

LA PUSHCHAROVSKITE, Cu (AsO₃, OH). H₂O,
UN NOUVEAU MINÉRAL DE LA MINE DE
CAP GARONNE, VAR (FRANCE),

PAR

Halil SARP* & Jan SANZ-GYSLER*

(Ms reçue le 24.10.1997, accepté le 10.11.1997)

ABSTRACT

The Pushcharovskite, Cu (AsO₃, OH). H₂O, a new mineral from Cap Garonne (Var, France).

-Pushcharovskite, ideally Cu (AsO₃. OH) H₂O occurs on a specimen found at Cap Garonne, Var, France. It is associated with tennantite, covellite, geminite, lindackerite, yvonite, mahnertite in a quartz gangue. The crystals, very light green to colourless in colour, form tufts, acicular and radiated-fibrous aggregates (1 mm in diameter). They are elongated parallel to [100] and very thin (0.5 mm in length and 0.04 mm in width) on (010). The observed form is {010}. Cleavage {010} is perfect and {001} good. Crystals are transparent, with vitreous lustre and colorless streak; fragile with fibrous fracture. They are non fluorescent. A chemical analysis carried out by means of electron probe gave: CuO 35.70; As₂ O₅ 52.31 and H₂O 12.0 (by loss on heating). The mineral is triclinic, with $a = 6.435$ (2), $b = 11.257$ (4), $c = 18.662$ (9) Å; $\alpha = 79.40$ (6)°, $\beta = 86.48$ (7)°, $\gamma = 83.59$ (4)°; space group P1 or P1; $V = 1319.3$ (7) Å³ and $Z = 12$. The density is 3.35 (2) (measured), and 3.34 (1) g/cm³ calculated. The strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern are [d Å, (hkl), I, v.s.]: 18.3, (001), 25; 11.00, (010), 100; 3.171, (201), 30; 2.952, (211) (131) (°11), 50; 2.920, (221), 60; 2.816, (016), 50; 2.492, (026), 25. Pushcharovskite is optically biaxial positive with 2 V meas. = 70 (3)°, 2 V calc. = 73 (1)°; refractive indices at 590 nm are: $\alpha = 1.602$ (2), $\beta = 1.642$ (2), $\gamma = 1.725$ (5). Optical orientation: on (010), $\gamma \wedge a = 18.4$ °; dispersion $r > v$ medium. The new mineral pushcharovskite is named in honour of Professor Dmitry Pushcharovsky, professor of crystallography in the department of Geology of Moscow State University. It is approved before publication by the CNMMN of the I.M.A. The holotype is preserved in the department of mineralogy of Natural History Museum of Geneva, Switzerland.

Key-words: Pushcharovskite, arsenate, new mineral, France (Cap Garonne).

INTRODUCTION

L'échantillon contenant la pushcharovskite a été récolté par MM. Camerola, A. Guarino et M.A. Iltis dans le fameux endroit de la mine de Cap Garonne (Var, France) que nous avons baptisé "fond de la mine".

Cette mine de cuivre et de plomb, dont la minéralogie a été étudiée par GUILLEMIN (1956) et par MARI & ROSTAN (1986), se trouve dans les grès et conglomérats d'âge triasique. Le nouveau minéral est associé à la tennantite, la covellite, la geminite (SARP &

*Département de Minéralogie, Muséum d'histoire naturelle, CP 6434, CH-1211 Genève 6.

PERROUD, 1990), la lindackerite (SARP & DOMINIK, 1995), la mahnertite (SARP, 1996) et à l'yvonite sur une gangue de quartz.

Nous avons également découvert sa deuxième occurrence dans la mine d'or de Salsigne (près de Carcassonne, département de l'Aude, France) où elle est associée à la geminite, la lindackerite, l'arsenopyrite, le bismuth natif, la chalcopyrite et l'yvonite (SARP & CERNY, 1998).

Nous avons nommé ce nouveau minéral pushcharovskite en l'honneur du professeur Dmitry Pushcharovsky, professeur de cristallographie au département de Géologie de Moscow State University. Ce nouveau minéral ainsi que son nom ont été approuvés, avant la publication, par la commission internationale des nouveaux minéraux et des noms de minéraux de l'association internationale de minéralogie (I.M.A.).

