

**La barrotite,**  
 **$\text{Cu}_9\text{Al}(\text{HSiO}_4)_2[(\text{SO}_4)(\text{HAsO}_4)_{0.5}](\text{OH})_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,**  
**un nouveau minéral de la mine de Roua**  
**(Alpes-Maritimes, France)**

Halil SARP<sup>1\*</sup>, Radovan ČERNÝ<sup>2</sup>, Dmitry Yu. PUSHCHAROVSKY<sup>3</sup>,  
Pascal SCHOUWINK<sup>2</sup>, Jérémie TEYSSIER<sup>4</sup>, Peter A. WILLIAMS<sup>5</sup>,  
Hakki BABALIK<sup>1</sup> et Gilbert MARI<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Université d'Adnan Menderes, Ecole de Métiers de Memnune Inci, Karacasu-Aydın, Turquie

<sup>2</sup> Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève, 24 quai Ernest-Ansermet, Genève, Suisse

<sup>3</sup> Geology Department, Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

<sup>4</sup> IDPMC, Université de Genève, 24 quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4, Suisse

<sup>5</sup> School of Science Food and Horticulture, University of Western Sydney, Locked Bag 1797, Penrith South DC NSW 1797, Australia

<sup>6</sup> 624 bd du Brec, 06390 Châteauneuf-Villevieille, France

\*e-mail : hsarp@adu.edu.tr

**Abstract :** Barrotite, ideally  $\text{Cu}_9\text{Al}(\text{HSiO}_4)_2[(\text{SO}_4)(\text{HAsO}_4)_{0.5}](\text{OH})_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , was found in the old copper mines of Roua (Alpes-Maritimes, France), associated with chalcophyllite, malachite, cuprite, chrysocolla, algodonite. There exist three specimens of dimensions 8 x 14.5, 5 x 3 and 4 x 3 mm that contain this mineral. At a distance of 20 – 30 cm, native copper, brochantite, connellite and domeykite were observed. The rock, in which the mineral was found, is a sandstone containing quartz, hematite and clay minerals. Barrotite forms perfect hexagonal plates of maximum size 0.5 x 0.02 mm or grouped in radiating aggregates up to 2 mm in size. The mineral is transparent to translucent, with intense blue color. It has a vitreous to subadamantine luster and pale blue streak. The tenacity is flexible and the fracture irregular. The Mohs' hardness is 2. The perfect hexagonal crystals are tabular on (001) and have a perfect, mica-like cleavage on (001). Twinning is not observed macroscopically and the mineral is non-fluorescent. The crystal forms are {001}, {110}. In transmitted light, the mineral is blue, with pleochroism:  $\omega$  = blue,  $\epsilon$  = light blue. Barrotite is uniaxial (-), with  $\omega$  = 1.652(2),  $\epsilon$  = 1.576(2) (for  $\lambda$  = 589 nm). The mean chemical composition determined by electron microprobe is (wt %): CuO 54.63,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.18,  $\text{SiO}_2$  9.06,  $\text{SO}_3$  6.48,  $\text{As}_2\text{O}_5$  4.14,  $\text{H}_2\text{O}$  (by difference) 21.51. The empirical formula calculated on the basis of 34 oxygen atoms is  $\text{Cu}_{8.85}\text{Al}_{1.06}(\text{HSi}_{0.97}\text{O}_{4.2})(\text{S}_{1.04}\text{O}_4)(\text{HAS}_{0.93}\text{O}_{4.05})(\text{OH})_{12}\cdot 8\text{H}_{2.07}\text{O}$ . Barrotite is trigonal,  $\text{P3}_1$  or  $\text{P3}_2$ ,  $a$  = 10.650(2),  $c$  = 21.954(7) Å,  $V$  = 2156.5(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 3. The calculated density is 2.977 g/cm<sup>3</sup> (based on the empirical formula). The strongest X-ray powder-diffraction lines are [ $d$ (Å) (I) (hkl)]: 7.34(100)(003), 3.670(90)(006), 2.645(90)( $\bar{4}2\bar{1}$ ), 2.587(30)( $\bar{4}22$ ), 2.396(25)( $\bar{4}24$ ), 2.278(15)( $\bar{4}25$ ), 1.537(50)(600) and 1.331(20)(440). The mineral is a layered Cu, Al silicate, sulfate, arsenate, hydroxide, hydrate closely related to chalcophyllite but with different anions and lower water content. The various tetrahedral units and hydrous constituents are confirmed by characteristic vibrations in infrared and Raman spectra. The mineral is named for the Barrot Dôme, where the mines of Roua are situated.

**Keywords :** Barrotite, new mineral, copper, aluminium, silicate, sulfate, arsenate, hydrous, Roua mines, Alpes-Maritimes, France, spectroscopy, diffraction.

## INTRODUCTION

La barrotite,  $\text{Cu}_9\text{Al}(\text{HSiO}_4)_2[(\text{SO}_4)(\text{HAsO}_4)_{0.5}](\text{OH})_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , est un nouveau minéral découvert dans les échantillons récoltés par Gilbert Mari (Président de l'Association des Naturalistes de Nice et des Alpes-Maritimes) dans les anciennes mines de cuivre de Roua (groupe sud, commune de Daluis) situées au nord-ouest du département des Alpes-Maritimes (France), à environ 50 km de Nice à vol d'oiseau. Le nom du nouveau minéral rappelle le Dôme de Barrot, petit massif montagneux où se situent ces mines. Le minéral et son nom ont été approuvés par la Commission des Nouveaux Minéraux, de la Nomenclature et de la Classification (CNMNC) de l'Association Internationale de Minéralogie (IMA). Les spécimens holotypes sont déposés au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Genève, Suisse (numéro de dépôt CR-011) et à l'École de Métiers de Memnune Inci (Karacasu-Aydin, Turquie) de l'Université d'Adnan Menderes (numéro de dépôt KMY-26).

## OCCURRENCE

Le nouveau minéral décrit dans ce travail a été trouvé dans les anciennes mines de cuivre de Roua localisées dans la haute vallée du Var (gorges de Daluis) à la marge ouest du Dôme de Barrot, au nord-ouest du département des Alpes-Maritimes (France). Ce dôme, caractérisé par la présence de nombreux indices métallifères, consiste en un petit massif (15 km de long sur 5 km de large), allongé E-W, formant un brachyantoclinal. Il correspond à une remontée du socle paléozoïque, liée à l'orogénèse alpine, qui fait affleurer une épaisse série permienne au sein des formations mésozoïques et cénozoïques. Le Dôme de Barrot est entaillé à l'est par le Cians et à l'ouest par le cours supérieur du Var qui y ont creusé de profonds canyons dénommés respectivement gorges du Cians et gorges de Daluis.

