes mais souvent de petites taille. Enfin quelques "rarissimes" cristaux octaédriques méritent d'être mentionnés (en fait un seul échantillon octaédrique tronqué par des petites faces {100} est connu à ce jour (Bariand, 1994)).

Des clivages très nets et faciles existent parallèlement aux faces du cube. Les clivages parallèles aux faces de l'octaèdre sont moins nets et beaucoup moins faciles

La gangue argileuse et fragile, adhère peu aux cristaux, ce qui explique d'une part le grand nombre de cristaux isolés et peu abîmés, et d'autre part le fait que les cristaux sur gangue sont très rares ; dans la plupart des cas on a affaire à des cristaux collés sur un autre morceau de gangue ou, dans le meilleur des cas, des cristaux recollés en place. Cette restauration des boléites (et des minéraux associés) est inévitable et généralement admise. Le regretté commerçant de minéraux, McGuinness avait d'ailleurs l'habitude de poser la question :"do you want boléites on matrix or with matrix ?".

Les cristaux cubiques de taille millimétrique (jusqu'à cinq millimètres) ont été trouvés en abondance, ceux avoisinant un centimètre deviennent très rares. Les échantillons de taille supérieur (le record se situant à vingt millimètres environ) sont tout-à-fait exceptionnels. Des specimens de ce type sont exposés à New York (AMNH), Londre (BMNH) et Paris (ENSM).

Bornite, Cu_5FeS_4

La bornite a été trouvée en grains dans la zone sulfurée où elle est peu abondante et remplace localement la chalcocite (Touwaide, 1930)

Bouglisite

La description par Mallard et Cumenge de l'anglésite mêlée de gypse du Boléo (Mallard, 1891) excita la curiosité de Genth (1893) qui obtint des échantillons de Mr. Clarence S. Bement. Il effectua des analyses chimiques qui montrèrent que les cristaux contenaient deux molécules d'anglésite pour une de gypse. Genth en conclut que les anglésite du Boléo seraient des pseudomorphoses après un minéral dont la composition théorique serait : $2PbSO_4.CaSO_4$. Ce type d'hypothèse était largement utilisé à cette époque où les moyens expérimentaux et théoriques demeuraient encore précaires. Lacroix (1898), inspiré par Cumenge, baptisa cette anglésite calcifère bouglisite. L'hypothèse de Genth n'eut pas de pérennité ; la bouglisite est maintenant discréditée et reconnue comme de l'anglésite (voir anglésite).

Calcite, $CaCO_3$

En addition aux minéraux argileux et aux oxydes de manganèse et de fer, la calcite est un minéral abondant de la gangue (Wilson, 1955). Elle

apparait en petites veines et aussi en produit d'altération des masses tuffacées encaissant le minerai.

Celadonite, $K(Mg,Fe)(Fe,Al)Si_4O_{10}(OH)_2$

Ce mica est un constituant secondaire de la gangue (Wilson, 1955).

Celestite, $SrCO_3$

La celestite est un des minéraux rares de la gangue (Touwaide, 1930).

Cerusite, $PbCO_4$

La cerusite est mentionnée mais non décrite par Mallard et Cumenge (1891) et Lacroix (1898). Elle aurait été trouvée en accompagnement des minéraux du groupe de la boléite.

Chalcocite, Cu_2S

La chalcocite représente la majeure partie du minerai primaire de cuivre. Il est sous la forme de cristaux minuscules ou de grains disseminés. Une étude au microscope (Touwaide, 1930) a permis de mettre en évidence des grains sans forme, des aiguilles fines, des cristaux prismatiques, et des cristaux plus gros pseudo-hexagonaux résultant de mâcles de cristaux orthorhombiques. Des masses plus importantes, formés probalement par l'accrétion de ces particules ont été aussi trouvées ; certaines d'entre elles atteignent le kilogramme. La chalcocite remplace localement la chalcopyrite et la bornite.

Chalcopyrite, $CuFeS_2$

La chalcopyrite, le deuxième minéral sulfuré par son abondance, est peu commune. Tout comme la chalcocite, elle se présente sous forme de grains parfois assez gros pour être distinguables à l'oeil nu (Touwaide, 1930).

Chlorite, espèce du groupe non spécifiée

La chlorite est un minéral accessoire de la gangue et n'a été rencontrée qu'en section mince (Wilson, 1955)

Chrysocole, $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$

Ce minéral est dominant dans la zone oxydée du gisement et est le constituant majoritaire des boleos. Il est acccompagné sur certains échantillons d'azurite, de malachite et de paratacamite. Sa couleur varie du vert au bleu. Il imprègne souvent la gangue argileuse de montmorillonite

Covellite, CuS

Tout comme la bornite, la chalcopyrite et la pyrite, la covellite est peu commune et apparait sous forme de grains minuscules et remplace localement la chalcocite.

Crednerite, $CuMnO_2$

Ce rare oxyde de manganèse et de cuivre est mentionné par Fuchs (1886) et Saladin (1892).

Cryptomelane, KMn_8O_{16}

D'après Wilson (1955), le cryptomelane est probablement le principal minéral de manganèse. Il apparait dans toute la zone oxydée sous forme massive ou en grains fins incohérents.

Cuivre, Cu

Le cuivre natif apparait sous forme de feuille épaisses plus ou moins informes. Celles-ci peuvent atteindre des tailles relativement importante (jusqu'à vingt centimètres). Elles sont souvent altérées en cuprite ou en carbonates de cuivre. La localisation du cuivre dans le gisement est variable. Cumenge (1893) ne mentionne pas le cuivre dans les compte-rendus de ses récoltes. Touwaide (1930) en a trouvé dans la zone sulfurée de la mine Santa Rita associé à des zéolites, ainsi qu'à proximité de la zone oxydée de la mine Montado en mouchetures accolées à des grains de bornite. Wilson (1955) mentionne des encroûtements plats dans les veinules de gypse de la zone oxydée et des plaques dans la zone sulfurée.

Cumengéite, *Cumengite* , $Pb_{21}Cu_{20}Cl_{42}(OH)_{40}$

La cumengéite est opaque à translucide (sur les bords), d'une couleur bleue similaire à la boléite mais un peu plus claire et plus violacée. Son éclat est un peu plus vif et adamantin que la boléite. L'orthographe, cumengite, adoptée sans raison apparente dans les éditions du Dana est actuellement discréditée.

E. Cumenge (1893) reporta comme suit les premières découvertes de cumengéites :" La *Cumengéite* trouvée, en premier lieu, dans la même partie du gisement que la *Boléite*, sous forme de très rares cristaux octaédriques d'un bleu plus violacé, s'est montrée beaucoup plus abondante dans une poche voisine où elle est prédominante et disséminée en assez grande quantité dans une argile ou *Jaboncillo* blanchâtre, se délitant facilement dans l'eau, de telle sorte qu'un simple débourbage permet d'isoler les cristaux ; quelques-uns, néanmoins, présentant des formes particulières et caractéristiques ... sont implantés, soit sur de l'atacamite en masses cristallines mamelonnées, soit sur des cristaux particuliers d'anglesite formant un enduit cristallin d'un beau bleu d'azur avec cristaux maclés, plus volumineux et très brillants."

Ce minéral se présente sous deux formes principales : l'octaèdre quadratique et les pyramides quadratiques implantées sur les faces d'un cube de boléite.

Les cristaux octaédriques sont souvent isolés et complets. Ils sont formés des huit faces {011} prédominantes tronquées par les quatres faces latérales {110}. Plus rarement ils sont tronqués par les deux faces basales (001). Les faces sont en général brillantes mais quelques fois imparfaites, irrégulières et striées. Des clivages existent sur toutes les faces des octaèdres

quadratiques. Ils sont bien distincts sur les faces (110) et (011). De rarissimes goupements de cristaux (différents de ceux décrits par la suite) ont été aussi trouvés : l'orientation de certains individus les uns par rapport aux autres laisse suspecter l'existence de macles.

La deuxième forme sous laquelle apparait la cumengéite est certainement l'une des plus grandes curiosités du monde minéral et a largement contribuée à la célébrité de ce gisement. Il s'agit de magnifiques groupements de 6 pyramides quadratiques {011}, chacune étant implantée sur une des six faces d'un cube de boléite ; il en résulte une forme polyèdrique concave évoquant une étoile. Cet assemblage n'est pas assimilable à une macle multiple mais comme l'a montré Mallard (1893) dès sa découverte à une forme de croissance particulière que l'on nomme maintenant hétéroépitaxie. Ce terme désigne en effet une croissance d'une espèce minéralogique sur une autre espèce, avec une orientation très précise. Outre l'exemple que nous reportons, un autre exemple remarquable d'hétéroépitaxie est celui du rutile sur hématite (ou plutot illménite ou ilménorutile). En fait, comme l'a démontré le travail de Friedel (1906) sur des lames minces de groupements étoilés, les pyramides de cumengéite sont rarement en contact direct avec la boléite: en général la cumengéite croit sur la pseudoboléite avec un contact irrégulier

Les cristaux quadratiques isolés sont très rares et souvent de taille millimétriques. Les plus grands échantillons connus dépassent légèrement le centimètre. Les groupements étoilés sont un peu moins rares, leurs attraits ayant certainement conduit à une plus grande fréquence de récolte. Ils atteignent fréquemment plusieurs millimètres. Les plus grands échantillons connus, de visu, atteignent 30 millimètres et ont été récoltés vers 1920. Panczner (1987), en citant Mallard (1893), reporte des échantillons de 6 cm à 8 cm sur matrice. Toutes nos investigations contredisent ces tailles étonnantes, aucun écrit connus de Mallard ne les mentionne et il est à craindre qu'il ne s'agisse ici d'une erreur. Quoiqu'il en soit les dix plus grands échantillons connus et acessibles au public sont exposés à la collection de la Sorbonne (Université P. et M. Curie, Paris) .