L'holotype est déposé au département de minéralogie du Muséum d'histoire naturelle de Genève.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES

La pushcharovskite se présente sous forme de touffes, d'agrégats aciculaires fibro-radiés de 1 mm de diamètre formés par des cristaux très allongés et très minces (0,5 mm de longueur et 0,04 mm de largeur) (Figs 1 et 2). Les cristaux sont transparents, de couleur vert très clair à incolore avec un éclat vitreux et une poussière incolore. Ils ne sont pas fluorescents aux UV; ils ont une cassure fibreuse et une ténacité fragile; la dureté n'a pas pu être déterminée à cause de la minceur des cristaux. Le clivage (010) est parfait et (001) bon. Les cristaux sont tabulaires sur (010) et très allongés suivant [100]. La forme observée est (010). Les cristaux sont maclés polysynthétiquement sur (010) et ceux non maclés sont très rares. Le minéral est soluble dans HCl dilué. La pushcharovskite est optiquement biaxe (+) avec $2V$ mes. = 70 (3)°, $2V$ calc. = 73 (1)° et $\alpha = 1,602$ (2), $\beta = 1,642$ (2), $\gamma = 1,725$ (5) à 590 nm. La dispersion est moyenne, avec $r > v$. L'orientation optique sur (010) est $\gamma \wedge a = 18,4^\circ$. Il a été impossible de mesurer les angles $c \wedge \beta$ et $b \wedge \alpha$ à cause de la minceur des cristaux. Le minéral n'est pas pléochroïque. La densité mesurée avec les liqueurs denses est 3,35 (2) g/cm³. La densité calculée est 3,34 (1) g/cm³. Le calcul de la relation de Gladstone-Dale, en utilisant les constantes de MANDARINO (1981), donne une bonne compatibilité avec

$$1 - \frac{K_D}{K_C} = 0,054$$

COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique a été déterminée à l'aide d'une microsonde Cameca automatisée. Les investigations qualitatives ont révélé la présence de Cu et As. L'analyse quantitative a été effectuée en utilisant comme standards la trippkeite, Cu et As métal. Les conditions expérimentales pour les mesures quantitatives ont été 15 kv pour le voltage d'excitation, 10,7 nanoampères pour le courant de sonde. La teneur en eau a été effectuée

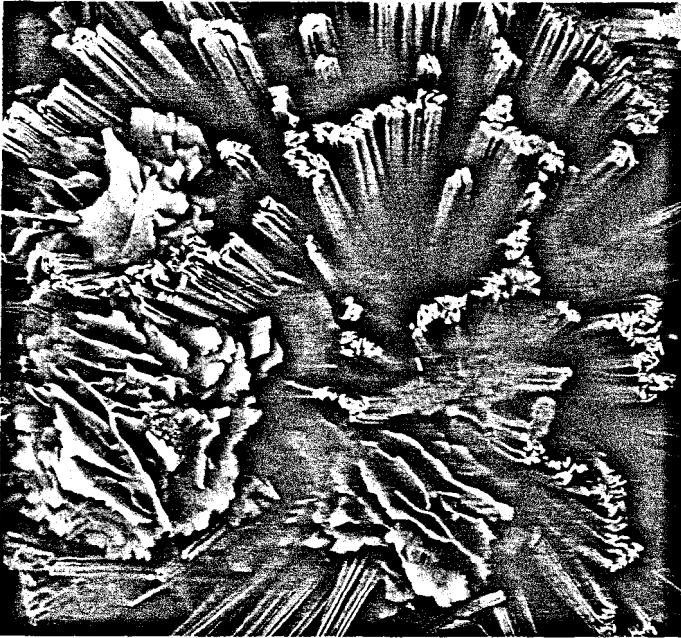
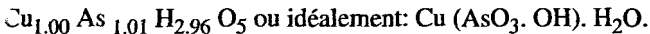


FIG. 1.

