

La duranusite, As_4S , un nouveau minéral

par ZDENEK JOHAN, CLAUDE LAFORËT, PAUL PICOT,

B. R. G. M., Service géologique national, Orléans (1).

et JEAN FERAUD,

Département de géologie appliquée, Université Paris VI (2).

Résumé. — La duranusite est orthorhombique, pseudo-hexagonale (méthode Ito) : $a_0 = 3,576 \text{ \AA}$; $b_0 = 6,759 \text{ \AA}$; $c_0 = 10,074 \text{ \AA}$; $V = 243,5 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $d_x = 4,50$. Les raies les plus intenses du diagramme de poudre sont : 5,62 (9) ; 5,037 (9) ; 2,919 (10) ; 2,682 (8) ; 1,969 (9) ; 1,788 (9) \AA . Analyses chimiques (microsonde électronique) : As 90,0 (90,8) ; S 10,3 (10,3) ; totaux 100,3 (101,1). Formule correspondante As_4S . En section polie blanc-gris ; pouvoir réflecteur (en %) : 36,8-34,4 (440) ; 32,5-31,3 (500) ; 31,4-30,0 (560) ; 30,3-28,7 (620) ; 29,0-27,2 (700 nm). Pléochroïsme faible, anisotropie assez forte, rares réflexions internes rouges. Microdureté Vickers (25 g) : 58 kg/mm². Trouvée en association avec réalgar et arsenic natif à Duranus (Alpes-Maritimes), France. Nommée d'après le gisement type.

Duranusite, As_4S , a new mineral.

Abstract. — Duranusite is orthorhombic, pseudo-hexagonal (Ito's method) with : $a_0 = 3.576 \text{ \AA}$; $b_0 = 6.759 \text{ \AA}$; $c_0 = 10.074 \text{ \AA}$; $V = 243.5 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $d_x = 4.50$. Strongest lines of the powder pattern are : 5.62 (9) ; 5.037 (9) ; 2.919 (10) ; 2.682 (8) ; 1.969 (9) ; 1.788 (9) \AA . Chemical analyses (microprobe) : As 90.0 (90.8) ; S 10.3 (10.3) ; totals 100.3 (101.1) give the formula As_4S . In polished sections the color of mineral is white grey ; reflectivity (%) : 36.8-34.4 (440) ; 32.5-31.3 (500) ; 31.4-30.0 (560) ; 30.3-28.7 (620) ; 29.0-27.2 (700 nm). Bireflectance weak, anisotropy strong ; rare red internal reflections. Microhardness Vickers (25 g) : 58 kg/mm². Found in association with native arsenic and realgar at Duranus (Alpes-Maritimes), France. Named after the type-deposit.

INTRODUCTION.

Dans le système binaire As-S, on connaissait jusqu'à présent l'existence de trois composés bien définis, à savoir : As_4S_4 (réalgar), As_2S_3 (orpiment) et As_2S_5 (artificiel). Quelques composés ayant un rapport atomique As : S supérieur à 1 ont bien été signalés, mais leur existence est en réalité douteuse. Par exemple, la dimorphite, As_4S_3 , décrite par Scacchi (1849) mériterait un complément d'étude par des méthodes modernes. Berzelius (1826) a préparé un composé de formule $As_{12}S$, mais son existence a été contestée par Nilson (1872). Scott (1900) a décrit la synthèse du composé As_3S , effectuée par voie humide, mais, bien que ce composé ait été également signalé par Farmer *et al.* (1926), son existence demeure toujours incertaine.

Le nouveau minéral, objet de cette note, dont la composition correspond à la formule As_4S , est donc le premier composé bien défini du système binaire As-S ayant un rapport As : S supérieur à 1.

Le nom de duranusite, d'après le gisement type de Duranus (Alpes-Maritimes), France, est proposé pour cette nouvelle espèce minérale.

La description et le nom de ce nouveau minéral ont été approuvés par la Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux par 17 voix contre 0.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

En dépit de plusieurs essais, le prélèvement d'un éclat monocristallin de duranusite sur section polie, s'est révélé infructueux pour la mesure directe des paramètres. Nous avons alors utilisé la méthode Ito, en nous basant sur le diagramme de poudre donné dans le tableau I, lequel est très différent de ceux de tous les sulfures d'arsenic connus.

Cependant, tout en appliquant cette méthode, il a été tenu compte de certaines considérations hypothétiques, relatives à la structure de la duranusite. D'une part, la formule chimique du minéral laisse supposer que sa structure est constituée de couches d'atomes As s'intercalant entre des couches

(1) B. P. 6009, 45018 Orléans.