Cuprite, Cu_2O

Des cristaux de cuprite ont été trouvés sur les feuilles et les plaques de cuivre natif. Ils sont de forme octaèdrique ou cubique avec des faces brillantes et lisses. Ils sont transparents à translucides et de la couleur rouge foncée habituelle à ce type de cristaux. Leur taille avoisine parfois dix millimètres. La cuprite apparait aussi sous forme pulvérulente, associée aux minéraux oxydés (carbonates, chlorures, oxydes, ...). Durant les premiers temps de l'exploitation, Lacroix (1898) reporte deux formes de cristaux trouvés dans la gangue argileuse. Il mentionne tout d'abord des petits cubes parfaits ne dépassant pas le millimètre que l'on peut isoler par lavage. Il décrit de façon plus précise la deuxième forme : "Les cristaux octaédrique sont les plus curieux ; ils atteignent 1 cm et présentent les diverses particularités des cristaux bien connus de Chessy ; ils en diffèrent cependant par leur

fraicheur, l'absence de l'enduit de malachite, si caractéristique des cristaux de ce dernier gisement, et la fréquence des faces du cube. Le rhombododécaèdre se présente aussi sous forme de petites facettes. De même qu'à Chessy, il existe des macles à axes parallèles, symétriques par rapport à une face du cube, macles se produisant toujours par pénétration régulière. Chaque arête octaédrique est alors remplacée par la gouttière si fréquente dans les octaèdres de diamant offrant cette même macle. Ce qui donne un intérêt spécial aux cristaux maclés du Boléo, c'est l'existence fréquente des faces cubiques qui portent deux sillons parallèles à leurs diagonales, indiquant les plans de jonction des individus constituants l'assemblage ; ces sillons sont particulièrement nets sur un cristal p(100), a1 (111) b1(110), dans lequel les faces du cube dominent. Comme ceux de Chessy encore, les cristaux de cuprite de Boléo offrent fréquemment des faces creuses. Quelques-unes sont constituées par un squelette à claire-voie, complètement évidé et réduit aux arêtes octaédriques. On trouve en outre des formes encore plus cristallitiques dans lesquelles l'octaèdre est constitué par l'entrecroisement à 90° de trois lames respectivement parallèles à une face du cube. Quand on fait miroiter ces lames devant une lumière, on voit qu'elles sont elles-mêmes constituées par l'empilement de lames plus minces. Le bord de ces lames est parfois déchiqueté et irrégulier; dans d'autres cas, il présente de petits biseaux correspondant aux faces de l'octaèdre. Il existe tous les passages entre les octaèdres à faces creuses, avec ou sans faces p, et ces sequelettes élémentaires sur lesquels on peut reconnaitre parfois l'existence de la macle décrite plus haut".

Dolomite, $CaMg(CO_3)_2$

La dolomite est un minéral secondaire de la gangue (Wilson, 1955)

Epidote, $Ca_2(Fe,Al)_3(SiO_4)_3(OH)$

L'épidote est un minéral accessoire de la gangue (Wilson, 1955)

Felspath, espèces du groupe non spécifiées

Les feldspaths sont des constituants des tuffs et du minerai, trouvés en section minces (Wilson, 1955). Les espèces les plus communes semblent être l'andesine et la labradorite.

Galène, PbS

La galène a été localement concentrée dans certaines parties du gisement (mine Carmen du groupe Providencia, Wilson, 1955). Elle est probablement la source primaire des minéraux de plomb secondaires de la zone oxydée (Cumenge, 1893).

Grenat, espèces du groupe non spécifiées

Des grenats , très disseminés, ont été trouvés sur des sections minces de la gangue (Touwaide, 1930).

Gypse, $CaSO_4.2H_2O$

Le gypse, sans cristaux apparents bien formés, est largement disseminé dans la zone oxydée, mêlé à la gangue argileuse des chlorures complexes de la mine Amelia (Cumenge, 1893). Il accompagne la boléite et ses congénères, il recouvre et est mêlé à la variété d'anglésite provisoirement nommée bouglisite. Il constitue aussi un minéral de la gangue où il apparait en petites veines mais aussi en cristaux distincts (Lacroix, 1898). Il apparait aussi en masse fibreuses recouvertes accessoirement de paratacamite (Wilson, 1955)

Halite, NaCl

Des analyses chimiques et cristallographiques (Wilson, 1955) ont montré que la halite est un constituant particulier largement disseminé dans les tuffs. Elle est très probablement d'origine marine.

Halloysite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

L'halloysite est un minéral secondaire de la gangue (Wilson, 1955)

Hematite, limonite

Les oxydes de fer de la zone oxydées n'ont pas donné lieu à une étude précise et on été classifiés suivant leur apparence extérieure en hématite ou limonite (Wilson, 1955).

Hornblende, $Ca_2(Fe,Mg)_4Al(Si_7Al)O_{22}(OH,F)_2$

La hornblende est un constituant majeur des tuffs et du minerai, trouvée sur les sections minces (Wilson, 1955).

Kaolinite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

La kaolinite est un constituant secondaire de la gangue (Touwaide, 1930).

Magnesite, $MgC0_3$

La magnésite est mentionnée par Krusch (1899) comme minéral accessoire de la gangue. Cet auteur a montré qu'elle contenait du strontium, du calcium et du cuivre.

Magnetite, Fe_3O_4

La magnétite est un constituant des tuffs et du minerai trouvé en section mince (Wilson, 1955).

Malachite, $Cu_2(CO_3)(OH)_2$

La malachite est un minéral d'altération trouvé fréquemment en enduits sur l'azurite et le cuivre natif.

Melaconite, tenorite, CuO

Le terme de melaconite s'applique à la variété terreuse de tenorite

(Dana, 1976) alors que précédemment la tenorite était considérée comme une variété de melaconite (Hey, 1975). Ce minéral est un des constituants de la zone oxydée où il accompagne le chrysocole, l'azurite, la malachite et la cuprite.

Montmorillonite, $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$

L'essentiel de la gangue est composée de minéraux argileux formés par l'altération des roches tuffacées. Les travaux de Wilson (Wilson, 1955) ne concluent pas définitivement sur la nature minéralogique du minéral argileux dominant qui appartiendrait à la série montmorillonite-saponite ou montmorillonite-beidellite. Par commodité, le terme de montmorillonite est largement utilisé pour désigner le minéral argileux dominant de la gangue.

Paraboléite

Mücke (1972), à la suite d'une tentative de classification cristallographique des minéraux du goupe de la boléite, proposa de créer une nouvelle espèce avec une proportion d'argent intermédiaire entre la boléite et la pseudoboléite. Cette espèce ne fut pas accréditée.

Phosgénite, $Pb_2(CO_3)Cl_2$

La phosgenite apparait sous la forme de cristaux prismatiques courts, imbriqués et mal formés. Les tailles observées n'excèdent pas quelques millimètres. Elle a été trouvée en accompagnement de la boléite, de la pseudoboléite et de la cumengéite. Elle apparait dans les zones riches en plomb et pauvre en cuivre et argent. Outre l'anglésite et la cerusite, elle semble être le seul minéral oxydé de plomb (i.e. sans autres cations), mais il est fort possible que d'autres chlorures de plomb plus ou moins complexes aient échappé aux minéralogistes et aux mineurs. Cumenge (1893) la mentionne, par contre Swoboda (1974) n'en a pas retrouvé dans sa reprise des travaux sur la mine Amelia.

Percylite, $PbCuCl_2(OH)_2$

Ce minéral "fantôme" est certainement une des plus curieuses productions "intellectuelles" de la communauté scientifique minéralogique (voir partie histoire de la minéralogie). Sa présence dans la nature est, à l'heure actuelle plus que douteuse, les travaux de Winchell et Rouse, ayant conclu que tous les échantillons de percylite qu'ils étudièrent, étaient en fait soit de la boléite, soit de la pseudoboléite ou un mélange des deux. Il n'a jamais été trouvé au Boléo. Il n'est mentionné ici, juste parce que Mallard (1893), à la suite de son analyse cristallographique, conclut à la présence de macles dans la boléite et suspecta que l'unité cristalline de la boléite, revélée par les croissances épitaxiques de ce qui est maintenant considéré comme de la pseudoboléite, pouvait être de la percylite, bien que cette dernière espèce était déjà à l'époque mal décrite. Lacroix (1895) quant à lui baptisa de ce nom certains cristaux octaédriques (de boléite) qui par leur faible biréfringence et leur densité lui semblaient devoir se distinger de la boléite.

Pseudoboléite, $Pb_5Cu_4Cl_{10}(OH)_8.2H_2O$

La pseudoboléite est toujours associée à la boléite et comme la cumengéite, elle appparait en groupements cristallins ; chaque individu de pseudoboléite (sous la forme fréquente de pyramide quadratique tronquée aplatie) est en épitaxie sur les faces du cube de la boléite. Contrairement à la cumengéite, elle n'a jamais été trouvée en cristaux isolés. Les groupements pyramidaux de cummengéite contiennent souvent de la pseudoboléite (Fiedel, 1906). Elle a une couleur, un éclat et une transparence similaire à la boléite. Les échantillons à pseudoboléite ressemblent souvent extérieurement, de prime abord, à la boléite mais ils présentent invariablement, le long des arêtes du cube des angles rentrants limités par des faces à peu près parallèles aux faces {210} du cube et parfois aussi, quand ces rainures sont très profondes par des faces parallèles au cube. La pseudoboléite est quadratique. Elle a un clivage parfait dominant basal et donc parallèle au clivage {100} de la boléite, et de plus des clivages octaédriques parallèles aux faces quadratiques qui apparaissent invariablement sur chaque cristal (faces {101} à peu près parallèles aux faces {210} du cube). Du fait de l'absence de cristaux isolés, les études sur les caractéristiques chimiques et cristallographiques de la pseudoboléite sont assez franchement contradictoires (voir article sur l'histoire des minéraux du groupe de la boléite).

Les groupements de pseudoboléites ont, en général, des dimensions (incluant le noyau de boléite) de quelques millimètres atteignant parfois 5 millimètres. Peu d'échantillons dépassant le centimètre sont, à ce jour, connus dans les collections accessibles au public.Le plus gros échantillon exposé, issu des récoltes de Cumenge, est celui du MNHNP. Il s'agit d'un cristal cubique à gouttières d'environ 15 mm de coté : l'épaisseur des cristaux de pseudoboléites surmontant le cube de boléite est d'environ 2mm. Les faces sont irrégulières.

Pyrite, FeS_2

La pyrite se présente sous forme de petits cristaux dans certaines parties du gisement. Elle est généralement peu commune.

Pyrolusite, MnO_2

La pyrolusite est un des composants du minerai de manganèse de la zone oxydée. Elle y apparait en cristaux microscopiques (Wilson,1955).

Pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$

Seul Lacroix mentionne la présence de pyromorphite au boléo. Dans une note de 1898, il donne la description de deux échantillons. Le premier est constitué d'une argile mouchetée d'atacamite sur laquelle la pyromorphite forme des houppes millimétriques de prismes hexagonaux aciculaires. Le deuxième est formé d'une gangue de chrysocole sur laquelle sont implantés un grand nombre de cristaux de gypse (de 1 à 2 mm) groupés en axes parallèles. Leur couleur orange intense est due à de très nombreux cristaux de pyromorphite.

Quartz, calcédoine, jaspe, opale

L'opale partiellement cristallisée en quartz est mentionnée comme minéral secondaire de gangue. La calcédoine est l'un des minéraux les plus abondants de la gangue, après les minéraux argileux et les oxydes de manganèse de de fer. Tout comme la calcite elle apparait en veinules et aussi comme altération de l'encaissant tuffacé (Wilson,1955).

Rémingtonite

Ce minéral a été rapidement mentionné mais pas décrit par Ungemach (1911) dans son travail sur l'atacamite. Considérée comme un carbonate hydraté de cobalt, cette espèce est maintenant discréditée : il s'agit certainement de sphaerocobaltite (Wilson, 1955).

Smithsonite cobaltifère, $ZnCO_3$

Warren (1898) indique, dans la zone oxydée, la présence de particules d'un rose délicat incluses dans le gypse et associées à l'atacamite (paratacamite). Ce minéral fut baptisé cobaltsmithsonite par Bilibin (1927) et warrenite par Boldeyrev (1928). Ces deux derniers noms n'ont pas été acceptés

Sphaerocobaltite, $CoCO_3$

Lacroix (1898) cite, sous son orthographe ancienne, la "sphérocobaltite" parmi les minéraux oxydés. D'après cet auteur ce minéral donnerait sa couleur "rose fleur de pêcher" à des groupements cristallitiques de gypse. Un échantillon de ce type, peu spectaculaire, est exposé au MNHNP.

Soufre, S

Krusch (1899) mentionne la présence de petits cristaux et de masses cristallines de soufre associés à la melaconite (tenorite).

Venerite

Cette substance, mentionnée par Fuchs (1886) et décrite comme une chlorite cuprifére de la zone d'oxydation, fut par la suite considérée comme une substance hétérogène (Dana 's "system of mineralogy", 6th edition) et discréditée.

Zeolites

Touwaide (1930) a trouvé des zéolites, heulandite et brewsterite (?), associées au cuivre natif dans la mine Santa Rita et comme minéraux accessoires de la gangue (Touwaide, 1930).

Tableau des minéraux

Allophane (?)	Chalcopyrite	Malachite
Anglésite	Chlorite	Melaconite
Anhydrite	Chrysocolle	Montmorillonite
Apatite	Covellite	Paraboléite
		Phosgénite
Aragonite	Crednerite	Plagioclase
Argent	Cryptomelane	Pseudoboléite
Atacamite, paratacamite	Cuivre	*Percylite*
Augite	Cumengéite	Pyrite
Azurite	Cuprite	Pyrolusite
Barite	Dolomite	Pyromorphite
Beidillite (?)	Epidote	Quartz
Biotite	Galène	*Rémingtonite*
Boléite	Grenat	Smithsonite cobaltifère
Bornite	Gypse	Sphaerocobaltite
Bouglisite	Halite	Soufre
Brewsterite	Halloysite	*Venerite*
Calcite	*Hematite limonite*	
Celadonite	Heulandite	
Celestite	Hornblende	
Cerusite	Kaolinite	
Calcedoine	Magnesite	
Chalcocite	Magnetite	

références minéralogie
abréviations

AMNH, American Museum of Natural History, New-York, USA

BMNH, British Museum of Natural History, London, United Kingdom

ENSM, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, France

MNHNP, Museum national d'histoire naturelle de Paris

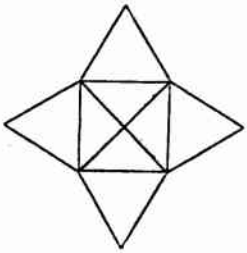
références

ABDUL-SAMAD F.A., HUMPHREYS D.A., THOMAS J.H. and WILLIAMS P.A. (1981) Chemical studies on the stabilities of boleite and pseudoboleite, Mineral. Mag., **44**, 101

BARIAND P., CESBRON F. et GEFFROY J. (1978) les Minéraux, Minéraux et Fossiles ed.

BARIAND P. (1994) communication personnelle
BELLANGER G. A. (1931) Mining copper in Baja California : Eng. and. Min. World, v.2, p.768
BILIBIN G. A. (1927) Sur les mélanges isomorphes du groupe de la calcite (in russian), Soc.russe minéral. Mém., **56**, 34
BOLDEYREV A. K. (1928) Kurs opisatelnoi mineralogii, Leningrad
BOUGLISE G. de la , and CUMEGE E.(1885) Etude sur le district cuprifère du Boléo, Chaix, 76p., Paris
CUMENGE E. (1893) Note sur deux espèces nouvelles : la boleite et la cumengéite, La Hure ed., Paris.
DANA E. S. and FORD W. E. (1976) A Textbook of Mineralogy fourth edition, John Wiley & Sons, New York
FLEISCHER M., and MANDARINO J. A. (1991) Glossary of mineral species, The mineralogical Record Inc., Tucson
FRIEDEL G. (1906) Contributions à l'étude de la boléite et de ses congénères, Bull. Soc. Française de Minéralogie, **29**, 14
FUCHS E. (1886) Note sur le gîte de cuivre du Boléo, Soc. géol. France bull., 3rd ser., **14**., 79
---------- (1886) Note sur les gisements de cuivre du Boléo, Ass. franç. av. sci. Compte rendu, 14th sess., Grenoble, 1885, 2d part, 410
GENTH F.A. (1893) On the "Anglesite" associated with Boléite, Am. Jour. Sci., **45**, 32
HUMPHREYS D.A., THOMAS J.H., WILLIAMS P.A. and SYMES R.F. (1980) The chemical stability of mendipite, diaboleïte, chlorophixite, and cumengéite, and their relationships to other secondary lead(II) minerals, Mineral. Mag., **43**, 901
HEY M. H. (1975) An index of mineral species & varieties arranged chemically, 2nd ed., British Museum, London
INSTITUTO GEOLOGICO DE MEXICO (1923) Catalogo geografico de las minerales de Mexico : Inst. geol. Mexico, **41**, 7
KRUSCH P. (1899) Über eine Kupferlagerstätte in Nieder-Californien, Zeitschr. prakt. Geologie, **7**, 83
LACROIX A. (1895) Sur quelques minéraux des mines du Boléo, Basse Californie, Mus. histoire nat. Paris Bull.,**1**, 39 .Reprinted in Soc. cient. Antonio Alzate Mem.(1900), **15,** 33
---------- (1898) Sur quelques minéraux de Boléo, Basse Californie, Mus. histoire nat. Paris Bull.,**4**, 43 .Reprinted in Soc. cient. Antonio Alzate Mem., **11,** 29
MALLARD E. and CUMENGE E. (1891) Sur une nouvelle espèce minérale, la Boléite Bull. Soc. Française de Minéralogie, **14**, 283
---------- (1893) Sur la Boléite, la Cumengéite et la Percylite, Bull. Soc. Française de Minéralogie, **16**, 184
MÜCKE A. (1972) Die Mineralien der Boleit-Gruppe, Fortschr. Min., **50**, 67
PANCZNER (1987) Minerals of Mexico, Van Nostrand Reinhold Co, New York, 173
SALADIN E. (1892) Note sur les mines de cuivre du Boléo (Basse Californie), Soc. ind. min. Bull., Saint Etienne, **6**,5

SPENCER L.J. (1923) , **102**, 67
SWOBODA E. (1974), travail non publié
TINOCO M. (1874), Noticia de las minas de cobre en actual exploitacion, en el Distrito Mineral de Santa Agueda, Municipalidad de Mugele : Minero Mexicano, tomo, p.259 (ndlr Santa Agueda est l'ancien nom du district du Boléo)
----------, (1885), Informe acerca del Distrito Mineral de Santa Agueda, 30p., Mexico, Tipografia Literaria.
TOUWAIDE M. E. (1930) Origin of the Boleo copper deposit, Lower California, Mexico : Econ.Geology, **25**, 113
WARREN C. H. (1892) Cobaltiferous smithsonite from Boleo, Lower California, Am. Journ. Sci. 4th ser., **6**, 123
WILSON I.F. in collaboration with ROCHA V. S. (1955) Geology and Mineral Deposits of the Boleo Copper, District Baja California, Mexico, Geological Survey Professional Paper 273, United States Government Printing Office, Washington
WINCHELL R. E. and ROUSE R.C. (1974) The mineralogy of the boleite groupe, Mineral. Rec., **5**, 280



Histoire de la détermination scientifique de la boleite et ses congénères

INTRODUCTION

Avec leur tailles largement suffisantes pour les analyses chimiques et leurs cristaux bien formés propres à l'analyse cristallographique, les minéraux bleus indigo trouvés au Boléo n'auraient pas dû poser de difficultés particulières de détermination ou du moins de caractérisation. Le développement des moyens d'investigation scientifiques, théoriques et expérimentaux, même en l'absence des techniques de diffraction de rayons X, était déjà fort avancé en cette fin du XIXème siècle. Pourtant la boléite et ses minéraux congénères, associés dans le gisement du Boléo, de par leur formation et leur mode de croissance inhabituel en assemblage de cristaux orientés, se sont révélés être l'un des pires casse-têtes qu'ait eu à résoudre les minéralogistes. L'histoire de leurs déterminations met en relief toutes les difficultés, les contradictions et les errements auxquelles sont confrontés la communauté scientifique. Cette histoire, exemplaire à plus d'un titre, s'étire sur près d'un siècle et mérite d'être décrite en détail.

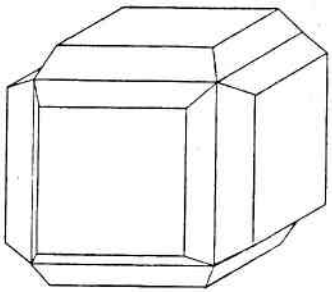
LA DÉCOUVERTE DE LA BOLÉITE ET D'UN PROBLEME CRISTALLOGRAPHIQUE INATTENDU

Après la première prospection de 1884 et la création de la compagnie du Boléo, Cumenge ne cessa d'aller et venir entre Paris et Santa Rosalia. Chaque séjour donnait lieu à des récoltes et de nouvelles investigations qui permirent à ce savant de dresser un tableau minéralogique et géologique assez complet. Ce n'est pourtant qu'en 1891 qu'il remarqua des cristaux bleus indigo dans la partie du gisement exploitée par le puits Cumenge. De retour en France, il s'associa au fameux minéralogiste et cristallographe , Mallard pour leur détermination (Mallard et Cumenge, 1891).