Une touffe de cristaux aciculaires de pushcharovskite. Le minéral tabulaire à contour irrégulier est la mahnertite. (Photographie prise par le Dr J. Wüest avec le microscope électronique à balayage du Muséum d'histoire naturelle de Genève).

par perte au poids. La série des 7 analyses et leur moyenne sont données dans le tableau 1. La formule empirique a été calculée sur la base de 5 atomes d'oxygène comme dans le cas de la geminite:



DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Le diagramme de poudre a été effectué avec les caméras de Gandolfi (114,6 mm de diamètre, radiation $\text{CuK}\alpha$) et de Guinier-Hägg. L'étude du monocristal (extrêmement rare) a été réalisée avec une caméra de précession. Nous avons obtenu une maille triclinique dont les dimensions ont été affinées par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre: $a = 6,435$ (2), $b = 11,257$ (4), $c = 18,662$ (9) Å, $\alpha = 79,40$ (6)°, $\beta = 86,48$ (7)°, $\gamma = 83,59$ (4)° et le volume de la maille $V = 1319,3$ (7) Å³. Le groupe d'espace est P1 ou $\bar{1}$. Avec $Z = 12$ et l'analyse chimique, la densité calculée $d_{\text{calc}} = 3,34$ (1) g/cm³. Le rapport $a : b : c$ calculé à partir de la dimension de la maille élémentaire est 0,5716: 1: 1,6578. Les d_{obs} , d_{calc} et les intensités visuelles sont données dans le tableau 2.



FIG. 2

Détail des cristaux de pushcharovskite. Ils sont allongés suivant $[100]$ et tabulaires sur (010) . (Photographie prise par le Dr J. Wüest avec le microscope électronique à balayage du Muséum d'histoire naturelle de Genève).

PARAGENESE ET CONCLUSION

Nous avons souligné dans l'introduction que ce nouveau minéral est associé à la geminite (SARP & PERROUD, 1990) et à l'yvonite (SARP & CERNY, 1998) dont les formules chimiques sont $\text{Cu}(\text{AsO}_3 \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{AsO}_3 \cdot \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ respectivement.

La pushcharovskite possède une formule chimique identique à celle de la geminite et apparentée à celle de l'yvonite.

Récemment, nous avons mis en évidence la deuxième occurrence de pushcharovskite dans la mine de Salsigne (Aude, France) où elle est aussi associée à la geminite et à l'yvonite. Pour la geminite, cette mine est également la deuxième occurrence. La geminite est isotypique avec la koritnigite $\text{Zn}(\text{AsO}_3 \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ dont la structure a été résolue par KELLER *et al.* (1980). Nous avons étudié la structure de cette deuxième occurrence avec le groupe d'espace standard $P\bar{1}$ (PRENCIPE *et al.*, 1996). La structure est constituée par des couches complexes parallèles à (001) , formées par des octaèdres CuO_6 et des tétraèdres AsO_4 dont certains oxygènes appartiennent aux molécules H_2O et aux groupes (OH) (Fig. 3).

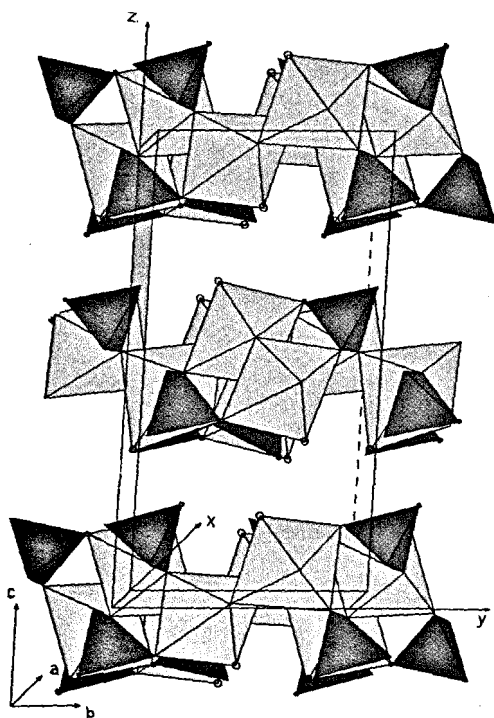


FIG. 3.