Les études de Vinchon (1984) ont permis de différencier trois formations au sein du Permien : la formation du Cians, la formation de la Roudoule et la formation de Léouvé.

- La formation du Cians, de couleur rouge lie-de-vin, constitue l'essentiel du massif permien. Elle présente une succession de séquences composées de siltites massives et d'argilo-siltites finement laminées riches en structures sédimentaires (ripple-marks, mud-cracks, etc...) dans lesquelles s'intercalent des dépôts d'origine volcanique.
- La formation de la Roudoule est composée de dépôts silto-argileux alternant avec des dépôts pyroclastiques à grains fins.
- La formation de Léouvé comprend deux membres : le membre de la Placette et le membre de Roua qui sont composés de grès fins et de grès conglomératiques.

A la périphérie du massif permien, apparaît la série triasique silicoclastique qui repose sur les séries permienues par l'intermédiaire d'une surface discordante. Postérieurement au Trias, apparaissent les cargneules et calcaires

dolomitiques du Muschelkalk, les cargneules du Keuper et, enfin, les importantes séries marneuses et calcaires du Jurassique et du Crétacé.

De nombreux indices métallifères, essentiellement cuprifères, sont connus au sein de la série permo-triasique. En fonction de leur position stratigraphique, on distingue quatre types d'indices (Vinchon 1984, Mari 1992). Dans le passé, seule la minéralisation stratiforme, au contact Permien-Trias a présenté un intérêt économique. La mine du Cerisier, de loin la plus importante, a fourni lors de son exploitation, entre 1860 et 1886, 2500 t de cuivre métal. Le minerai sulfuré (bornite et chalcocite) y formait un joint stratiforme de quelques centimètres à quelques décimètres de puissance.

Les indices de Roua, localisés dans les gorges de Daluis (formation du Cians), se situent dans la partie supérieure des falaises de la rive gauche du Var à la marge ouest du Dôme de Barrot dont la métallogénie a été étudiée par Vinchon (1984).

La minéralisation cuprifère y a pour gangue des filonnets subverticaux de dolomite et de calcite avec aragonite accessoire. Ces filonnets recoupent les pélites et grès rouges permien de la formation du Cians. Les filonnets dont la puissance varie de quelques millimètres à quelques centimètres ont fait l'objet d'exploitation dès le Chalcolithique. Les 36 cavités et courtes galeries recensées totalisent 210 m de développement. La minéralisation est essentiellement constituée de cuivre natif qui occupe généralement la partie centrale des filonnets sous forme de feuillet à contours irréguliers ou de petits nodules. Le cuivre natif est associé de façon constante à la cuprite, à des arséniures de cuivre (algodonite, domeykite) et plus ponctuellement à l'argent natif, l'or natif et le fer natif. Les études géochimiques ont montré que les arséniures de cuivre se sont formés à des températures variant entre 315 et 350° C, tandis que les carbonates de la gangue n'auraient pas été portés à plus de 90° C. Lié à la phase cassante post-paroxysmale de l'orogénèse alpine, un phénomène d'hydrothermalisme a remobilisé cuivre, arsenic, argent... à partir de premiers gîtes diagénétiques. L'étude détaillée des minéraux secondaires entreprise dès 1994 (Sarp *et al.* 1994) a permis de porter à près de 70 le nombre d'espèces identifiées dans les indices de Roua parmi lesquelles, certaines sont très rares et 9 se sont révélées des espèces nouvelles. Le nouveau minéral décrit se trouve sur un grès rouge fin composé de quartz, d'hématite et de minéraux argileux. Il existe trois échantillons de dimensions 8 x 14.5, 5 x 3 et 4 x 3 mm contenant la barrotite. Les minéraux associés sont chalcophyllite, malachite, cuprite, chrysocolle et algodonite. A une distance de 20-30 cm du point de prélèvement des échantillons, on trouve brochantite, connellite, cuivre natif, domeykite, algodonite, cuprite, chalcophyllite et gilmarite (Sarp *et al.* 1999).

La barrotite est un minéral d'altération secondaire, formé probablement par la réaction des solutions enrichies en  $\text{Si(OH)}_4^0$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  et  $\text{AsO}_4^{-3}$  avec cuivre natif ou cuprite.

## PROPRIETES PHYSIQUES ET OPTIQUES

La barrotite se présente sous forme de parfaits cristaux hexagonaux aplatis, de dimensions 0.5 x 0.02 mm au maximum, isolés ou enchevêtrés et de groupements en agrégats radiés atteignant jusqu'à 2 mm de diamètre (Fig. 1). Les cristaux sont aplatis sur (001) et ont un parfait clivage micacé (001). Macroscopiquement, aucune macle n'a été observée. Les formes les plus développées sont {001} et {110}. Les cristaux de barrotite sont de couleur bleu intense, transparents à translucides, avec un éclat vitreux à subadamantin et une poussière bleu pâle. Le minéral est flexible et a une cassure irrégulière. La dureté Mohs est 2. La densité, mesurée par flottation dans les liqueurs denses, est 2.90(2) g/cm<sup>3</sup> et la densité calculée en utilisant la formule empirique est 2.977 g/cm<sup>3</sup>. Le minéral est soluble dans HCl. Il n'est pas fluorescent et a un pléochroïsme :  $\omega$  = bleu,  $\epsilon$  = bleu clair. La barrotite est optiquement uniaxe (-), avec  $\omega$  = 1.652(2),  $\epsilon$  = 1.576(2) (déterminés à 589 nm). La constante de Gladstone-Dale  $K_c$  (Mandarino 1981) calculée à partir des proportions d'oxyde obtenues avec la microsonde, est de 0.210. La valeur de  $K_p$ , calculée en utilisant l'indice de réfraction moyen (1.627) et la densité calculée à partir de la formule empirique, est de 0.211. Pour le même indice de réfraction moyen et la densité mesurée,  $K_p$  est de 0.216. L'indice de compatibilité est - 0.005 pour la formule empirique et - 0.028 avec  $K_p$  obtenu à l'aide de la densité mesurée, indiquant respectivement une compatibilité supérieure et excellente (Mandarino, 1981) entre les données physiques et chimiques.