Deux analyses chimiques sur les cristaux cubiques, avaient été effectuées par Diguet, chimiste au Boleo et Jacomety, chimiste à Hayange. Les deux résultats étaient assez similaires (à mieux de 5%) et aboutirent à la formule ; $PbCl_2$+CuO, H_2O+1/3 AgCl ou de façon équivalente 3[PbCl(HO).CuCl(HO)] + AgCl. Mallard et Cumenge notent la proximité de cette composition avec celle de la percylite. Groth (1889) avait en effet

attribué la formule, PbCl(HO).CuCl(HO), à cette dernière espèce, créée par Brooke (1850) à partir de minuscules cristaux cubiques bleus provenant d'un gisement du Sonora. L'éventualité d'une similarité entre la boléite et la percylite est envisagée par les auteurs mais finalement rejetée à cause du peu de connaissances sur les caractères de la percylite et de la présence d'argent dans la boléite, présence qu'ils se refusent à tenir pour accidentelle.

L'analyse cristallographique allait quand à elle se révéler nettement plus complexe. En effet les auteurs distinguent trois formes principales : la forme cubique avec parfois les faces modifiantes de l'octaèdre ou du dodecaèdre, celle cubique "avec des gouttières aux arêtes" et enfin la forme octaédrique quadratique simple ou en groupement symétrique. Ils attribuèrent la présence de gouttières à une "très singulière anomalie" où sur chaque arête deux faces {210} symétriques ont échangé leur position. Le cube étant peu compatible avec l'octaèdre quadratique, des analyses chimiques sur de petits cristaux quadratiques furent effectués mais ne donnèrent pas de résultats nettement différents de ceux des cristaux cubiques.



forme cubique " à gouttières "

A ce stade de l'observation, toute la science et le génie de Mallard vont jeter les jalons d'une interprétation qui allait propulser la boléite (et par la suite ses minéraux associés) dans une polémique minéralogique et cristallographique fondamentale et inattendue. Avant d'en dresser les tenants et les aboutissants et d'en suivre l'évolution, il est nécessaire de préciser l'originalité des travaux de Mallard.

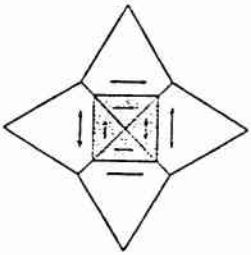
Ce savant a été un des grands représentants de l'école cristallographique française. Celle-ci se distingue à cette époque par les dévelopements et l'importance qu'elle accorde encore aux formes et aux modes d'empilement des constituants ultimes des cristaux, à savoir les particules complexes (Bravais) ou les polyèdres moléculaires (Mallard), héritiers lointains des molécules intégrantes de Haüy. Cette école suit une voie différente de l'école "géométrique allemande" qui, en poursuivant, de manière plus formelle, les travaux de Bravais sur le concept de réseau de points mathématiques équivalents, devait aboutir à une description mathématique

complète de la symétrie de tous les cristaux possibles (les groupes d'espace de Shönflies-Fedorov). Les cristallographes français, moins géomètres et plus physiciens, devaient par contre occuper une place prépondérante dans le domaine de la physique cristalline et celui de la cristallographie des "cristaux pathologiques" : ils furent, par conséquent, des précurseurs dans l'étude des macles, de la pseudosymétrie et du faciès des cristaux. Le premier travail de Mallard dont le titre est "Explication des phénomènes optiques anomaux" (1877) est axé sur les anomalies optiques de certains cristaux observés par le microscope polarisant utilisé depuis peu. Il met en relief l'importance du concept de macles et de pseudo-symétrie. Par pseudo-symétrie, Mallard entend des cristaux dont les paramètres cristallins sont tels que leurs rapports avoisinent ceux de cristaux de symétrie supérieure ; ainsi un cristal quadratique pseudo cubique aura un rapport $c/a \approx 1$. La publication des vues de Mallard provoqua une vive contreverse. Dans la majorité des exemples connus, l'école allemande (Klein, 1893,1895, Brauns, 1891) a fait prévaloir le point de vue d'anomalies optiques purement accidentelles. En 1879, il publie le premier tome de son "traité de cristallographie géométrique et physique", où il traite de la cristallographie géométrique, de la théorie de la maille et de la morphologie, et en 1884 le deuxième tome où, en abordant la cristallographie physique, il établit, pour la première fois, la correspondance entre le concept mathématique de réseau cristallin et la toute récente description des propriétés des cristaux anisotropiques par des ellipsoïdes caractéristiques. En 1891, Mallard est, en France, un savant adulé, récompensé, qui occupe plusieurs des plus hautes fonctions scientifiques et demeure encore un précurseur et un animateur dans les difficiles champs d'études qu'il a initiés.

Coupe parallèle à p, d'un cristal cubique, vue entre deux nicols croisés.

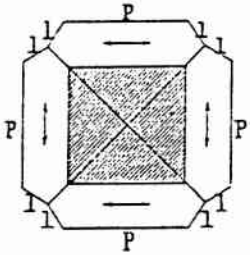
Partie centrale uniréfrigente. Partie centrale à peine biréfringente.

↔ Direction du plus grand indice.



Coupe d'un groupement de cristaux octaédriques, par un plan passant par deux axes quaternaires, vue entre deux nicols croisés.

Partie centrale à peine biréfringente. ↔ Direction du plus grand indice.



Coupe parallèle à p, d'un cristal portant les faces p et l, vue entre deux nicols croisés. Partie centrale à peine biréfringente.

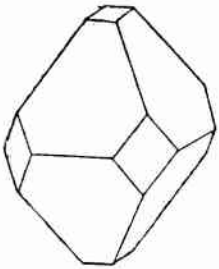
↔ Direction du plus grand indice.

Nul mieux que lui pouvait mettre en avant les particularités de la "boléite" qu'il étudiait avec Cumenge. Ainsi, en addition à l'analyse cristallographique, sur le faciès des cristaux, il entreprit une étude optique en section mince au microscope polarisant et mit en évidence un comportement optique inattendu. En effet les cristaux cubiques, montraient une partie centrale au comportement optique uniréfringent (compatible avec la symétrie cubique) bordée par des bandes biréfringentes (et donc théoriquement non cubiques). Ce phénomène se retrouvait aussi sur les cristaux cubiques à gouttières. Il en conclut que : "Il semble bien résulter de ce qui précède que la Boléite est non cubique, mais pseudo-cubique, et que sa vrai symétrie est celle du système quadratique ; les parties uniréfringentes ou quasi uniréfringentes étant formées par des croisements, de grandeur plus ou moins moléculaire, du réseau quadratique". Cette conclusion se trouvait justifier par les cristaux quadratiques et les groupements étoilés de pyramides quadratiques.

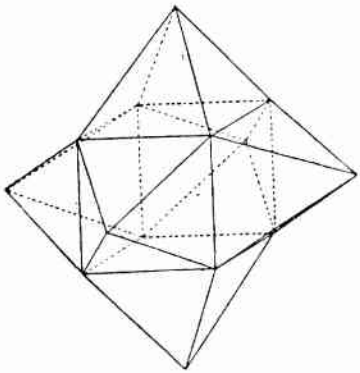
Ce modèle cohérent, subtil et scientifiquement correct n'allait pas perdurer.

LA DECOUVERTE DE LA CUMENGEITE ET LES PREMIERES CONFUSIONS

A la suite de cette découverte, Ch. Friedel (1892), interressé et intrigué, effectua une étude sur la synthèse de la percylite, en faisant agir de l'hydrate de plomb sur une solution de chlorure cuivrique. Il obtint des cristaux octaédriques et quelques cristaux cubiques, pour lesquels l'analyse donna : $PbCl_2$+CuO, H_2O. L'analogie des formes cristallines avec certaines de celles décrites par Mallard et Cumenge lui fit suspecter une similarité entre ces deux espèces : "Comme on voit la percylite a été obtenue avec deux formes qui ont été décrites par Mallard pour la boléite et avec la composition pour ainsi dire théorique". Parallèllement, Cumenge, qui avait trouvé entre temps des échantillons octaèdriques, ainsi que des cristaux en groupement étoilé, de tailles plus conséquentes, repris leur analyse et obtint la composition, $PbCl_2$CuO, $2H_2O$. Il communiqua sa découverte dans une note



forme quadratique



groupement cristallin étoilé

présentée à l'institut, mais Ch. Friedel, après essai signala l'inexatitude de la proportion d'eau et la redétermina. Les proportions en autres éléments furent mesurés parallèllement par Fourment, chimiste au Boleo, par Lombard, chimiste et directeur de la société des produits chimiques de Marseille-L'Estaque, par Ch. Friedel et par Cumenge. Ces travaux aboutirent à la formule exempte d'argent : $PbCl_2$+CuO, H_2O.

A la suite de ses découvertes, Mallard vit son modèle d'explication des anomalies optiques remis en cause et il dut reprendre son travail sur les cristaux bleus du Boléo. Il proposa le nom de Cumengéite pour les minéraux octaédriques. Bien qu'il fussent d'une composition chimique voisine de la percylite, il refusa toute similitude dans la mesure où cette espèce avait été décrite comme cubique (Mallard, 1893).