Vue générale de la structure atomique de la geminite de Salsigne. Les couches complexes parallèles à (001) sont formées par des octaèdres CuO_6 et des tétraèdres AsO_4 . Les cercles blancs et noirs sont des atomes d'oxygène qui appartiennent respectivement aux molécules de H_2O et aux groupes (OH). D'après PRENCIPE *et al.* (1996).

Auparavant, la structure de la geminite de Cap Garonne avait été étudiée par COOPER & HAWTHORNE (1995) avec un groupe d'espace non standard $\bar{C}1$ (Fig. 4). Ce dernier peut être transformé en groupe d'espace standard $\bar{P}1$ donnant un volume de maille égal à la moitié du volume de la maille non standard $\bar{C}1$.

Dans la structure de l'yvonite (SARP & CERNY, 1998), les mêmes types de couches existent mais ici elles sont parallèles au plan (100) (Fig. 5). Donc, par conséquent, les deux structures sont en relation.

La pushcharovskite possède la même formule chimique et le même système cristallin que la geminite mais les paramètres de sa maille sont différents. Néanmoins il existe des relations entre les paramètres de ces trois minéraux qui sont résumées dans le tableau 3: $a_{\text{push.}} \simeq c_{\text{yvon.}}$, $b_{\text{push.}} \simeq b_{\text{yvon.}}$, et $a_{\text{push.}} \simeq a_{\text{gem.}}$. Il est donc probable que la pushcharovskite soit un polymorphe de la geminite et que sa structure soit en relation avec celle

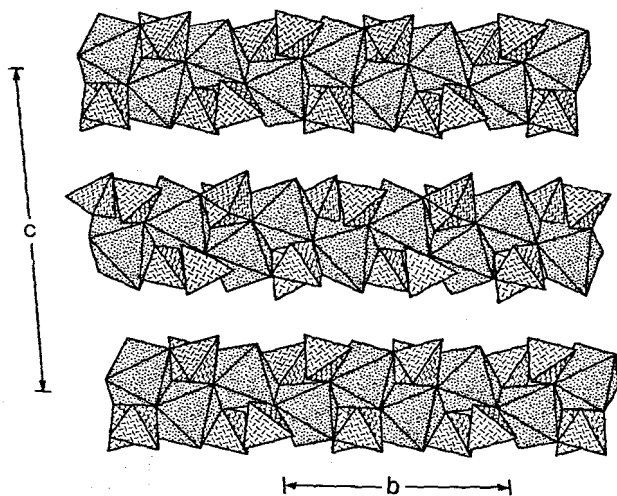


FIG. 4.

Les couches hétéropolyédrales de la geminite de Cap Garonne observées suivant la direction a . Les octaèdres Cu O_6 sont en pointillé et les tétraèdres AsO_4 en quadrillé. D'après COOPER & HAWTHORNE (1995).

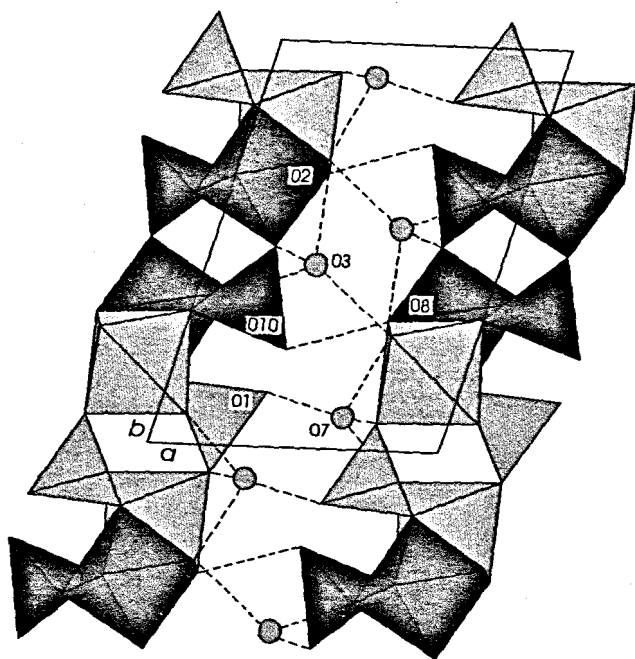


FIG. 5.