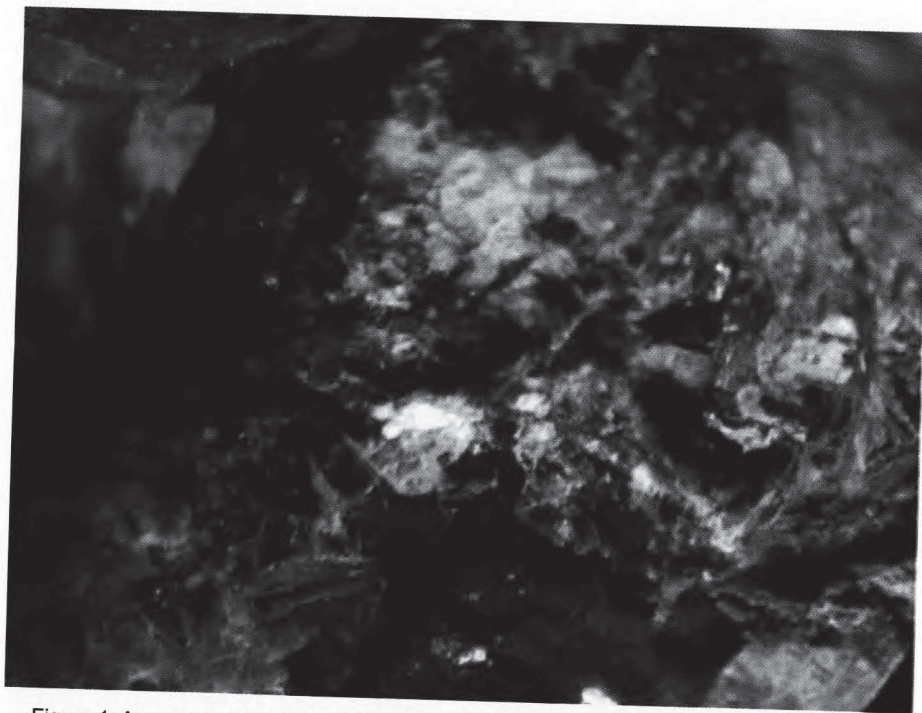


Figure 1: Au centre, des cristaux hexagonaux très aplatis de barrotite, en haut à droite des groupements en agrégats radiés et en bas à gauche des cristaux enchevêtrés.

## COMPOSITION CHIMIQUE

Les analyses chimiques (9) de la barrotite ont été obtenues à l'aide d'une microsonde électronique Cameca en utilisant le spectromètre à dispersion de longueur d'ondes (WDS). Les conditions analytiques ont été : tension accélératrice 15 kV, courant de sonde 11 nA et diamètre du faisceau d'électrons 10 µm. Les analyses qualitatives par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) ont montré la présence de Cu, Al, Si, S et As. Pour l'analyse quantitative, Cu métal (Cu), corindon (Al), quartz (Si), chalcopryrite (S) et arsénopyrite (As) ont été utilisés comme standards. Les résultats sont donnés dans le tableau 1. Par suite de l'insuffisance de matériel pour la détermination directe de H<sub>2</sub>O, sa quantité a été estimée par différence. La présence de H<sub>2</sub>O et Si, As étant sous forme d'ions HSiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>-</sup> a été confirmée par IR et spectroscopie Raman. On peut également signaler que dans les minéraux, la protonation des anions de silicate et d'arséniate est assez courante. Pour le cas de l'arséniate, on peut citer la geminite (Cooper et Hawthorne 1995, Principe *et al.* 1996), l'yvonite (Sarp et Cerny 1998), la pushcharovskite (Pushcharovsky *et al.* 2000) et la lindackerite (Hybler *et al.* 2003).

La formule empirique basée sur 34 atomes d'oxygène est :

$$\text{Cu}_{8,85}\text{Al}_{1,06}(\text{HSi}_{0,97}\text{O}_4)_2(\text{S}_{1,04}\text{O}_4)(\text{HAS}_{0,93}\text{O}_4)_{0,5}(\text{OH})_{12}\cdot 8\text{H}_{2,07}\text{O}.$$

La formule idéalisée est : Cu<sub>9</sub>Al(HSiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(HAsO<sub>4</sub>)<sub>0,5</sub>(OH)<sub>12</sub>·8H<sub>2</sub>O, laquelle requiert CuO 56.07, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.99, SiO<sub>2</sub> 9.41, SO<sub>3</sub> 6.27, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.50, H<sub>2</sub>O 19.76, total 100% poids.

Tableau 1. Analyses chimiques (% poids) de la barrotite

Constituents	%poids	Range	SD	Standard
CuO	54.63	52.69 - 56.80	1.16	Cu metal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.18	3.88 - 4.30	0.14	corindon
SiO <sub>2</sub>	9.06	8.84 - 9.62	0.27	quartz
SO <sub>3</sub>	6.48	6.10 - 7.48	0.39	chalcopryrite
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.14	3.90 - 5.07	0.35	arsénopyrite
H <sub>2</sub> O*	21.51			
Total	100.00			

\*Par différence

Un membre de la Commission (anonyme) indique à juste titre que H<sub>2</sub>O calculé par différence n'est pas usuel pour la qualité d'une analyse. Au lieu de calculer la formule empirique sur la base de 34 atomes d'oxygène, comprenant aussi ceux de la quantité d'eau assumée (mais non connue), il serait plus

clair de normaliser l'analyse à (Cu + Al = 10). Le résultat alternatif de l'analyse serait : CuO 54.63, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.18, SiO<sub>2</sub> 9.06, SO<sub>3</sub> 6.48, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.14, H<sub>2</sub>O 20.98, total : 99.47 % poids. H<sub>2</sub>O est calculé en assumant que l'unité de formule contient 12(OH)<sup>-</sup> liés aux anions tétraédriques, 8 molécules d'eau entre les couches et le H additionnel calculé, nécessaire pour l'équilibre des charges comme : H (additionnel) = 12 + 4Si + 3As + 2S - 3Al - 2Cu. Le H (additionnel) = 2.29 servant à protoner probablement 1.96 Si et 0.47As, puisque Si(OH)<sub>4</sub> est un acide plus faible que H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>. On obtient alors la formule empirique pour (Cu + Al) = 10 : Cu<sub>8.93</sub>Al<sub>1.07</sub>(HSiO<sub>4</sub>)<sub>1.96</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1.05</sub>(H<sub>0.70</sub>AsO<sub>4</sub>)<sub>0.47</sub>(OH)<sub>12</sub>·8H<sub>2</sub>O. Dans cette formule, tous les sites cationiques tétraédriques sont occupés dans un rapport 1 : 4 avec leurs oxygènes environnants, la stoechiométrie est très proche de la stoechiométrie idéale et le total, incluant les oxygènes calculés, est proche de 100% avec la seule contrainte qui est donc la quantité d'eau assumée. Les rapports rationnels des composants suggèrent que la formule Cu<sub>9</sub>Al(HSiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(HAsO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>(OH)<sub>12</sub>·8H<sub>2</sub>O pourrait être doublée de manière à ce qu'il y ait 1 As par unité de formule :