Restait à ce savant une alternative simple : soit abandonner son hypothèse d'une boléite quadratique pseudocubique par macle, soit trouver d'autres indices du caractère quadratique de la boléite. Mallard s'intéressa, tout

d'abord, aux cristaux cubiques à gouttières, il les expliqua comme des goupements tout à fait semblables à ceux que la cumengéite forme sur le cube (les cristaux surmontant chaque face du cube étant maintenant des prismes et/ou des pyramides quadratiques tronquées selon (001)). Il observa aussi, sur une section en croix d'un groupement étoilé de cristaux, une association mettant en jeu, un noyau de "boléite", surmonté de deux cristaux quadratiques et de deux cristaux de cumengéite diamétralement opposés. Il rejeta pourtant l'hypothèse d'une similitude entre ces cristaux quadratiques et la cumengéite, car il remarqua une incompatibilité légère mais significative entre les angles de ces différents cristaux et de plus, par l'observation au microscope polarisant, une plus forte biréfringence de la cumengéite.
Il en conclut que : "La boléite étant elle-même, comme nous l'avons montré, pseudo-cubique, il semble que notre nouvelle substance et la boléite soient une seule et même chose...Je pense que la boléite est constituée par des croisements multipliés de cette substance quadratique. Toutefois la question n'étant pas clairement démontrée, je crois qu'il est convenable de donner, du moins provisoirement, un nom spécial à cette substance quadratique particulière, distincte de la cumengéite. Je proposerai de lui donner le nom de *percylite* qui a été créée pour une substance cubique dont les propriétes optiques n'ont pas été déterminées". Les observations cristallographiques de Mallard reviennent donc à l'hypothèse que la boléite-percylite est "formée par les croisements multiples d'une substance quadratique pseudo-cubique dont le paramètre est : c/a=2.026 ou, en divisant par 2, c/a=1.013". Les anomalies optiques sont à nouveau expliquées ! Les conclusions de ce savant sont cependant prudentes dans la mesure ou il n'a pu, faute d'échantillons assez grands, faire l'analyse chimique des octaèdres aplatis des cristaux à gouttières.

La percylite (boléite) ne s'imposa pas longtemps à la communauté scientifique et l'avenir allait encore réservé des surprises et mettre à mal le modèle de Mallard.

La même année, Cumenge (1893), passe en revue les travaux de Mallard et Friedel et expose ses derniers commentaires. Le fait le plus remarquable est qu'il n'accorde aucun crédit à l'hypothèse centrale de Mallard et suppose que la "percylite" (dans ce cas l'espèce constituante des prismes aplatis et/ou pyramides octaédriques tronquées) du Boléo est une espèce distincte de la boléite. Pour étudier cette "percylite", il a sacrifié quelques gros cristaux à gouttières de sa collection dont il a usé à la meule les parties saillantes bien développées. L'analyse de la poussière a donnée 1,2% d'argent. Cumenge en conclut que la substance quadratique, constituant les pyramides octaèdriques aplaties tronquées (des cristaux à gouttières) et les parties biréfringentes entourant les noyaux uniréfringents de boléite, est une combinaison de 6 molécules de cumengéite pour une de boléite. Il affirme la nouveauté de la boléite et de la cumengéite et suggère que cette substance serait la "percylite" dont la faible concentration en argent aurait échappée aux analyses antérieures!. Il suppose aussi que d'autres combinaisons intermédiaires entre les pôles extrêmes que sont la boléite et la cumengéite pourraient exister dans la nature ou être reproduites artificiellement. Ce travail de Cumenge, publié à compte d'auteur, semble être passé inaperçu.

En 1894, Ch. Friedel (1894) présente dans une courte note ses derniers résultats de synthèse chimique. Au mélange ayant servi à la synthèse de ce qui s'avéra être la cumengéite, il ajouta une petite quantité d'oxyde d'argent. Après plusieurs mois, il obtint des petits cristaux cubiques entourés de six cristaux quadratiques, similaires aux groupements étoilés trouvés au Boleo. Il ne mentionne pas la présence de cristaux à gouttières.

Un an plus tard, Lacroix (1895), dans une note préliminaire repris l'étude de ces minéraux qu'il classa dans le groupe de la cumengéite. Il subdivise ce groupe en deux sous-groupes ; celui de la cumengéite et celui de la boléite. Dans le premier il range la cumengéite pour laquelle il adopte la formule $PbCl_2.CuO\ H_2O$. Dans le deuxième sous-groupe il range tout d'abord la boléite. Il note que "l'examen d'une lame de clivage cubique permet de voir que la boléite est pseudocubique et que chaque cube est constitué par le groupement autour du centre de six pyramides quadratiques ayant pour base une des faces du cube". Il analysa les cristaux à gouttières et, grâce à quelques mesures de biréfringence, il put se convaincre que ces cristaux résultaient d'une association complexe où figure toujours la boléite, et très souvent la cumengéite, avec une troisième espèce (jamais connue en cristaux isolés) qu'il baptisa du nom de pseudo-boléite (cette espèce est équivalente à la percylite de Cumenge et celle de Mallard). De plus il note que :"Parmi les cristaux du Boléo, j'ai trouvé des cuboctaèdres dont les faces octaédriques sont très développées et généralement, irrégulières et concaves ; ils sont monoréfringents ou plutôt ils possèdent une biréfringence inférieure à 0.001". Ces propriétés étant partagées par des petits cristaux bleus de percylite que M. de la Bouglise avait recueillis à la mine Buena Esperanza (Challacollo, Atacama, Chili), Lacroix désigne sous le nom de percylite ce type extrêmement peu biréfringent de minéraux du sous-groupe de la boléite. Ces cristaux étant argentifères il suppose que l'argent qui avait été précédemment considérée comme une impureté de la percylite était en fait un constituant essentiel et ce d'autant plus qu'il relie leur densité un peu plus forte que la boléite cubique à une plus forte proportion d'argent. Il obtient donc une formule chimique générique pour le sous-groupe de la boléite ; $PbCl_2CuOH_2O + nAgCl$ avec $n<1/3$ pour la pseudoboléite, $n=1/3$ pour la boléite et $n>1/3$ pour la percylite!

Ce travail, après celui de Cumenge et la découverte de la cumengéite par Mallard et Cumenge, met définitivement un point d'arrêt à l'hypothèse de Mallard d'une correspondance entre la partie uniréfringente de la boléite et les différents cristaux pyramidaux quadratiques. L'explication des anomalies optiques restait en suspens ... provisoirement.

LES MODELES DE WALLERANT ET DE FRIEDEL

A la fin du XIXème siècle la théorie de Mallard est complètement abandonnée en dehors de la France et les travaux précurseurs de Sohncke, plus mathématiques et géométriques, connurent un succès que confirmèrent les travaux de Schoenfliess et Fedorov sur les groupes d'espace. Les travaux

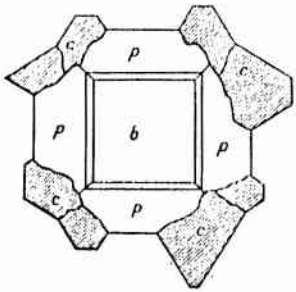
précurseurs de Mallard, ne sont toutefois pas entièrement oubliés et, grâce en grande partie aux grands cristallographes français, ils allèrent conduire à des avancées théoriques originales. La boléite, de curiosité minéralogique, allait devenir un exemple type.

En 1898, Wallerant publie un important mémoire sur "la théorie des anomalies optiques, de l'isomorphisme et du polymorphisme". Dans la première partie de ce mémoire il montre la cohérence des travaux de Mallard avec les dernières découvertes de Schoenflies et Fedorov. Il reprend ensuite les interrogations et interprétations de Mallard et les réinterprète dans le cadre du formalisme des nouvelles théories. A la fin de son mémoire, il traite, en détail, trois exemples de polymorphisme : la boracite, la pyrénéite (variété de grenat "mélanite") et enfin la boléite. Pour élucider les symétries de ce minéral, il taille des lames parallèllement à certaines directions remarquables des cristaux de boléite, il les plonge ensuite dans l'acide nitrique très dilué et analyse les formes des figures d'attaque. De cette série d'expérience , il conclut que les zones périphériques biaxes des cristaux sont de symétrie quadratiques. Une fois le caractère quadratique de la boléite mis en évidence, Wallerant peut de nouveau expliquer les anomalies optiques grâce à un modèle similaire à celui de Mallard : la forme cubique (et la partie centrale uniaxe) résulte de l'interpénétration (macles) selon les trois axes quaternaires du cube de ces cristaux quadratiques. Ce savant ne donne cependant aucune caractéristiques réticulaires (à savoir le rapport c/a de la maille quadratique).

A la suite de Wallerant , G. Friedel, fils de Ch. Friedel (dont nous avons évoqué plusieurs travaux) s'intéresse, en 1906, aux minéraux du Boléo. A cette date, Friedel était considéré comme l'un des plus grands cristallographes de son époque. En 1904, il avait montré par de nombreuses observations la validité de la loi de Bravais qui était jusqu'à là spéculative et peu acceptée par la communauté scientifique. Cette loi établit une corrélation entre les distances d_{hkl} d'une famille de plans cristallins parallèles et la fréquence d'apparition de ces plans {hkl} dans la forme d'un cristal. A la même date il énonça la première expression de la loi générale qui gouverne à la géométrie de toutes les macles. Celle-ci postule qu'il existe un réseau cristallin qui s'étend de façon exacte ou approximative à tout l'édifice cristallin maclé. Pour expliquer la seule exception connue à sa loi, à savoir la macle de Zinnwald du quartz, il montra plus tard, en 1933, que le réseau de macle n'était pas toujours tripériodique mais qu'il pouvait être monopériodique (et par extension, dipériodique).

