

La weilite, $\text{CaH}(\text{AsO}_4)$, un nouvel arséniate de calcium isomorphe de la monétite

PAR P. HERPIN,

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Sorbonne.

ET R. PIERROT,

Bureau de Recherches géologiques et minières, Paris.

Résumé. — Découvert en 1959, ce minéral est triclinique : $a = 7,11$; $b = 6,94$; $c = 7,15$ Å ; $\alpha = 94^\circ 19'$; $\beta = 101^\circ 35'$; $\gamma = 87^\circ 22'$; groupe de symétrie $P\bar{1}$, isostructural avec la monétite. Raies intenses du diagramme de poudre (en accord avec le produit artificiel) : 3,43 (10) ; 3,05 (10) ; 2,79 (7). Blanc, porcelané, généralement pseudomorphique de la pharmacolite ; $d = 3,48$. Biaxe négatif, $2V = 81^\circ$; $n'_m = 1,688$; $n'_p = 1,664$, mesurés dans le plan p (001). Les analyses conduisent à la formule $\text{CaH}(\text{AsO}_4)$. Ce minéral est dédié à R. Weil, Directeur de Recherches au C. N. R. S.

INTRODUCTION.

Nous tenons à remercier bien vivement F. Permingeat qui découvrit ce minéral en 1959, sur un échantillon de pharmacolite altérée de Wit-tichen. Il le retrouva ensuite sur plusieurs échantillons et déduisit sa composition chimique en comparant son diagramme de poudre avec celui de $\text{CaH}(\text{AsO}_4)$ artificiel obtenu par H. Guérin. Il remarqua l'identité du diagramme avec celui de déshydratation de la pharmacolite et sa similitude avec celui de la monétite. Il nous confia alors le soin de poursuivre l'étude de ce nouveau minéral.

Les conservateurs des musées étrangers, B. Mason (American Museum of Natural History, New York) et G. Switzer (U. S. National Museum, Washington) voudront bien trouver ici l'expression de notre vive reconnaissance pour les échantillons qu'ils nous ont si aimablement communiqués.

ÉTYMOLOGIE.

Ce nouvel arséniate est appelé weilite, en l'honneur de R. Weil, Directeur de Recherches au C. N. R. S. (Laboratoire de Minéralogie

et de Pétrographie de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg) qui a étudié les minéraux d'Alsace et en particulier ceux des filons de Sainte-Marie-aux-Mines, riches en arséniates divers, et a pu nous fournir de bons spécimens pour cette étude.

La nouvelle espèce minérale « weilite » a été approuvée par le Comité français de Nomenclature (séance du 9 mai 1963) puis par la Commission internationale des Nouveaux Noms et des Noms de Minéraux (vote du 9 juillet 1963) par 14 voix pour et une contre le nouveau nom (à cause de sa ressemblance avec « weilerite »). Le nom de « weilerite » vient d'ailleurs d'être rejeté par cette même commission par son vote du 15 juillet 1963.

ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS.

Ils proviennent des collections suivantes :

a) École Nationale Supérieure des Mines de Paris — échantillon n° 4073 étiqueté : *wapflérite en couches incolores brillantes et en cristaux, avec pharmacolite mammelonnée et rose, colorée par l'arséniate de cobalt, Schneeberg Saxe*. Sur des minéraux métalliques (skuttérodite, ram-melsbergite et safflorite), la weilite se présente

en pseudomorphose de pharmacolite voisinant avec des cristaux non altérés de pharmacolite. On observe, en outre, de l'erythrine, de la hoernesite cobaltifère, du gypse et un peu d'annabergite — échantillon n° 75 étiqueté : *chaux arséniatée sur un granite, Wittichen* — la weilite pseudomorphose, la pharmacolite, elle n'est associée à aucun autre minéral.

b) U. S. National Museum — échantillon n° R 5543, étiqueté : *wapplerite, Schneeberg, Saxe, Germany* — la weilite est en croûtes poudreuses sur un schiste.

c) American Museum of Natural History — échantillon n° 15561 étiqueté *haidingerite, Baden, Germany* — certains cristaux de haidingerite sont recouverts d'une fine pellicule de weilite. Elle se rencontre également dans les clivages de la haidingerite.

d) Institut de Minéralogie et de Pétrographie de la Faculté de Strasbourg. Plusieurs échantillons, récoltés il y a quelques années par R. Weil à Sainte-Marie-aux-Mines (Vosges), présentent de la weilite, généralement en pseudomorphose de pharmacolite et de haidingerite.

e) Échantillons récents. Des échantillons très riches en arséniates divers (actuellement en cours d'étude), récoltés, en novembre 1962 par J. Mantiene, R. Pierrot et P. Sainfeld au niveau — 40 m du filon de Gabes Gottes à Sainte-Marie-aux-Mines, se sont révélés assez pauvres en weilite. Elle a cependant été observée en remplissage de fissures dans l'arsenic natif.