Cu<sub>18</sub>Al<sub>2</sub>(HSiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HAsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>24</sub>·16H<sub>2</sub>O. Il est à noter que, conformément aux données *pK<sub>a</sub>* connues pour Si(OH)<sub>4</sub> aqueux à 25°C (Aylward et Findlay, 2002), la formule Cu<sub>9</sub>Al(HSiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(HAsO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>(OH)<sub>12</sub>·8H<sub>2</sub>O peut prendre une nouvelle forme si le groupe HSiO<sub>4</sub><sup>-3</sup> était remplacé par une entité contenant plus de protons; ceci conduirait, à cause de l'équilibre des charges, à une augmentation du nombre de groupes (OH) et à une diminution du nombre des molécules H<sub>2</sub>O. Cependant, les degrés de protonation des anions dans les solides cristallins en équilibre avec un fluide à un pH donné ne sont pas nécessairement les mêmes que ceux des spécimens dissous ; la protonation multiple de l'anion silicate est improbable, puisque ceci exigerait une liaison impaire au reste de la structure. D'autre part, la présence de Si-OH dans le minéral est indiquée par le spectre IR.

La barrotite ayant des anions différents et moins de molécules d'eau possède une très forte relation cristallographique avec la chalcophyllite (Sabelli, 1980) (Tableau 3). Dans les tentatives d'étude de la structure, nous avons pu voir un squelette identique dans le plan (001) à celui de la chalcophyllite.

## SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RAMAN

### Conditions expérimentales

Un monocristal plat de barrotite d'une dimension approximative de 150 μm est monté sur une ouverture circulaire métallique de 100 μm de diamètre. Le spectre micro-infrarouge (IR) est obtenu de 550 à 6000 cm<sup>-1</sup> avec un spectromètre de Bruker Tensor 27 FTIR connecté à un microscope Hyperion IR équipé d'une source lumineuse global MIR, d'un diviseur de faisceau KBr, d'un objectif et d'un condenseur 15 x 0.40 Cassegrainian, ainsi que d'un détecteur MCT à LN<sub>2</sub>-refroidisseur. Les spectres de l'échantillon et du bruit de

fond (le dernier avec une ouverture vide) sont la moyenne de 128 balayages à une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant une ouverture supplémentaire en lame de couteau de  $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}$  dans le plan d'image. Le traitement des données est établi avec le logiciel OPUS 5.5 (Bruker Optik GmbH, 2005).

Le spectre Raman est obtenu de  $40 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec un système de micro-Raman Renishaw RM1000 ayant un filtre de bord confocal ; ce système est équipé d'un HeNe-laser 17 mW (excitation 632.8 nm), d'une grille de 1200 lignes / mm donnant une résolution spectrale de ca.  $3 \text{ cm}^{-1}$ , et d'un détecteur CCD refroidit thermo-électriquement. Les intensités de Raman sont collectées avec un microscope Leica DMLM ayant un objectif 50x/0.75 n.a. en géométrie de rétrodiffusion. En raison de sévères dommages du cristal, dus à la pleine puissance du laser, le faisceau a été atténué à 25% (4 – 5 mW) à l'entrée du spectromètre. Par conséquent, un temps d'acquisition de 30/60/120/600 s a été nécessaire pour un rapport de signal/bruit raisonnable. La ligne de Rayleigh et la ligne  $520.5 \text{ cm}^{-1}$  du silicium standard sont utilisées pour la calibration de la longueur d'onde. Les données ont été établies à l'aide du logiciel Grams32 (Galactic Industries Corp., 1996).

Les mesures de transmission infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un microscope de Bruker, HYPERION transformé Fourier et avec un monocristal. La fenêtre de mesure était  $20 \times 20$  micromètres et la résolution  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre d'absorption a été extrait par un ajustement des courbes de transmission en utilisant une routine de variation (Kuzmenko 2005) donnant la fonction diélectrique conforme de Kramers-Kronig et reproduisant tous les détails fins des données expérimentales. Le spectre d'absorption a été ajusté dans la région  $1400 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 4) avec la fonction de pseudo-Voigt et la fonction de Lorentzian de fraction 0.7.

## Résultats

La barrotite est un minéral hydraté qui possède de multiples anions (silicate, arséniate et sulfate), il est extrêmement difficile d'attribuer certaines bandes d'absorption en raison de problèmes de recouvrement (overlapping) de ces bandes. Nous avons tenté de les attribuer en nous basant sur les études antérieures réalisées sur différents minéraux hydratés contenant ces anions.

Les spectres infrarouges de la barrotite sont montrés dans les figures 2, 3 et 4, la figure 4 indique la déconvolution du spectre en ses bandes composantes au-dessus de la région de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres de Raman sont montrés dans les figures 5 et 6 pour la région en-dessous de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  et dans les figures 7 et 8 au-dessus de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .

L'attribution des bandes d'absorption des spectres infrarouges et Raman est la suivante :

Dans le spectre IR, la large bande  $822 \text{ cm}^{-1}$  d'intensité moyenne à forte avec un épaulement à  $835 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée aux vibrations d'élongation (stretching) antisymétriques des groupes  $(\text{AsO}_3\text{OH})^{-2}$  sur la base des travaux

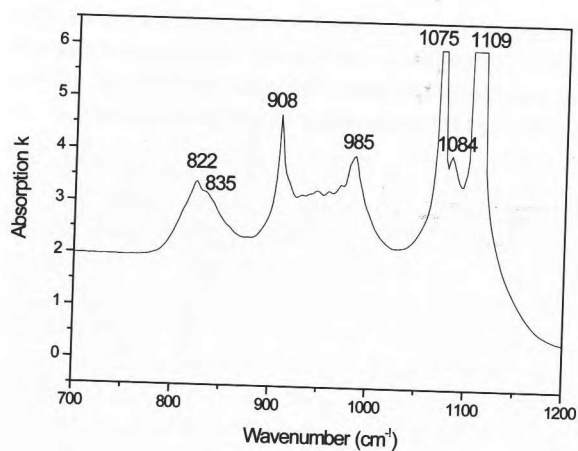


Figure 2 : Spectre infrarouge de la barrotite dans la région 700 – 1200  $\text{cm}^{-1}$