(2) L. A. au C. N. R. S., n° 65, 75230 Paris Cedex 05.

de S. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que les structures des deux formes de As (rhomboédrique et orthorhombique) sont elles-mêmes

caractérisées par la disposition des atomes de As en couches parallèles à (001). Le paramètre correspondant à la rangée [001] perpendiculaire aux couches est égal à 10,55 Å pour la forme rhomboédrique et à 10,89 Å pour l'orthorhombique. D'autre part, le diagramme de poudre de la duranusite montre certaines analogies avec celui de l'arsenic natif. Nous avons dès lors supposé que la structure de la duranusite est apparentée à celle de l'arsenic natif et que la maille du nouveau minéral peut se déduire, par une simple déformation, de celle de l'arsenic.

Compte tenu de ces considérations hypothétiques, l'indexation du diagramme de poudre a abouti à une maille orthorhombique ayant les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a_0 &= 3,576 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b_0 &= 6,759 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c_0 &= 10,074 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$V = 243,5 \pm 0,3 \text{ \AA}^3; Z = 2; d_x = 4,50.$$

On remarque que cette maille est pseudohexagonale, car $b_0/\sqrt{3} = 3,902 \text{ \AA}$.

ÉTUDE CHIMIQUE.

La composition chimique de la duranusite a été établie à l'aide de la microsonde électronique. L'analyse qualitative n'a montré que la présence de As et S. L'analyse quantitative a été réalisée en utilisant l'arsenic métal et Sb_2S_3 comme témoins. Deux analyses, effectuées sur deux plages différentes du nouveau minéral, ont donné les résultats consignés dans le tableau II. Ils sont très voisins de la composition théorique As_4S (As 90,4 ; S 9,6). La formule chimique de la duranusite peut donc s'écrire : As_4S .

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de la duranusite.

Cu/Ni, chambre de 240 mm de circonférence, intensités relatives de 1 à 10.

I	$d_{mes.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l
3	6,76	6,76	0 1 0
9	5,620	5,613	0 1 1
9	5,037	5,037	0 0 2
4	4,040	4,040	0 1 2
1	3,567	3,576	1 0 0
6	3,377	3,378	0 2 0
~	5	3,198	0 2 1
7	3,016	3,016	1 1 1
		3,008	0 1 3
10	2,919	2,916	1 0 2
7	2,808	2,806	0 2 2
8	2,682	2,677	1 1 2
1	2,515	2,519	0 0 4
2	2,455	2,456	1 2 0
~	3	2,389	1 2 1
		2,382	0 2 3
~	2	2,362	0 1 4
1	2,299	2,302	1 1 3
2	2,253	2,253	0 3 0
9	1,969	1,970	1 1 4
1	1,909	1,906	1 3 0
1	1,873	1,871	0 3 3
9	1,788	1,788	2 0 0
2	1,758	1,761	2 0 1
~	3	1,717	2 1 0
~	3	1,680	0 0 6
3	1,633	1,630	0 1 6
5	1,509	1,509	0 4 3

~ raie diffuse.

TABLEAU II.

Analyses chimiques de la duranusite.

	I			II		
	1	2	3	1	2	3
As.....	90,0	1,201	3,95	90,8	1,212	3,96
S.....	10,3	0,322	1,05	10,3	0,322	1,04
Totaux...	100,3	1,523	5	101,1	1,534	5

1. Analyses à la microsonde électronique (E. Joseph, analyste, B. R. G. M., Service géologique national, Orléans).
2. Rapports atomiques.
3. Nombre d'atomes dans l'unité formulaire, calculé sur la base d'un total de cinq atomes.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES.

En section polie, la duranusite forme de petites plages (0,2 mm au maximum) constamment polycristallines, de couleur blanc-gris, constituées d'agrégats rayonnants à extinction onduleuse. L'ensemble rappelle assez le type d'agrégats de certains échantillons d'arsenic ou d'antimoine natifs. Le nouveau minéral se distingue aisément du réalgar par la rareté des réflexions internes et par un pouvoir réflecteur nettement plus élevé ; il est de l'ordre de celui du cuivre gris, ce qui permet, en outre, de distinguer facilement la duranusite de l'arsenic natif. Le pléochroïsme est relativement faible, même dans l'huile, allant du blanc presque pur au gris bleuâtre clair.