Le travail de G. Friedel (1906) sur la boléite et ses congénères fixera, pour de nombreuses années, l'analyse des minéraux bleus indigo du Boléo. Dans un premier temps il s'interesse à la cumengéite, il en affine les mesures cristallographiques, densitométriques et optiques. Fort de la loi sur les macles qu'il a inventée il confirme que les groupements en étoile ne peuvent pas être des macles. Il reprend l'analyse chimique et rejette la formule de son père pour : $4PbCl_2$, $4CuO$, $5H_2O$. Friedel expose ensuite son travail sur la boléite, il porte une attention toute particulière au problème des zones biréfringentes. Par l'étude minutieuse des clivages il observe un clivage curieux dans les

zones biréfringentes exclusivement :"Ce clivage octaédrique est bien remarquable. Il met en évidence de la manière la plus nette que la boléite *n'a rien de pseudo-cubique.* Il est, en effet, presque exactement parallèle, pour chaque orientation, à quatre faces b^4 (410) du cube. Or, non seulement la loi de Bravais donne, dans un réseau cubique, une importance infime à une telle forme ; mais, sans même recourir à cette loi précise, il suffit d'observer que jamais un cristal cubique n'a présenté un tel clivage ... Lorsqu'on s'est affranchi de l'idée que la macle trirectangulaire des cristaux quadratiques implique forcément un réseau pseudo-cubique, idée qui, comme je l'ai fait voir ailleurs, se heurte à des contradictions, il ne reste aucune espèce de raison de considérer la boléite comme pseudo-cubique. Sa maille, dont le paramètre c:a est égal à cot14°3', c'est-à-dire 3.996, ou dans la limite de précision des mesures 4.00, lui permet de se grouper, selon la loi de pseudo-mériédrie réticulaire, par rotation de 90° autour d'une des rangées [100] ou [010]". Friedel poursuit par une discussion sur les formes extérieurs de cristaux maclés, discussion où il montre le caractère exemplaire de la boléite. Il ne lui restait plus qu'à refaire les analyses chimiques précises des zones uniréfringentes et des zones biréfringentes. La comparaison des résultats ne donne aucune différence significative et confirme son interprétation. Tout comme pour la cumengéite, il remet en cause la formule de Mallard et propose : $9PbCl_2$, 8CuO, 3AgCl, $9H_2O$.



cristaux complexes analysés par Friedel

La troisième partie du mémoire, la plus importante, est consacrée aux cristaux complexes (c'est-à-dire aux groupements de cristaux boléite-pseudoboléite-cumengéite). Il étudie tout d'abord la pseudoboléite dont il confirme, par l'observation optique, le statut d'espèce. Par la mesure des angles et des clivages, il montre qu'elle n'est pas pseudo-cubique mais, comme la boléite, franchement quadratique avec c:a=2.023. Les analyses chimiques comparées entre la pseudoboléite et la boléite montrent que la pseudoboléite contient nettement plus de plomb que la boléite et une petite proportion d'argent (1.6 %) que Friedel se refuse de considérer comme significative et qu'il attribue à une contamination. Il propose finalement la

formule`: $5PbCl_2$, 4CuO, $6H_20$. Il expose ensuite ses observations sur les caractéristiques des contacts boléite-pseudoboléite, boléite-cumengéite et pseudoboléite-cumengéite. Il suggère que le groupe pseudoboléite-cumengéite a connu une cristallisation simultanée à la différence des groupes boléite-pseudoboléite et boléite-cumengéite. Il accorde une grande importance aussi à l'orientation des cristaux dans ces groupements.

Friedel poursuit par une discussion fondamentale sur la croissance orientée de cristaux d'espèces différentes et comme il l'avoue ; "c'est précisement pour obtenir à ce sujet des données plus exactes sur un point encore mal connu que j'ai entrepris ce présent travail". Il note tout d'abord "que l'on a constaté depuis longtemps que les espèces qui sont susceptibles de s'accoler par une certaine face ont, pour cette face commune, des réseaux remarquablement analogues de forme. Grâce à la loi de Bravais, on peut préciser et dire que des deux réseaux plans l'un est ou bien quasi identique à l'autre ou bien quasi identique à un multiple simple de l'autre ... Il y a là un phénomème qui est de toute évidence extrêmement voisin des macles, et aussi de la syncristallisation, formant en quelque sorte la transition entre ces deux catégories de faits". Plus loin, Friedel s'enhardit et émet une hypothèse fondamentale que l'avenir confirmera : "La quasi identité *de formes* constatée pour les réseaux plans accolés ou leurs multiples, ou parfois pour les réseaux tout entiers, doit vraissemblablement s'accompagner d'une quasi-identité *de dimensions*". Pour étayer cette hypothèse, il estime les paramètres de maille avec les poids moléculaires et les densités grâce à quoi il obtient un modèle cohérent. Par ce travail, Friedel jette les bases de la théorie de l'épitaxie.

Le modèle de Friedel fut peu contesté, ce savant a utilisé avec brio toutes les possibilités expérimentales et théoriques de son époque et mis fin à de nombreuses interrogations, la seule incertitude demeurant la méconnaissance des distances cristallines. Les cristallographes de l'école allemande peu sensibles à la théorie de Mallard et à ses héritiers, l'ignorèrent semble-t-il. Quoiqu'il en soit l'existence de la boléite, de la pseudoboléite et de la cumengéite parait à ce moment là définitivement acquise.

L'étude de ces minéraux, après une intense période de travail et de découvertes, allait connaître une période d'accalmie ... avant la tempête.

LES APPORTS DE LA DECOUVERTE DES RAYONS X : POLEMIQUES ET CONFLITS THEORIQUES

En 1919, Hadding (1919) est le premier à proposer l'hypothèse que la boléite est cubique et que les anomalies optiques, en accord avec la théorie de Brauns, sont accidentelles. Il considère que les parties biréfringentes sont inhomogènes et composées de l'alternance de feuillets enrichis et appauvris en argent. Son travail eut, en apparence, peu d'échos.

L'interprétation des structures des minéraux du groupe de la boléite connut un véritable renouveau (ou plutôt un chambardement) avec la diffusion des méthodes d'analyse basées sur l'utilisation des rayons X. Ces derniers furent découverts en 1895 grâce à la perséverance et la perspicacité de Röntgen et leurs possiblités dans l'analyse cristalline furent démontrées

durant la décennie 1910-20, grâce aux travaux de Laüe, Ewald, Debye et des Bragg (Lima-De-Faria, 1990). Après plus d'un siècle de spéculations, d'intuitions et d'efforts, les cristallogaphes disposaient de moyens expérimentaux suffisants. Les notions de réseau et de motif furent enfin prouvées et il était possible, de plus, de mesurer la taille des mailles cristallines. De par leur complexité, les méthodes d'analyse cristallogaphiques par rayons X se propagèrent relativement lentement chez les minéralogistes. Il fallut donc attendre 1929, pour que Gossner et Arm entrepennent une étude sur la boléite et ses congénères. Ce savants négligèrent un peu rapidement les travaux anciens et ne firent qu'une analyse radiologique sans tenir compte de façon précautionneuse du caractère hautement hétérogène des cristaux. Pour la boléite, ils analysèrent la partie isotrope et aboutirent à la conclusion que la boléite est "cubique" ou plutôt ils admettent que les anomalies optiques sont l'indice d'une symétrie pseudo-cubique, et que l'isotropie du noyau résulte de macles répétées ; mais l'écart à la symétrie cubique qui s'attache au réseau même de la boléite leur parait inaccessible à l'expérience, à supposer que cet écart existe. En ce qui concerne la pseudoboléite, ils conclurent à sa parfaite identité avec la boléite et pour les groupements en étoile de cumengéite à l'existence d'une relation de macle selon (035).

Les auteurs de ce travail, manifestement approximatif, semblent avoir négligé les travaux pécédents qui avaient mis en relief la valeur d'exemple, d'archétype qu'avaient acquise ces minéraux. La réponse de Friedel (1930) fut étonnemment violente, voire pamphlétaire. En préambule il écrit que : "L'argument principal de Gossner et Arm, celui devant lequel, aux yeux de beaucoup de gens, aucun autre n'existe, c'est l'analyse radiologique". Sans contester l'importance de cette méthode, Friedel démontre sans peine les imprécisions de son emploi par ces auteurs. Ces derniers n'ont en effet étudier que la partie isotrope de la boléite et Friedel d'écrire : "Il va de soi que pour observer ce paramètre (ndlr le paramètre c/a) correct il ne faut pas s'adresser aux parties isotropes ou quasi-isotropes dans lesquelles les trois orientations du cristal quadratique se mêlent intimément, mais aux secteurs biréfringents où l'une de ces orientations est, autant que possible, isolée". De plus Friedel, s'appuyant sur les travaux en voie de plublication de son assistant Hocart, met fortement en doute les conditions expérimentales utilisées par Gossner et Arm :" Il y a une cause d'erreur plus grave dans l'emploi d'intensités ou de temps de pose insuffisants, qui ont laissé passer inaperçues des lignes de tâches (Schichtlinien) intermédiaires, dont l'existence multiplie par 4 le paramètre c:a". Ces auteur n'ont, de plus, pas retrouvé les clivages (h0l) à 14°3' des faces {100}, mettant en celà en doute l'habilité expérimentale de Friedel. En ce qui concerne la formule chimique, ils reprennent la formule de Mallard, bien que leurs deux analyses quantitatives soient plus en accord avec la formule de Friedel. Pour ce qui est de la pseudoboléite, ils ne disposèrent que d'échantillons très petits et leur conclusion est par ce fait douteuse. Quant à l'existence de macle de cummengéite, elle n'est pas rejetée absolument par Friedel mais elle s'accorde mal avec la présence systématique d'un coeur de boléite au sein des

groupements étoilés.

Juste après l'article de Friedel, paraît le travail de son assistant Hocart (1930). Celui-ci consiste en une courte note où sont exposés les résultats obtenus par rayons X ("radiogrammes tournants"). Pour la boléite, Hocart analyse un fragment de la zone biréfringente et conclut à une maille quadratique avec c=62Å et a=15.4Å (cette dernière valeur étant en accord avec celle de Gossner et Arm) soit un rapport c/a ≈ 4 en accord avec le modèle de Friedel. Pour la pseudoboléite, il prélève un fragment homogène sur lequel il a observé les clivages octaédriques et le clivage basal signalés par Friedel. Il obtient c=31.2Å et a=15.4Å d'où c/a ≈ 2 et confirme la détermination par les clivages qui donnait c/a ≈ 2.023. Finalement, pour la cumengéite Hocart trouve c=24.15Å et a=14.9Å (proches de valeurs de Gossner et Arm ; c=24.71Å et a=15.17Å).

Ce dernier travail, à la suite de la réponse virulente de Friedel, semble avoir fait effet et après cette période de vives contreverse, on observe une longue période d'accalmie durant laquelle le point de vue de Friedel parut avoir gain de cause. En 1934, Hocart publia une importante étude sur les anomalies optiques où il reprend la théorie de Mallard et Friedel et expose les hypothèses de Klein et Brauns (Klein, 1893 et Brauns, 1891). Il confirme expérimentalement, à l'aide des méthodes de rayons X, la théorie de Friedel et cite, parmi d'autres, l'exemple de la boléite

A la suite de ce travail les polémiques et interrogations sur les minéraux du groupe de la boléite s'estompent. Il n'en demeure pas moins que régulièrement paraîtront des travaux dont la précision suivent les évolutions techniques et théoriques en cristallographie.