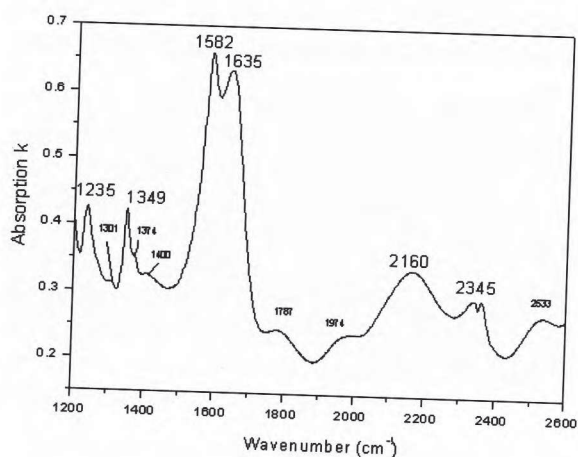


Figure 3 : Spectre infrarouge de la barrotite dans la région 1200 – 2600  $\text{cm}^{-1}$

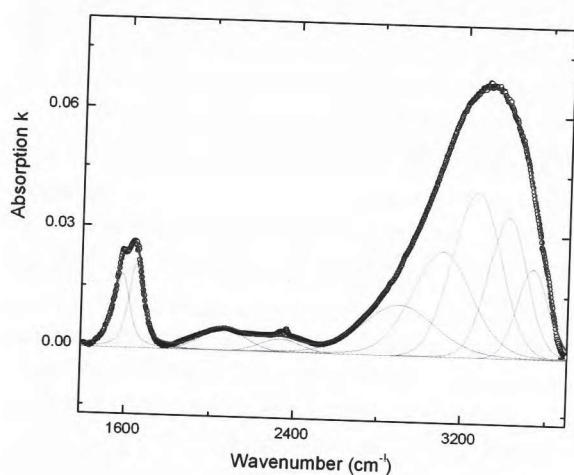


Figure 4 : Composantes du spectre infrarouge de la barrotite dans la région 1400 – 3700  $\text{cm}^{-1}$



de Sejkora *et al.* (2010) sur la geminite qui donnent des vibrations 804, 828  $\text{cm}^{-1}$  (Salsigne-France) et 804, 830  $\text{cm}^{-1}$  (Jachymov- Tchéquie) attribuées aux vibrations d'élongation antisymétriques  $\nu_3$  des groupes  $(\text{AsO}_3\text{OH})^{-2}$ . Frost *et al.* (2010) dans leur étude de la pharmacolite attribuent les vibrations 801, 826, 841  $\text{cm}^{-1}$  (Zalesi-Tchéquie) et 813, 840  $\text{cm}^{-1}$  (Jachymov-Tchéquie) aux vibrations d'élongation antisymétriques des groupes  $(\text{AsO}_3)^{-2}$ . Enfin Keller (1971) attribue la vibration 830  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation des groupes  $(\text{AsO}_3\text{OH})^{-2}$  dans l'étude de  $\text{Na}_2(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

La spectroscopie Raman de la barrotite donne une large bande d'intensité moyenne à forte à 825  $\text{cm}^{-1}$ . Sejkora *et al.* (2010), dans leur étude Raman des geminites de Salsigne et Jachymov, attribuent les vibrations 813, 836, 843  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation antisymétriques des groupes  $(\text{AsO}_3\text{OH})^{-2}$ . Frost *et al.* (2010) attribuent la bande de Raman 844  $\text{cm}^{-1}$  de la pharmacolite aux vibrations d'élongation antisymétriques des groupes  $(\text{AsO}_3)^{-2}$ .

Dans l'intervalle entre 900 et 1150  $\text{cm}^{-1}$  du spectre IR de la barrotite, il y a très probablement chevauchement des bandes d'absorption des ions de silicates et de sulfates. Les attributions possibles sont les suivantes :

la bande aiguë d'intensité forte à 908  $\text{cm}^{-1}$  est interprétée comme correspondant aux vibrations d'élongation des groupes  $\text{SiO}_4$  sur la base des études de Farmer (1974), Chernorukov et Kortikov (2000), Frost *et al.* (2006), Garbev *et al.* (2008) et Rastsvetaeva *et al.* (2009). En effet, Farmer (1974) attribue les vibrations 912, 945, 982  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)(\text{OH})$  et les vibrations 883, 930, 982  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{CaNaHSiO}_4$  aux vibrations du squelette des anions ayant une liaison d'hydrogène  $(\text{O}_3\text{SiOH})^{-3}$ , c'est-à-dire aux vibrations d'élongation  $\text{SiO}$ .

Chernorukov et Kortikov (2000) attribuent la vibration 910  $\text{cm}^{-1}$ , dans leur étude IR de la boltwoodite synthétique, aux vibrations d'élongation des groupes  $\text{SiO}_4$ . Frost *et al.* (2006), dans leur étude des différents silicates d'uranyles, attribuent les vibrations entre 900 – 979  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation des ions  $\text{SiO}_4$ . Garbev *et al.* (2008) attribuent les vibrations entre 850 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  de  $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  aux vibrations d'élongation Si-O des groupes  $\text{SiO}_4$ . Enfin Rastsvetaeva *et al.* (2009), dans leur étude de l'afwillite, attribuent l'intense bande à 911  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation Si-O des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . La bande de vibrations Raman correspondante de la barrotite dans cette région est une bande d'intensité très faible à 920  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes IR 985, 1075, 1084 et 1109  $\text{cm}^{-1}$  de la barrotite sont attribuées aux vibrations des ions  $(\text{SO}_4)$  sur la base des travaux de Frost *et al.* (2010 *a*), Frost *et al.* (2010 *b*) et Frost *et al.* (2011). La bande 985  $\text{cm}^{-1}$  est une bande d'intensité moyenne, aiguë, attribuée aux vibrations d'élongation symétriques des ions  $(\text{SO}_4)$ . En effet, Frost *et al.* (2010 *a*) dans leur étude IR de la chalcophylite attribuent les vibrations entre 900 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation symétriques des ions  $(\text{SO}_4)$ . Puis Frost *et al.* (2010 *b*) dans leur étude IR des sulfates tels que devilline, chalcoalumite, caledonite donnant respectivement les bandes à 985, 955, 935  $\text{cm}^{-1}$ , les attribuent aux vibrations d'élongation symétriques des ions  $(\text{SO}_4)$ . Enfin, Frost *et al.* (2011) pour diverses

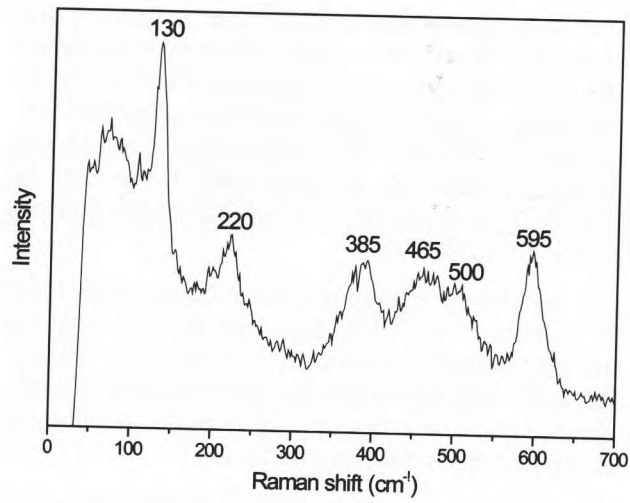


Figure 5 : Spectre Raman de la barroite au-dessous de 700  $\text{cm}^{-1}$ .