Le pouvoir réflecteur du nouveau minéral a été mesuré à l'aide d'un appareillage utilisant un photomultiplicateur (étalon SiC ; C. O. M.). Mais, étant donné le caractère polycristallin des plages mesurées, les valeurs figurant dans le tableau III ne doivent être considérées que comme des valeurs moyennes.

TABLEAU III.

Pouvoirs réflecteurs de la duranusite (1).

λ (nm)	$R_{max.}$ (%)	$R_{min.}$ (%)
440	36,8	34,4
460	34,8	33,0
480	33,4	32,1
500	32,5	31,3
520	32,1	30,8
540	31,7	30,4
560	31,4	30,0
580	31,0	29,5
600	30,6	29,1
620	30,3	28,7
640	30,0	28,4
660	29,6	28,0
680	29,2	27,5
700	29,0	27,2

(1) Monochromateur à prisme, $\Delta\lambda = 1$ nm à 400 nm-10 nm à 700 nm, PM à cathode S_{20} , objectif 44/0,65 et illuminateur à prisme, compensation d'obliquité par $\left(\frac{R1 + R//}{2}\right)$, étalon SiC (C. O. M.).

Entre nicols croisés, la duranusite montre une anisotropie assez forte avec des effets de couleur qui rappellent, en moins intenses, ceux de l'arsenic et présentent une dominante jaunâtre (avec les nicols légèrement décroisés). On n'observe que rarement des réflexions internes rouge foncé, localisées surtout en bordure des plages ou le long des fissures.

La microdureté Vickers mesurée avec une charge de 25 g est égale à 58 kg/mm². Cette valeur est

une moyenne de cinq mesures variant de 49 à 65 kg/mm². Par sa microdureté, la duranusite se situe entre l'arsenic natif (73 kg/mm²) et le réalgar (45 kg/mm²). Aucun clivage n'a été observé. Le poli est difficile en raison de la faible dureté.

CONDITIONS DE GISEMENT.

Le gisement de Duranus est situé à 2 km à vol d'oiseau, au SE du village de Duranus (coordonnées Lambert, carte 1/20 000 de Menton, zone sud : $x = 996,7$; $y = 187,6$; $z = 930$), au voisinage du mont Séréna (1 193 m).

Il s'insère au flanc de l'écaïlle sub-méridienne de la cime de l'Autaret, à la bordure occidentale

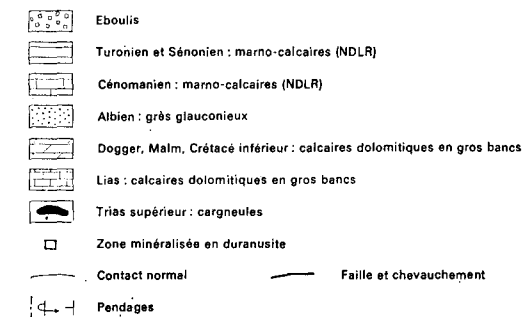
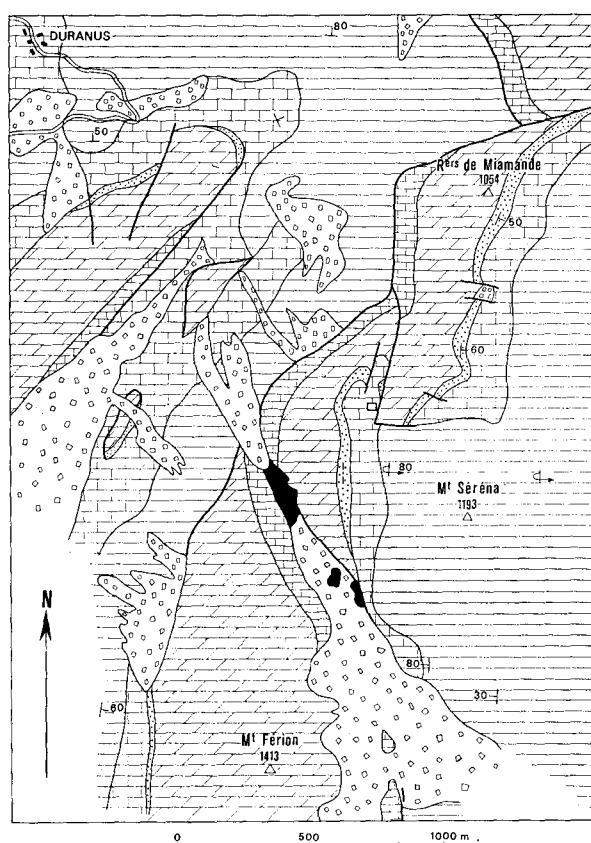