LES TRAVAUX MODERNES

Il faudra attendre pas moins de 26 ans pour que réapparaisse, dans le monde scientifique, la boléite, et ce en tant que minéral exemplaire du polymorphisme et/ou du mimétisme. En 1950, en effet, Ito effectue des travaux sur le polymorphisme, par rayons X. A cette époque les anciennes querelles sont oubliées et la théorie des macles et de l'épitaxie de Friedel est confirmée et acceptée par la communauté scientifique. Ito reprend pourtant l'analyse de la boléite anisotrope et propose un modèle complexe. Ce dernier suppose l'existence de macles d'unités cubiques au sein de la maille cristalline. La symétrie résultante est quadratique I4/mmm et les paramètres ont pour valeur a=15.27Å et c=60.94Å. La macle est formée de quatre mailles cubiques, chacune d'entre elle ayant la symétrie Pm3m et un paramètre égal à 15.27Å proche de celui déterminé par Gossner et Arm. Plus tard, Winchell (1963) soutient une thèse dans laquelle il reprend l'étude sur les minéraux du groupe de la boléite, certaines de ses conclusions ne seront publiées que beaucoup plus tard (Winchell and Rouse, 1974).

En 1968, Keester et Jonhnson effectuèrent une analyse de la pseudoboléite obtenue à partir d'un échantillon de Chancay (Pérou). Celle-ci ne donna pas lieu à un article mais fut publiée dans le fichier ASTM. Les paramètres obtenus par ces auteurs sont c=30.588 et a=15.294Å. Ils

proposent pour formule : $Ag_9Pb_{26}Cu_{24}Cl_{61}(OH)_{48}.3H_2O$. Il faut remarquer ici que cette formule réintroduit le caractère argentifère de ce minéral : caractère oublié depuis les travaux de Cumenge (1893) et ceux de Lacroix (1895).

La contribution notable, publiée après les travaux d'Ito, est celle de Mücke (1969, 1972) qui publia deux courtes et succintes notes sur les caractéristiques cristallographiques de la boléite. Ces deux travaux, aux conclusions contradictoires mais toujours dans la tradition de la valeur structurale exemplaire des minéraux du groupe de la boléite, reprennent pour l'essentiel les hypothèses d'Ito et tentent d'établir des analogies structurales entre la boléite, la pseudoboléite et la percylite sans revenir sur les interrogations précédentes. Dans la première, il adopte le point de vue de Friedel et conclut que la boléite est quadratique avec a =15.27Å et c=61.30Å. Dans la seconde, il lui assigne, sans l'expliquer, une valeur de c égale à 30.65Å et un groupe d'espace $P4_2/mmc$. Ses conclusions sur la pseudoboléite sont tout aussi contradictoires, il donne pour paramètres (Mücke, 1969) a=30.46Å et c=30.81Å, le groupe d'espace passe de P4/mnc (1969) à $P4_2/mnc$ (1972) et la formule chimique de $14PbCl_2.12Cu(OH)_2.7,5H_2O$ à $28PbCl_2.24Cu(OH)_2.2AgCl.15H_2O$. Aucune discussion détaillée n'accompagne ces résultats. Son analyse cristallographique de la cumengéite (Mücke, 1969) est en accord avec les travaux précédents, par contre il propose la formule chimique suivante tirée de cumengéite synthétique : $5.5PbCl_2.5Cu(OH)_2.0,5H_2O$. Notons aussi qu'il analyse la percylite de la mine Santa Ana (Caracolès, SierraGorda, Chili) et trouve qu'elle est de symétrie cubique Pm3m avec une structure apparentée à celle de la boléite et un paramètre cristallin quasi égale à celui de la base carré de la boléite "quadratique". Finalement, il propose le terme de paraboléite, pour tous les termes intermédiaires en concentration d'argent entre la boléite et la pseudoboléite. L'absence de commentaires et les désaccords entre les deux travaux rendirent ses travaux suspects et peu crédibles.

Après les confusions et interrogations apportées par les travaux de Mücke, Rouse (1973) et Winchell (Winchell et Rouse, 1974) effectuèrent des travaux appronfondis, à caractère plus minéralogique et moins cristallographique. Ces travaux font encore à ce jour autorité et sont cités dans les fichiers internationnaux de données qu'utilisent les minéralogistes du monde entier.

Pour la boléite, Rouse (1973) établit que sa symmétrie est cubique, Pm3m avec a= 15.29Å et sa formule est $Pb_{26}Ag_9Cu_{24}Cl_{62}$-$(OH)_{48}$. Il en établit la structure (c'est-à dire la détermination des positions des différents atomes) et conclut sur le fait remarquable que les atomes d'argent se groupent en paquets ("clusters") octaèdriques. La boléite serait le premier exemple naturel du groupe de substance connues sous le nom de "metal cluster compounds". Les clichés de rayons X sur les zones périphériques anisotropes, une fois examinés avec précision montrent que les réflexions connectées aux distances de 61Å ne sont en fait pas périodiques et peuvent être décomposées

en deux séries de périodes 15.3 et 30.7Å compatibles respectivement avec la boléite et la pseudoboléite. Winchell et Rouse proposent donc que ces zones résultent de l'intercroissance de boléite et de pseudoboléite. Bien que cette hypothèse soit étayée par plusieurs autres observations, ces auteurs, faute d'analyse chimique locale, ne rejettent pas le modèle de macle d'Ito.

Leur analyse de la cumengéite (qu'ils orthographient cumengite) donne des résultats compatibles et proches de ceux de Gosner et Arm et Hocart. Ils proposent pour formule : $Pb_{19}Cu_{24}Cl_{42}(OH)_{44}$. Pour la pseudoboléite, ces auteurs confirment rapidement les travaux d'Hocart et n'apportent pas de contributions nouvelles. Leurs analyses de tous les échantillons qu'ils purent obtenir de "percylite" s'avérèrent être compatibles soit avec de la boléite soit avec des mélanges boléite-pseudoboléite. Ils proposent donc de discréditer cette espèce De plus ils n'accréditent pas la paraboléite de Mücke.

Après la détermination de la sructure complète de la boléite par Rouse (1973) suivit celle de la cumengéite par Hawthhorne et Groat (1986). Ces auteurs analysérent un cristal de 2 mm environ ; ils trouvent une maille quadratique avec a=15.065Å et c=24.436Å et un groupe d'espace I4/mmm pour une formule chimique, $Pb_{21}Cu_{20}Cl_{42}(OH)_{40}$. Ils notent une forte variation de coordination des cations : ils déterminent cinq sites différents pour le plomb et deux sites pour le cuivre.

Finallement Giuseppetti et al. (1992) ont effectué récemment la structure de la pseudoboléite. Elle est trétragonale avec a=15.24, c=30.74Å et un groupe d'espace I4/mmm. Ils montrent que la pseudoboléite a une structure cristalline très proche de celle de la boléite décrite par Rouse (1973). A part le réarrangement de sites qui conduisent à un doublement de la maille et au changement de groupe d'espace, la différence essentielle entre ces deux structure résiderait de l'occupation partielle par le plomb des sites occupés par l'argent dans la boléite. Ils obtiennent par affinement de la structure la formule: $Pb_{31}Cu_{24}Cl_{62}(OH)_{48}$.

CONCLUSION : QUESTIONS RESOLUES ET QUESTIONS EN SUSPENS

L'histoire de la détermination de "la boléite et ses congénères" nous amène à quelques remarques sur le mode de fonctionnement de la communauté scientifique interressée à ce sujet. Cette dernière, tout d'abord, n'a pas montré cette cohérence, cette évolution linéaire vers le progrès que nous décrivent la plupart des textes d'histoire de sciences. Il faut bien reconnaitre à sa décharge que ces minéraux sont particulièrement difficiles et représentent un cas extrême ; ils ont été toujours "suffisamment accessibles" pour être analysés de manière "a priori" précise" et "suffisamment difficiles" pour être à la limite des possibilités théoriques et pratiques disponibles.

Leur histoire permet aussi d'entrevoir les variations dans la hiérarchie des interrogations et l'influence des différentes écoles scientifiques. De manière plus précise, elle met en relief plusieurs comportements ou phases dans le processus de leur découverte et caractérisation scientifique.

-Dans la première période qui a suivi leur collecte sur le terrain, il apparait clairement que malgré les moyens expérimentaux suffisants à leur disposition, les savants ont cédé à une précipitation certaine et ont fait des erreurs. Il a fallu ainsi pas moins de trois années pour passer de la boléite au triplet boléite, pseudoboléite et cumengéite, alors que des échantillons caractéristiques avaient été trouvés dès les premières récoltes et que les mesures angulaires et chimiques auraient du permettre de les distinguer. C'est à cette époque aussi qu'apparait la percylite, minéral "concept" et fourre-tout qui, affublé d'une formule théorique tantôt argentifère tantôt non sera introduit plusieurs fois alors que sa caractérisation a toujours été incomplète : il aura fallut plus d'un siècle pour que les travaux de Winchell et Rouse (1974) mettent sérieusement en doute son existence. Curieusement l'intérêt pour ces minéraux va se focaliser sur les anomalies optiques de la boléite et les groupements de cristaux. Les travaux de cette époque vont donner une importance protypique considérable aux minéraux du groupe de la boléite dans les théories de l'isomorphisme, des macles et de l'épitaxie développées par les cristallographes français.

La deuxième période qui voit l'apparition et le développement des analyses utilisant les rayons X voit resurgir l'influence des différentes écoles cristallographiques. L'école française, héritière de la théorie de Mallard restera fidèle au concept d'empilement de différents cristaux (macle) dans sa représentation de la boléite. Il est symptomatique que l'école allemande (Hadding et Gossner et Arm) néglige ou ignore ces modèles, reprend les modèles auxquelles elle est fidèle et explique les anomalies optiques par des défauts non significatifs. Il apparait qu'à la suite de vives polémiques se furent les conclusions de l'école française qui eurent gain de cause. Durant cette période on voit aussi disparaitre peu à peu le recours à l'analyse optique; préalable pourtant nécessaire à l'échantillonnage des groupements cristallins hautement hétérogènes (voir Friedel, 1906).