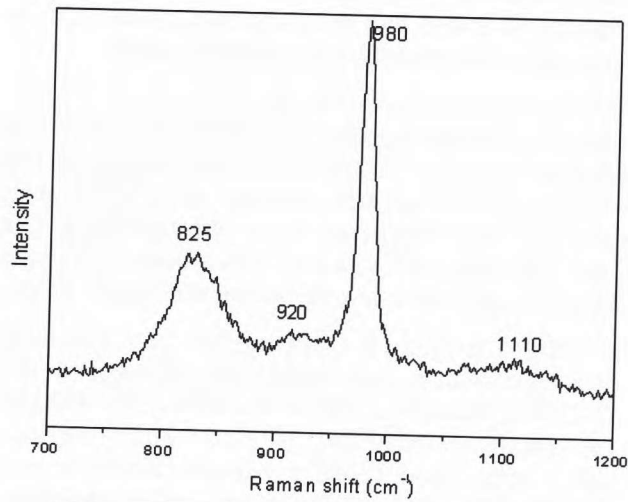


Figure 6 : Spectre Raman de la barroite dans la région 700 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

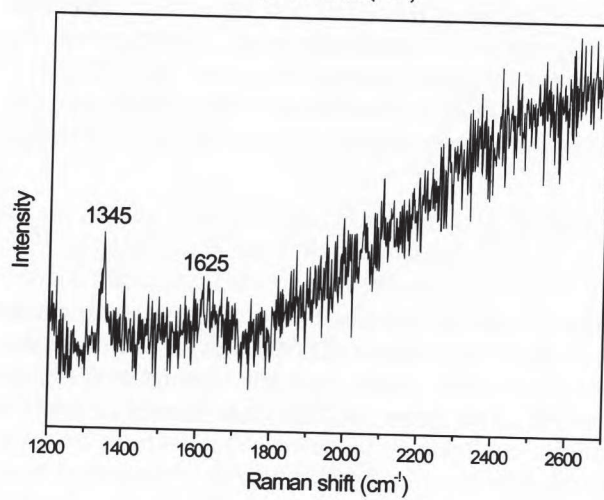


Figure 7 : Spectre Raman de la barroite dans la région 1200 – 2700  $\text{cm}^{-1}$ .

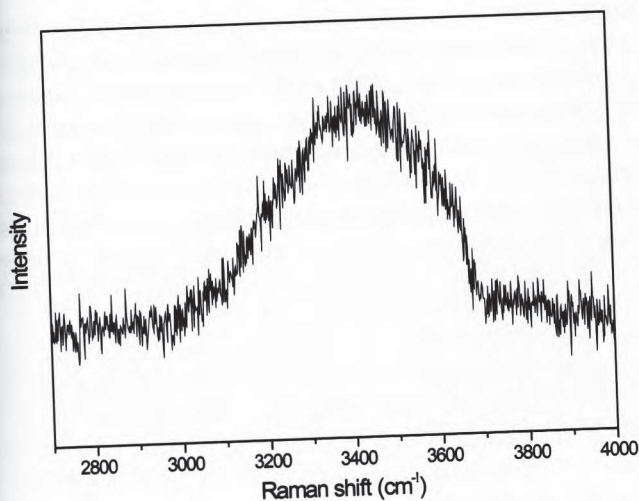


Figure 8 : Spectre Raman de la barrotite dans la région 2700 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

leogangites obtiennent les vibrations 939, 981, 993  $\text{cm}^{-1}$  et les attribuent aux vibrations d'élongation symétriques  $\nu_1$  des ions ( $\text{SO}_4$ ).

La bande de Raman correspondante de la barrotite est une bande d'intensité très forte, aiguë à 980  $\text{cm}^{-1}$ . Martens *et al.* (2003) dans leur étude de Raman des différents sulfates (chalcanthite, antlérite, brochantite, posnjakite et langite) donnent des vibrations entre 902 et 990  $\text{cm}^{-1}$  et les attribuent aux vibrations d'élongation symétriques des ions ( $\text{SO}_4$ ). Frost *et al.* (2004) trouvent également des valeurs très proches, quasi identiques, pour ces sulfates et les attribuent aux vibrations d'élongation symétriques des ions ( $\text{SO}_4$ ). Frost *et al.* (2010 *a*), dans le Raman de la chalcophyllite, obtiennent une bande intense à 980  $\text{cm}^{-1}$  et l'attribuent aux mêmes vibrations. Enfin Frost *et al.* (2011) dans le Raman de la leogangite attribuent également la bande 988  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation symétriques  $\nu_1$  des ions ( $\text{SO}_4$ ).

Les vibrations IR 1075  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité très forte et très aiguë, 1084  $\text{cm}^{-1}$  en épaulement, 1109  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité très forte et très aiguë sont attribuées aux vibrations d'élongation antisymétriques des ions ( $\text{SO}_4$ ). En effet Frost *et al.* (2010 *a*) obtiennent pour différentes chalcophyllites 1003, 1072, 1122  $\text{cm}^{-1}$  (Burrus mine, USA), 1064, 1105  $\text{cm}^{-1}$  (Majuba Hill mine, USA), 1066, 1106  $\text{cm}^{-1}$  (Chili) et les attribuent aux vibrations d'élongation antisymétriques des ions ( $\text{SO}_4$ ). De même Frost *et al.* (2010 *b*) donnent des vibrations 1090, 1095, 1050  $\text{cm}^{-1}$  respectivement pour devilline, chalcoalumite et caledonite et les attribuent aux vibrations d'élongation antisymétriques des ions ( $\text{SO}_4$ ).

Dans cette zone, la barrotite donne une bande Raman d'intensité très faible à 1110  $\text{cm}^{-1}$ . Martens *et al.* (2003) et Frost *et al.* (2004) donnent dans leurs études Raman des vibrations entre 1078 – 1173  $\text{cm}^{-1}$  pour chalcanthite, antlérite, brochantite, posnjakite et langite qu'ils attribuent aux vibrations d'élongation antisymétriques des ions ( $\text{SO}_4$ ). La chalcophyllite donne une bande Raman d'intensité faible à 1100  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation antisymétriques des ions ( $\text{SO}_4$ ) (Frost *et al.* 2010 *a*).