La structure atomique de l'yvonite observée suivant l'axe c . Les couches formées par des octaèdres Cu O_6 (gris foncé) et des tétraèdres AsO_4 sont parallèles au plan (100). D'après SARP & CERNY (1998), sous presse.

TABLEAU 1.
Analyses chimiques de la pushcharovskite

	Moyenne % poids	Série % poids	Dévi- Standard	Formule idéalisée
Cu O	35,70	35,27 - 36,08	0,3	35,92
As ₂ O ₅	52,31	51,20 - 53,64	0,9	51,88
H ₂ O	12,0			12,20
Tota:	100,01			100,00

de la geminite et de l'yvonite. Ce point doit encore être vérifié par la détermination de la structure que nous avons entreprise avec le monocristal ayant servi à l'étude de la maille élémentaire. Malheureusement, ce cristal a été accidentellement perdu pendant la collecte des intensités.

RÉSUMÉ

La pushcharovskite, idéalement Cu (AsO₃, OH). H₂O, est un nouveau minéral de la mine de Cap Garonne, Var, France. Ce minéral, de couleur vert très clair à incolore, forme des touffes ou des agrégats aciculaires fibroradiés. Les cristaux sont transparents et ont un éclat vitreux. Ils sont tabulaires sur (010) et très allongés suivant [100].

Le minéral est triclinique et ses paramètres de maille élémentaire sont: $a = 6,435(2)$, $b = 11,257(4)$, $c = 18,662(9)$ Å; $\alpha = 79,40(6)^\circ$, $\beta = 86,48(7)^\circ$, $\gamma = 83,59(4)^\circ$; groupe d'espace P1 ou P1; $V = 1319,3(7)$ Å³ avec $Z = 12$, $d_{\text{calc.}} = 3,34$ g/cm³. Le nom du nouveau minéral honore le professeur Dmitry Pushcharovsky, professeur de cristallographie au département de géologie de Moscow State University. Ce nouveau minéral ainsi que son nom ont été approuvés, avant la publication, par la commission internationale des nouveaux minéraux et des noms de minéraux de l'association internationale de minéralogie (I.M.A.).

Mots-clés: Pushcharovskite, arséniate, nouveau minéral, France (Cap Garonne).

TABLEAU 2.

Diagramme de poudre de la pushcharovskite

hkl	d_c	d_{obs}	l_{vis}	hkl	d_c	d_{obs}	l_{vis}
001	18.331	18.3	25	221	2.919	2.920	60
010	11.007	11.00	100	220	2.895	2.898	5
011	10.282	10.30	10	026	2.900		
011	8.771	8.78	5		016	2.817	2.816
012	7.757	7.76	15	042	2.776	2.776	5
101	6.114	6.113	10	040	2.752	2.752	<5
003	6.110			043	2.696	2.698	<5
110	5.789	5.792	15	041	2.653	2.651	20
020	5.504	5.500	<5	220	2.648		
110	5.296	5.300	<5		221	2.602	2.600
111	5.020	5.010	<5	231	2.573	2.574	10
004	4.583	4.585	10	204	2.571		
103	4.511	4.518	10	044	2.571	2.545	10
014	4.527			230	2.542		
103	4.327	4.330	5	026	2.489	2.492	25
120	3.974	3.965	15	141	2.464	2.465	<5
121	3.969			231	2.465		
024	3.879	3.878	20	140	2.433	2.433	<5
023	3.769	3.770	<5	141	2.374	2.376	<5
005	3.666	3.668	5	018	2.328	2.327	5
030	3.669			008	2.291	2.292	10
031	3.480	3.483	<5	231	2.256	2.254	<5
131	3.390	3.389	15	206	2.256		
130	3.333	3.333	10	150	2.150	2.152	<5
132	3.335			300	2.130	2.131	<5
015	3.306	3.304	5	311	2.100	2.101	<5
024	3.248	3.251	5	009	2.037	2.036	5
200	3.195	3.200	<5	241	1.998	1.998	<5
201	3.170	3.171	30	241	1.954	1.952	5
210	3.156	3.152	10	251	1.862	1.864	<5
034	3.152			062	1.864		
131	3.073	3.080	<5	160	1.813	1.815	5
202	3.057	3.057	15	250	1.732	1.730	<5
006	3.055			260	1.666	1.664	10
210	2.988	2.990	<5	400	1.598	1.598	15
211	2.953	2.952	50	072	1.598		
131	2.948			401	1.597	401	1.586
211	2.945	421	1.585	402	1.585		