FIG. 1. — Situation géologique du gisement de Duranus ; échelle 1/20000.

de l'arc de Nice. Cette écaïlle, chevauchante vers l'ouest, est redressée transversalement au sud, par une extrusion de Trias. La minéralisation est localisée à proximité du maximum du rebroussement et d'un petit graben NNE. Elle est étroitement liée à la base des marno-calcaires du Cénomaniens (fig. 1) et contrôlée à la fois par un horizon stratigraphique et par des laminages. Son extension verticale n'excède pas quelques mètres. Ce gisement se rattache aux minéralisations épigénétiques d'âge alpin, liées aux strates. Du point de vue minéralogique, la minéralisation est assez monotone, formée essentiellement de réalgar avec un peu d'orpiment, dans des filonnets de calcite et en imprégnations diffuses.

Quant à la duranusite, elle ne semble apparaître abondamment que dans des niveaux de calcaires marneux et siliceux, très localisés. Le réalgar se présente en plages de plusieurs millimètres, parfois centimétriques, rarement en cristaux subautomorphes liés à des venues de calcite. La calcite des filonnets se distingue aisément de celle du marno-calcaire par son grain beaucoup plus grossier. En outre, la calcite du marno-calcaire renferme d'abondantes petites plages quartzeuses et elle est fréquemment minéralisée en pyrite et marcasite, soit sous forme de petits cristaux, soit sous forme de pyritosphères.

Le réalgar, qui paraît s'être déposé le premier, se trouve le plus souvent en contact direct avec la roche encaissante. En effet, les plages de réalgar, souvent cataclasées, sont cimentées et fréquemment en partie remplacées par la calcite des veinules. Cependant, les contours de l'ancien cristal de réalgar sont soulignés par de nombreuses plages de duranusite, auxquelles s'associe un peu d'arsenic natif (fig. 2). Il semble donc que l'origine de ces deux minéraux soit liée à des phénomènes de métasomatose qui, tout en mobilisant en partie l'arsenic, ont abouti à un appauvrissement en soufre. Notons qu'un peu de barytine fait partie de cet épisode minéralisateur.

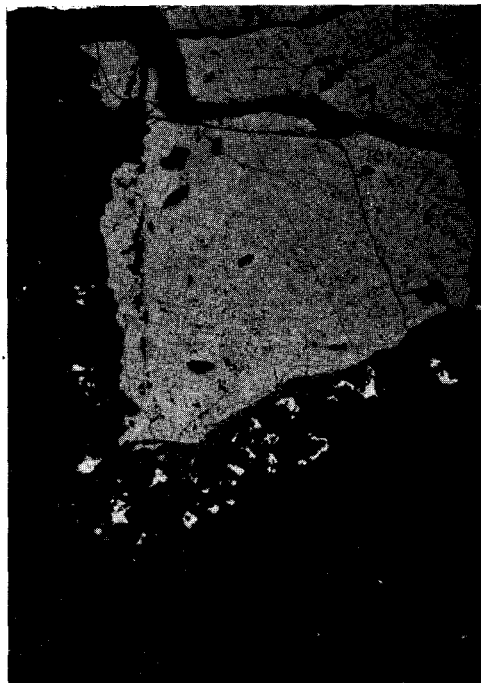


FIG. 2. — La duranusite (blanche), associée à un peu d'arsenic natif, souligne les contours de l'ancien cristal de réalgar (gris clair), cataclasé et partiellement remplacé par de la calcite. Section polie, lumière polarisée (non analysée), $\times 200$.

CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS TYPES.

Les échantillons types de la duranusite sont déposés dans la collection de l'École nationale supérieure des Mines de Paris. Nous disposons actuellement d'une dizaine de sections polies renfermant le nouveau minéral ainsi que d'un stock d'échantillons où la duranusite se présente sous forme de grains microscopiques.

Manuscrit reçu le 5 novembre 1972.

Accepté pour la publication le 29 avril 1973.

BIBLIOGRAPHIE

- BERZELIUS, J. (1826). — *Ann. Chim. Phys. Fr.*, 32, 265.
 FARMER, W. et FIRTH, J. (1926). — *J. chem. Soc., G. B.* 129, 119.
 HANSEN, M. (1958). — *Constitution of binary alloys*, 2^e édition, New York.
 NILSON, L. (1872). — *J. prakt. Chem., Dtsch.*, 14, 145.
 SCACCHI, A. (1849). — *Rend. Real. Acad. Sci., Napoli*.
 SCOTT, A. (1900). — *J. chem. Soc., G. B.*, 77, 651.