Les bandes IR entre 1200 – 2600  $\text{cm}^{-1}$  : dans cet intervalle, les vibrations obtenues sont : 1235, 1301, 1349, 1374, 1400, 1582 et 1635  $\text{cm}^{-1}$ . Les petites franges 1787, 1974 et partiellement 2160, 2533  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux minces plaquettes parallèles. La bande 2345  $\text{cm}^{-1}$  résulte de la mauvaise compensation du  $\text{CO}_2$  de l'air. Le recouvrement des bandes dans cet intervalle existe certainement. Les tentatives d'attribution sont :

La bande 1235  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité moyenne, aiguë, est attribuée aux vibrations de déformation (bending) des hydroxyles des groupes (AsOH) sur la base des travaux de Sejkora *et al.* (2010) qui attribuent les vibrations 1253, 1240  $\text{cm}^{-1}$  de la geminite aux vibrations de déformation des (OH).

La bande 1301  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité très faible est attribuée aux vibrations de déformation des (OH) des groupes (AsOH) suivant les travaux de Sejkora *et al.* (2010) qui attribuent les vibrations 1304, 1306  $\text{cm}^{-1}$  des diverses geminites aux vibrations de déformation des (OH) et Sumin de Portilla (1974) qui attribue la vibration 1290  $\text{cm}^{-1}$  de la picropharmacolite aux vibrations de déformation du groupe (AsOH). Cette bande de 1301  $\text{cm}^{-1}$  de la barrotite peut aussi être attribuée aux vibrations de déformation des (OH) des groupes Si-OH suivant le travail de Farmer (1974) qui attribue la vibration 1283  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)(\text{OH})$  à la vibration de déformation  $\delta(\text{OH})$  des groupes Si-OH. La bande 1349  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité moyenne, aiguë, est attribuée à la fois aux vibrations de déformation des (OH) du groupe (SiOH) (Chernorukov et Kortikov 2000, Rastsvetaeva *et al.* 2009) et aux vibrations de déformation  $\delta\text{OH}$  des groupes (AsOH) (Sejkora *et al.* 2010). En effet, Chernorukov et Kortikov (2000) attribuent la vibration 1360  $\text{cm}^{-1}$  de la boltwoodite synthétique aux vibrations de déformation des groupes SiOH et Rastsvetaeva *et al.* (2009) attribuent la vibration 1332  $\text{cm}^{-1}$  de l'afwillite aux vibrations des (OH) en liaison ionique. Sejkora *et al.* (2010) attribuent la vibration 1357  $\text{cm}^{-1}$  de la geminite aux vibrations de déformation  $\delta(\text{OH})$ .

La bande de Raman correspondante de la barrotite est une bande d'intensité moyenne à 1345  $\text{cm}^{-1}$ .

La vibration 1374  $\text{cm}^{-1}$  est un épaulement et a été attribuée à la fois aux vibrations de déformation des groupes (SiOH) ou (AsOH). En effet, Farmer (1974) attribue la bande 1378  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration  $\delta(\text{OH})$  de  $\text{CaNa}(\text{HSiO}_4)$ . Chernorukov et Kortikov 2000, Chernorukov *et al.* 2003 attribuent la vibration 1360  $\text{cm}^{-1}$  de la boltwoodite synthétique et la vibration 1380  $\text{cm}^{-1}$  de la cuprosklodowskite synthétique aux vibrations de déformation  $\delta(\text{SiOH})$ . Frost *et al.* (2006) soulignent également que Chernorukov *et al.* attribuent les vibrations 1373  $\text{cm}^{-1}$  du polymorphe  $\alpha$  de la sklodowskite synthétique et 1380  $\text{cm}^{-1}$  du polymorphe  $\beta$  de la sklodowskite synthétique aux vibrations de déformation  $\delta(\text{SiOH})$ . Sejkora *et al.* (2010), dans leur étude de la geminite, attribuent les vibrations 1361  $\text{cm}^{-1}$  (Salsigne-France), 1357  $\text{cm}^{-1}$  (Jachymov-Tchéquie) aux vibrations  $\delta(\text{OH})$ .

La vibration 1400  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité très faible est attribuée aux vibrations de déformation des groupes (SiOH) suivant les travaux de Mc Millan (1984), Cejka (1999), Chernorukov et Kortikov (2002, 2002 *a*) et Frost *et al.* (2006). Selon Chernorukov et Kortikov (2002, 2002 *a*) les vibrations de déforma-

tion attribuées aux silanols, Si-OH sont localisées près de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Cejka (1999) pense que la bande isolée près de  $1400\text{ cm}^{-1}$  est la plus importante pour l'interprétation. Des conclusions similaires étaient données par Mc Millan (1984) dans son étude de  $\text{K}[(\text{NpO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  et par Andreev *et al.* (2003) dans leur étude de  $\text{K}[(\text{PuO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Enfin Frost *et al.* (2006) attribuent la vibration  $1434.1\text{ cm}^{-1}$  de la cuprosklodowskite et la vibration  $1419.5\text{ cm}^{-1}$  de l'uranophane à  $\delta\text{SiOH}$ .

La bande aiguë  $1582\text{ cm}^{-1}$  d'intensité très forte est attribuée aux vibrations de déformation des  $\text{H}_2\text{O}$  suivant le travail de Frost *et al.* (2010 *a*) sur la chalcophyllite qui attribue les vibrations  $1571, 1584, 1586\text{ cm}^{-1}$  (Chili, Burrus mine, Majuba Hill respectivement) aux vibrations des  $\text{H}_2\text{O}$  sans liaison d'hydrogène. Sejkora *et al.* (2010) attribuent les vibrations  $1541\text{ cm}^{-1}$  (Salsigne - France) et  $1568\text{ cm}^{-1}$  (Jachymov- Tchéquie) de la geminite aux vibrations de déformation  $\delta(\text{OH})$ .