CONDITIONS DE GISEMENT.

La weilite est typiquement un minéral secondaire : elle se rencontre dans les zones d'oxydation des gîtes riches en arsenic et elle est associée à de nombreux autres arséniates. La weilite est généralement un produit d'altération de la pharmacolite et de la haidingerite. Cette transformation s'effectue dans des conditions particulières. L'étude actuellement poursuivie sur les arséniates de calcium et de magnésium devrait nous permettre de préciser ces conditions.

Propriétés cristallographiques.

L'orthoarséniat bicalcique anhydre de synthèse est triclinique. Les paramètres de sa maille cristalline, mesurés sur des diagrammes de cristaux tournants et de Weissenberg, sont proches de ceux de la monétite (cf. tableau I).

TABLEAU I.

Groupe ...	CaH(AsO ₄) DE SYNTHÈSE	MONÉTITE Mac Lennan et Beevers 1955
	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a.....	7,11 ± 0,05 Å	6,90
b.....	6,94 ± 0,03 Å	6,65
c.....	7,15 ± 0,05 Å	7,00
α	94° (19') ± 1°	96° 21'
β	101° (35') ± 1°	103° 54'
γ	87° (22') ± 1°	88° 44'
Z.....	4	4

le volume de la maille 346,7 Å³ correspond à une densité calculée $d_x = 3,45$ ($d_{mes} = 3,48$) pour 4 unités asymétriques HCa(AsO₄). Ces résultats sont compatibles avec le groupe de symétrie P $\bar{1}$. Nous avons calculé les distances interréticulaires d_{hkl} , ce qui a permis d'indicer les principales raies d'un diagramme de poudre effectué par la méthode de Seeman Bohlin par transmission. Les diagrammes ont été effectués d'une part sur la weilite (Debye-Scherrer), d'autre part sur l'orthoarséniat bicalcique anhydre HCa(AsO₄) (Seeman Bohlin), obtenu par la méthode de H. Guerin. Ils sont identiques et les mesures obtenues figurent dans le tableau 2.

Propriétés physiques.

La weilite est blanche, à aspect porcelané, à éclat gras, légèrement nacré. Elle se présente généralement en croûtes poudreuses ou en pseudomorphoses de cristaux de pharmacolite ou

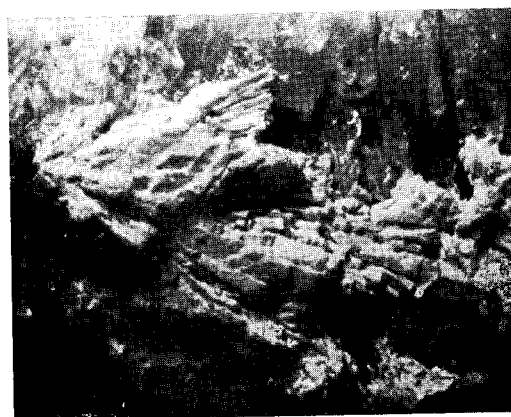
FIG. 1. — Weilite ($\times 10$). Sainte-Marie-aux-Mines, Vosges.

TABLEAU II.

Diagramme de poudre.

- 1) Weillite de Sainte-Marie-aux-Mines, Debye Scherrer, CuK α , filtre Ni, chambre de 240 mm de circonférence.
 2) Orthoarséniate bicalcique anhydre HCa(AsO $_4$), Seeman Bohlin par transmission, CuK α , chambre de 180 mm de circonférence d en Å; intensité diagramme 1: FFF = très très forte; FF = très forte; F = forte; mF = moyenne forte; mf = moyenne faible; f = faible; ff = très faible; fff = très très faible. Intensité diagramme 2: relation I/I $_0$ = 10.