TABLEAU 3

Tableau comparatif des paramètres de la pushcharovskite, de la geminite et de l'yvonite

Pushcharovskite	Geminite de Salsigne Prencipe M., Pushcharovsky D.Y., Sarp H., Ferraris G., (1996)	Geminite de Cap Garonne Sarp et Perroud (1990)	Geminite de C. Garonne Cooper et Hawthorne (1995)	Yvonite Sarp et Cerny (1998)
$\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
a 6,435 (2)	6,433 (1)	6,395 (3)	9,841 (2)	7,632 (3)
b 11,257 (4)	8,093 (2)	8,110 (3)	10,818 (2)	11,168 (3)
c 18,662 (9) Å	15,764 (3) Å	15,732 (9) Å	15,733 (3) Å	6,020 (3) Å
α 79,40 (6)°	86,65 (3)°	92,01 (5)*	95,71 (2)°	89,32 (3)°
β 86,48 (7)°	84,35 (3)°	93,87 (5)*	90,94 (2)°	86,55 (5)°
γ 83,59 (4)°	84,47 (3)°	95,02 (4)*	103,11 (2)°	74,43 (3)°
V 1319,3 (7) Å ³	811,9 (3) Å ³	810,3 (5) Å ³	1621,9 (6) Å ³	493,4 (3) Å ³
Z 12 ₋	8	8	16	4 ₋
P1 or P1	P1	P1	C1	P1

* = angles maille type II

Transformé à P1
a = 6,434 (1); b = 8,096 (2);
c = 15,733 (3); α = 86,77 (2)°;
 β = 84,48 (2)°; γ = 84,44 (2)°
V = 810,9 Å³; Z = 8

BIBLIOGRAPHIE

- COOPER, M.A. & F.C. HAWTHORNE. 1995. The crystal structure of geminite, $\text{Cu}(\text{AsO}_3 \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ a heteropolyhedral sheet structure. *Can. Min.*, 33, 1111-1118.
- GUILLEMIN, C. 1956. Contributions à la minéralogie des arséniates, phosphates et vanadate de cuivre. *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* 79, 7-153.
- KELLER, P., H. HESS & H. RIFFEL. 1980. Die Kristallstruktur von Koritnigite, $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}/\text{HO} \cdot \text{AsO}_3]$. *N. Jb. Miner. Abh.* 138, 3, 316-332.
- MANDARINO, J.A. 1981. The Gladstone-Dale relationship: part IV. The compatibility concept and its applications. *Can. Min.*, 19, 441-450.
- MARI, G. & P. ROSTAN. 1986. La mine de Cap Garonne (Var), Gîtologie et Minéralogie, IMG, 87 pp.
- PRENCIPE, M., D.Y. PUSHCHAROVSKY, H. SARP & G. FERRARIS. 1996. The crystal structure of geminite of Salsigne. *Moscow Univ. Geol. Bull.* N° 4, 66-74.
- SARP, H. & P. FERROUD. 1990. La geminite, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un nouveau minéral de la mine de Cap Garonne, Var, France. *Schw. Miner. Petrog.*, 70, 309-314.
- SARP, H. & B. DOMINIK. 1995. Redéfinition de la Lindackerite: sa formule chimique, ses données cristallographiques et optiques. *Archs Sci. Genève*, 48, Fasc. 3, 239-250.
- SARP, H. 1996. La Mahnerite, $(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, un nouveau minéral de la mine de Cap Garonne, Var, France. *Archs Sci. Genève*, 49, Fasc. 2, 119-124.
- SARP, H. & R. CERNY. 1998. Yvonite, $\text{Cu}[\text{H}_2\text{O}/\text{HO} \cdot \text{AsO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral: its description and crystal structure. Sous presse: *American Mineralogist*.