La troisième période, dont on pourrait dater le début au travail d'Ito (1950) se caractérise par une densité moindre de travaux et un développement considérable des moyens théoriques et expérimentaux. Il n'en demeure pas moins que la situation de ces minéraux évoluent lentement et les différents modèles perdurent. En ce qui concerne par exemple la boléite anisotrope, certaines interprétations comme celle d'Ito dérivent du modèle de Friedel, alors que d'autres (Winchell et Rouse) invoquent la présence de défauts résultant d'un mélange pseudoboléite-boléite. Quoiqu'il en soit l'anisotropie dans la boléite n'est plus un problème majeur et son étude tombe peu à peu en désuétude avec la confirmation du caractère cubique de ce minéral et le rejet du modèle par macles de Friedel. On voit aussi apparaitre un nouveau minéral, la paraboléite qui tombera rapidement en désuétude. Les structures cristallines complètes des minéraux de ce groupe sont proposées.

Nous pouvons remarquer que, en règle général, durant ces trois périodes, l'analyse cristallographique a largement été privilégiée par rapport à l'analyse chimique. En ce qui concerne la boléite et la cumengéite on observe une assez bonne cohérence des analyses chimiques (à la condition de faire

abstraction du caractère hydraté ou non de ces minéraux). Il n'en est pas de même de la pseudo-boléite (voir tableau des formules) dont le caractère argentifère (ou non-argentifère) n'est pas établi. Les travaux les plus récents ont largement recours aux méthode cristallographiques pour la détermination de la formule chimique.

Quoiqu'il en soit, les aternoiements, les erreurs , oublis et/ou incertitudes qui sont apparus lors des travaux sur la boléite et ses minéraux associés ne doivent pas nous faire oublier toute l'importance qu'ils ont eu dans l'avancement des théories de l'isomorphisme, des macles et de l'épitaxie. Ces théories sont à l'heure actuelle largement utilisées en microélectronique et, finalement, il n'est pas absurde de songer à quels points l'informatique, et l'électronique sont redevable à ces minéraux.

Tableau des formules chimiques

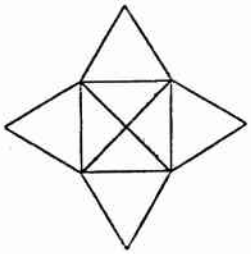
Boléite
$Pb_3Cu_3AgCl_7(OH)_6$ (Mallard et Cumenge 1891)
$PbCl_2CuOH_2O+1/3AgCl$ (Mallard et Cumenge 1891, Lacroix, 1895)
$9PbCl_2$, 8CuO, 3AgCl, $9H_2O$ (Friedel, 1906)
$Pb_{26}Ag_9Cu_{24}Cl_{62}$ $(OH)_{48}$ (Rouse, 1973)

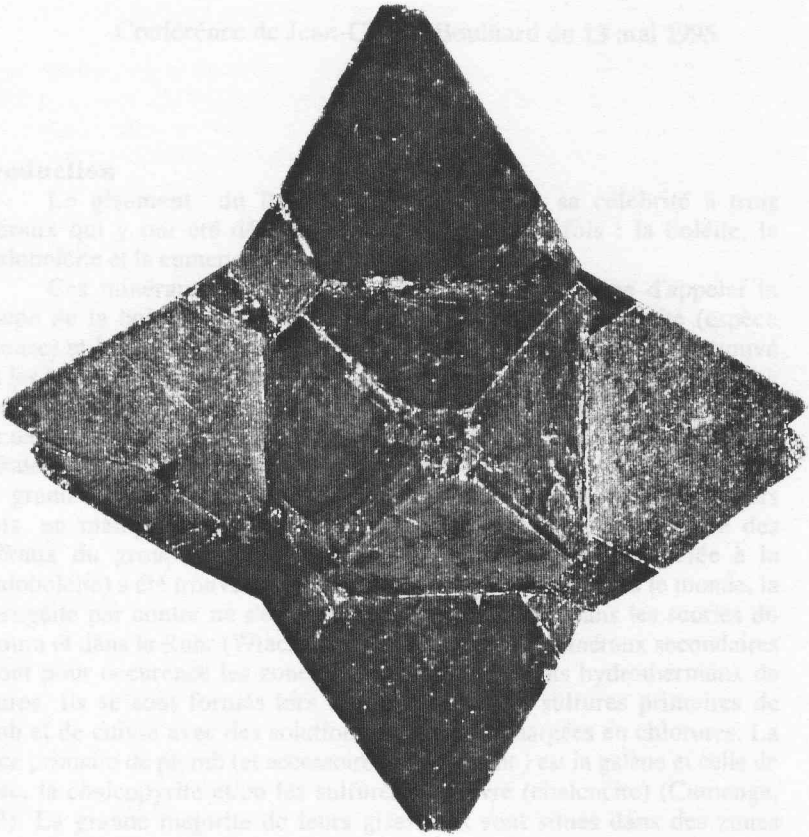
Cumengéite
$PbCl_2CuO$, $2H_2O$ (Cumenge, 1893)
$PbCl_2CuO$, H_2O (Ch. Friedel, 1892, Lacroix, 1895))
$4PbCl_2$, 4CuO, $5H_2O$ (G. Friedel,, 1906)
5.5 PbCl $2.5Cu(OH)_2.0.5H_2O$ (Mücke, 1969)
$Pb_{19}Cu_{24}Cl_{42}(OH)_{44}$ (Winchell et Rouse, 1974)
$Pb_{21}Cu_{20}Cl_{42}(OH)_{40}$ (Hawthorne et Groat, 1986)

Pseudoboléite
6cumengéite + 1boléite (Cumenge, 1893)
$PbCl_2CuOH_2O+nAgCl$, $n<1/3$ (Lacroix, 1895)
$5PbCl_2$, 4CuO, $6H_2O$ (Friedel, 1906)
idem boléite (Gossner et Arm, 1929)
$Pb_{60}Cu_{48}Cl_{120}(OH)_{96}.24H_2O$ (Dana, 1951)
$14PbCl_2.12Cu(OH)_2.7.5H_2O$ (Mücke, 1969)
$Pb_{56}Ag_4Cu_{48}Cl_{116}(OH)_{96}.28H_2O$ (Strunz, 1970)
$28PbCl_2.24Cu(OH)_2.2AgCl.15H_2O$ (Mücke, 1972)
$Ag_9Pb_{26}Cu_{24}Cl_{61}(OH)_{48}.24H_2O$ (Keester et Johnson, 1978)
$Pb_{31}Cu_{24}Cl_{62}(OH)_{48}$ (Giuseppetti et al., 1992)

BRAUNS R. (1891) Die optischen Anomalien der Krystalle, Leipzig
BROOKE H. (1850) On percylite, a mineral not hitherto described, Phil. Mag., **36**, 131
CUMENGE E. (1893) Note sur deux espèces nouvelles : la boleite et la cumengeite, La Hure ed., Paris.
Dana's System of Mineralogy (1951) John Wiley & Sons, New York, **2**, 78
DANA E. S. and FORD W. E. (1976) A Textbook of Mineralogy fourth edition, John Wiley & Sons, New York
FRIEDEL Ch. (1892) Reproduction de la percylite, Bull. Soc. Française de Minéralogie, **15**, 96
---------- (1894) Sur la boléite artificielle, Bull. Soc. Française de Minéralogie, **17**, 6
FRIEDEL G. (1906) Contributions à l'étude de la boléite et de ses congénères, Bull. Soc. Française de Minéralogie, **29**, 14
---------- (1930) Sur la boléite, la pseudoboléite et la cumengéite. Réponse à MM Gossner et Arm, Zeit. Krist., **73**, 147
HAWTHORNE F. C. and GROAT L.A.(1986) The crystal structure and chemical composition of cumengéite, Min. Mag., **50**, 157
GIUSEPPETTI G., MAZZI F. and TADINI C. (1992) The crystal structure of pseudoboléite : Pb31Cu24CL62(OH)48; its relation with the structures of boleite and cumengeite, N. Jb. Miner. Mh, H. 3, 113
GROTH P. (1889) Tab. Uebersicht der Min., 49
HADDING A. (1919) Beitrag zur Kenntnis des Boleits und des Cummengits, Geol. Foren. Forh. Stockholm, **41**, 175
HOCART R. (1930) Sur la détermination des paramètres de la boléite, de la pseudoboléote et de la cumengéite, au moyen de rayons X, Zeit. Krist., **74**, 20
ITO TEI-CHI (1950) X-ray studies on polymorphism, Maruzen, Tokyo, 70
KEESTER and JONHSON Private communication, Mat. Res. Lab., Penn.Lab.University
KLEIN C. (1893) Min. Mittlg., N.Jarhb. f. Min., **1**, 87
KLEIN C. (1893) Min. Mittlg., N.Jarhb. f. Min., **2**, 68
LACROIX A. (1895) Sur quelques minéraux des mines du Boléo, Basse Californie, Mus.histoire nat.Paris Bull.,**1**, 39 .Reprinted in Soc.cient.Antonio Alzate Mem.(1900), **15**, 33
---------- (1898) Sur quelques minéraux des mines du Boléo, Basse Californie, Mus.histoire nat.Paris Bull.,**4**, 43 .Reprinted in Soc.cient.Antonio Alzate Mem., **11**, 29

LIMA-DE-FARIA (1990) Historical atlas of crystallography, IUCr, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
MALLARD E. and CUMENGE E. (1891) Sur une nouvelle espèce minérale, la Boléite Bull. Soc. Française de Minéralogie, **14**, 283
MALLARD E. (1893) Sur la Boléite, la Cumengéite et la Percylite, Bull. Soc. Française de Minéralogie, **16**, 184
MÜCKE A. (1969) Rontgenographische Untersuchung vo Blei-Kupfer Oxidchloriden, Naturwiss., **56**, 34
MÜCKE A. (1972) Die Mineralien der Boleit-Gruppe, Fortschr. Min., **50**, 67
ROUSE R. C. (1973) The crystal structure of boleite - a mineral containing silver atom cluster, J. Solid State Chem., **6**, 86
STRUNZ H. (1970) Mineralogische Tabellen, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 5 Auflage, 166
WALLERANT F.(1898) Théorie des anomalies optiques, de l'isomorphisme et du polymorphisme, Bull. Soc. Française de Minéralogie, **21**, 188
WINCHELL R. E.(1963) X-ray study and synthesis of some copper-lead oxychlorides, PhD thesis. The Ohio State University, Colombus (Unpublished)
WINCHELL R. E. and ROUSE R.C. (1974) The mineralogy of the boleite groupe, Mineral. Rec., **5**, 280





A.MI.S

Association des Amis
de la Collection de Minéraux de la Sorbonne

Tour 25 - Rez-de-Chaussée

4, place Jussieu
75252 PARIS Cedex 05