¹ $d' hkl$ mesuré	INTENSITÉ	² $d hkl$ mesuré	INTENSITÉ	hkl	$d hkl$ calculé
—	—	6,96	1	010 100	6,92-6,96
—	—	5,53	1	10 $\bar{1}$	5,50
—	—	4,84	1	$\bar{1}$ 10	4,83
4,59	ff	4,55	6	101	4,53
4,09	ff	4,12	4	$\bar{1}$ 11	4,14
3,80	ff	3,82	4	1 $\bar{1}$ 1	3,82
3,60	f	3,57	4	002	3,55
3,42	F	3,48	5	200	3,48
3,43	FFF	3,43	10	020 10 $\bar{2}$ $\bar{2}$ 01	3,45; 3,42; 3,40
3,21	f	3,22	5	0 $\bar{2}$ 1 11 $\bar{2}$ 0 $\bar{1}$ 2	3,19; 3,18; 3,22
3,07	FFF	3,05	10	120 210 012 021	3,06; 3,07; 3,05; 3,03
—	—	2,97	2	$\bar{1}$ 12 $\bar{2}$ 11	2,97; 2,97
—	—	2,93	2	201	2,90
—	—	2,87	2	102	2,87
—	—	2,82	3	$\bar{1}$ 21	2,82
2,80	F	2,79	7	1 $\bar{2}$ 1	2,78
2,64	ff	2,65	2	211	2,65
2,58	mF	2,60	5	112	2,60
—	—	2,57	3	0 $\bar{2}$ 2	2,56
—	—	2,50	2	22 $\bar{1}$ 220	2,51; 2,50
—	—	2,36	2	022	2,37
—	—	2,34	2	031	2,34
—	—	2,31	2	$\bar{1}$ 22 030 1 $\bar{2}$ 2 003	2,32; 2,30; 2,28; 2,32
2,28	mf	2,29	6	1 $\bar{1}$ 2 11 $\bar{3}$	2,28; 2,29
2,12	fff	—	—	—	—
2,082	fff	—	—	—	—
1,887	fff	—	—	—	—
1,758	fff	—	—	—	—

de haidingerite (fig. 1). Les mesures de densité ont été effectuées par immersion dans des liqueurs de densité connue sur le minéral naturel et sur le composé synthétique, ainsi que par pesées avec une balance au 1/100 mg avec immersion dans CCl $_4$ sur le composé synthétique; le chiffre donné est la moyenne des diverses mesures obtenues.

$$d_{mes} = 3,48 \pm 0,01 \quad d_x = 3,45 \pm 0,05$$

Propriétés optiques.

Au microscope, le minéral naturel apparaît en grains biréfringents mais beaucoup trop fins pour se prêter à des mesures optiques. Par contre le composé synthétique (méthode Guérin) se présente en cristaux aplatis sur p (001) avec tronçatures en biseau sur deux angles symétriques: l'importance de ces tronçatures est très variable, jusqu'à changer la direction

d'allongement (fig. 2), il est biaxe négatif avec $2V = 82^\circ \pm 1^\circ$; des mesures à la platine de Federoff ont donné :

Angle de n_p avec le plan p (001) = $20^\circ \pm 2^\circ$
 Angle de n_m avec le plan p (001) = $27^\circ \pm 2^\circ$
 Angle de n_g avec la normale à p (001) = $34^\circ \pm 2^\circ$

Les figures de lumière convergente sur le plan p (001) montrent un axe optique en bordure du champ. Les valeurs des indices de réfraction dans le plan p (001) (fig. 2) sont :

$$\begin{aligned} n'_m &= 1,688 \pm 0,002 \\ n'_p &= 1,664 \pm 0,002. \end{aligned}$$

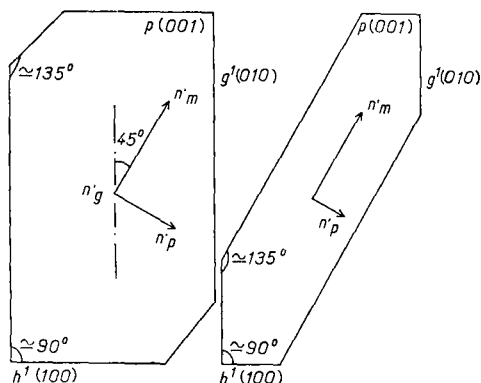


Fig. 2. — Orientation optique de $\text{CaH}(\text{AsO}_4)$ artificiel.

Propriétés chimiques.

Les analyses (cf. tabl. 3) ont été effectuées sur des échantillons provenant de Sainte-Marie-aux-Mines et de Schneeberg, et sur le composé synthétique par la méthode suivante :

Attaque chlorhydrique, dosage de l'insoluble. Précipitation et gravimétrie de As_2S_5 . Dissolution de As_2S_5 et gravimétrie de $\text{Ag}_2\text{TlAsO}_4$ (méthode de contrôle). Dosages complexométriques de CaO (calcéine et noir-bleu au chrome). Dosage de l'eau par la microméthode de Penfield.

Les échantillons choisis pour les analyses étaient riches en weilite étroitement associée à la pharmacolite et uniquement à ce minéral ; les tris effectués sous loupe binoculaire, n'ont pas permis d'éliminer complètement la pharmacolite. Il a été tenté de compléter la séparation par liqueur dense et centrifugation ; le produit obtenu, bien que donnant aux rayons X un

diagramme de weilite sans aucune raie de pharmacolite, contenait encore un peu de pharmacolite résiduelle, visible au microscope, sans qu'il soit possible d'en évaluer la proportion. Cependant on a observé, que plus la séparation était poussée, plus la teneur en eau diminuait. Les analyses 1 et 3 correspondent aux meilleures séparations obtenues.

L'excès en H_2O de ces analyses par rapport à la composition théorique (colonne 8) correspond à la présence d'environ 10 % de pharmacolite dans le matériel analysé. Nous avons vérifié à partir de pharmacolite et de weilite synthétique que 10 % de pharmacolite ne modifie pas le diagramme obtenu pour la weilite pure, la présence de 10 % de pharmacolite dans les échantillons analysés est donc admissible. La composition de la weilite recalculée après déduction de 10 % de pharmacolite (colonnes 3 et 4) est assez voisine de la composition théorique $\text{CaH}(\text{AsO}_4)$ (colonne 6).

Synthèses et transformations.

L'orthoarséniat bicalcique anhydre $\text{CaH}(\text{AsO}_4)$ a été obtenu synthétiquement par H. Guerin (1941). Nous avons obtenu ce composé par la même méthode et par d'autres méthodes analogues en milieu aqueux.

La déshydratation de la pharmacolite et de la haidingerite provoquée de diverses façons conduit souvent à la weilite. En particulier l'analyse thermique de la pharmacolite montre sa transformation irréversible en weilite vers 190° , celle-ci se transformant ensuite vers 250° en pyroarséniat de calcium.

La haidingerite et la pharmacolite, maintenues pendant trois mois en étuve à 120° , se transforment en weilite. Par contre ces deux minéraux, placés en atmosphère exempte d'humidité (en présence de P_2O_5 ou avec SO_4H_2) pendant trois mois, ne se sont pas transformés en weilite. On constate également que des échantillons de pharmacolite conservés dans des musées depuis plus d'un siècle sont restés parfaitement « frais » et transparents, et ne montrent aucune trace de transformation en weilite.

CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS TYPES.

Les échantillons étudiés sont conservés dans les collections de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

TABLEAU III.

	1	2	3	4	5	6
As ₂ O ₅	62,2	60,8	64,1	61,7	64,35	63,89
CaO.....	29,8	32,4	30,7	33,1	30,90	31,11
H ₂ O.....	6,7	6,8	5,2	5,2	4,90	5,00
Résidu siliceux.....	1,0	—	—	—	—	—
Totaux.....	99,7	100,0	100,0	100,0	100,15	100,00
CaO/As ₂ O ₅	1,97	2,18	1,97	2,2	1,97	2,00
H ₂ O/As ₂ O ₅	1,38	1,43	1,04	1,0	0,97	1,000

1. — Weilité de Sainte-Marie-aux-Mines ; analyse sur 50 mg.
2. — Weilité de Schneeberg Saxe ; analyse sur 70 mg.
3. — Analyse 1 recalculée à 100 après déduction de 1 % d'insoluble et de 10 % de pharmacolite CaH(AsO₄)₂H₂O.
4. — Analyse 2 recalculée à 100 après déduction de 10 % de pharmacolite.
5. — Composé synthétique CaH(AsO₄) ; analyse sur 200 mg.
6. — Composé théorique pour CaH(AsO₄).

BIBLIOGRAPHIE

- FISCHER (1960). — *Chem. d. Erde*, Dtsch., n° 3, 162. WEIL, R. (1937). — *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 4.
- GUÉRIN, H. (1941). — *Ann. Chim.*, Fr., 16, 101. WEIL, R. et JARAVOY, M. (1950). — *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 6.
- MAC LENNAN, G. et BEEVERS, C. A. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 579.