La bande aiguë  $1635\text{ cm}^{-1}$  d'intensité très forte est attribuée aux vibrations de déformation de l'eau suivant les travaux de Chernorukov et Kortikov (2000), Chernorukov *et al.* (2003), Frost *et al.* (2006), Sejkora *et al.* (2010), Frost *et al.* (2010 *a*, 2010 *b*, 2010), et Frost *et al.* (2011). Chernorukov et Kortikov (2000) attribuent la vibration  $1625\text{ cm}^{-1}$  de la boltwoodite synthétique au  $\delta\text{H}_2\text{O}$  et Chernorukov *et al.* (2003) attribuent la vibration  $1645\text{ cm}^{-1}$  de la cuprosklodowskite synthétique au  $\delta\text{H}_2\text{O}$ . Frost *et al.* (2006) donnent  $1624.3, 1664.5\text{ cm}^{-1}$  pour l'uranophane,  $1643\text{ cm}^{-1}$  pour la sklodowskite,  $1619, 1682.5\text{ cm}^{-1}$  pour la boltwoodite,  $1611.4\text{ cm}^{-1}$  pour la cuprosklodowskite et les attribuent à  $\delta\text{H}_2\text{O}$ . Sejkora *et al.* (2010) attribuent pour la geminite  $1631\text{ cm}^{-1}$  (Salsigne),  $1632\text{ cm}^{-1}$  (Jachymov) aux vibrations de déformation  $\delta\text{H}_2\text{O}$  ayant de faibles liaisons d'hydrogène et  $1670\text{ cm}^{-1}$  (Salsigne),  $1689\text{ cm}^{-1}$  (Jachymov) aux vibrations de déformation  $\delta\text{H}_2\text{O}$  ayant une très forte liaison d'hydrogène. Frost *et al.* (2010 *a*) attribuent les vibrations  $1638, 1639, 1644\text{ cm}^{-1}$  des différentes chalcophyllites aux vibrations de l'eau ayant de fortes liaisons d'hydrogène. Frost *et al.* (2010 *b*) dans leur étude des sulfates hydratés attribuent les vibrations  $1620, 1685\text{ cm}^{-1}$  (devilline),  $1635, 1670\text{ cm}^{-1}$  (chalcoalumite) ainsi : les premiers de chaque paire de chiffres aux vibrations de déformation de l'eau adsorbée et les seconds aux vibrations de l'eau ayant de fortes liaisons d'hydrogène. Frost *et al.* (2010), pour la pharmacolite, attribuent les vibrations  $1639, 1651\text{ cm}^{-1}$  aux vibrations de déformation de l'eau. Frost *et al.* (2011) attribuent les vibrations  $1623, 1628, 1635$  et  $1653\text{ cm}^{-1}$  des diverses leogangites aux vibrations de déformation de l'eau.

La bande Raman correspondante de la barrotite, d'intensité moyenne à faible, est à  $1625\text{ cm}^{-1}$ .

La large bande infrarouge de la région des vibrations d'élongation (OH) est centrée à peu près sur  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Ses bandes composantes sont :  $2898, 3100, 3260, 3407$  et  $3527\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4). La large bande de Raman dans l'intervalle  $2700 - 4000\text{ cm}^{-1}$  est montrée dans la figure 8. Frost *et al.* (2010 *a*) attribuent les vibrations entre  $2800 - 3700\text{ cm}^{-1}$  de la chalcophyllite de

la façon suivante : les bandes de longueur d'onde basse aux vibrations d'élongation de l'eau et les bandes de longueur d'onde haute aux vibrations d'élongation des (OH) des unités hydroxyles. Pour les sulfates basiques de cuivre tels que la chalcoalumite, la devilline et la caledonite, les vibrations entre 2900 – 3700  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées par Frost *et al.* (2010 *b*) aux vibrations d'élongation des (OH). Les vibrations entre 2820 – 3454  $\text{cm}^{-1}$  de la geminite sont attribuées par Sejkora *et al.* (2010) aux molécules d'eau ayant des liaisons d'hydrogène. Pour la pharmacolite, Frost *et al.* (2010) attribuent les vibrations entre 2900 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations d'élongation (OH) de l'eau ayant des liaisons d'hydrogène. Frost *et al.* (2006) dans leur étude des silicates d'uranyles attribuent les bandes 3177, 3407  $\text{cm}^{-1}$  de l'uranophane et les bandes 2914, 3080, 3278, 3402, 3527  $\text{cm}^{-1}$  de la boltwoodite aux vibrations d'élongation des (OH). Ces dernières sont comparables et assez proches aux vibrations d'élongation (OH) de la barrotite.

La bande composante 3527  $\text{cm}^{-1}$  de la barrotite est attribuée aux vibrations d'élongation des (OH) des groupes (SiOH) ou (AsOH). Farmer (1974) attribue la bande 3532  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations des (OH) de  $\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)(\text{OH})$ . Frost *et al.* (2010 *b*) interprètent la bande IR 3545  $\text{cm}^{-1}$  de la devilline comme étant les vibrations Si-OH. Puis Garbev *et al.* (2008) attribuent la bande 3537  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{C}_2\text{SH}$  aux vibrations d'élongation des (OH). La bande 3520  $\text{cm}^{-1}$  de la geminite (Sejkora *et al.* 2010) et la bande 3529  $\text{cm}^{-1}$  de la pharmacolite (Frost *et al.* 2010) sont attribuées aux vibrations d'élongation des (OH) des groupes ( $\text{AsO}_3\text{OH}$ ).

A part les bandes Raman attribuées en même temps que les bandes d'infrarouges, nous avons d'autres pics Raman en-dessous de 700  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 5) : 595, 500, 465, 385, 220 et 130  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région spectrale présente probablement les modes de déformation des anions arséniates, silicates et sulfates et même le recouvrement des bandes de ces ions peut exister. La bande aiguë 595  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité moyenne est attribuée aux vibrations de déformation des ions ( $\text{SO}_4$ ) suivant les travaux de Frost *et al.* (2010 *a*) sur la chalcophyllite, Frost *et al.* (2004) et Martens *et al.* (2003) sur les sulfates basiques de cuivre et Frost *et al.* (2011) sur la leogangite. Frost *et al.* (2004) et Martens *et al.* (2003) attribuent les vibrations de la chalcantite (610  $\text{cm}^{-1}$ ), de l'antlérkite (600, 606, 629, 651  $\text{cm}^{-1}$ ), de la brochantite (600, 608, 629  $\text{cm}^{-1}$ ), de la posnjakite (596, 609, 621  $\text{cm}^{-1}$ ) et de la langite (596, 609, 621  $\text{cm}^{-1}$ ) aux vibrations de déformation  $\nu_4$  des ions ( $\text{SO}_4$ ).

Frost *et al.* (2010 *a*) attribuent la vibration 607  $\text{cm}^{-1}$  de la chalcophyllite aux vibrations de déformation  $\nu_4$  des ions ( $\text{SO}_4$ ). Frost *et al.* (2011) dans leur étude des deux leogangites attribuent les vibrations (498, 519, 606, 628  $\text{cm}^{-1}$ ) et (515, 625  $\text{cm}^{-1}$ ) aux vibrations de déformation  $\nu_4$  des ions ( $\text{SO}_4$ ).

La bande 500  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité faible de la barrotite est attribuée aux vibrations de déformation des ions ( $\text{SO}_4$ ) ou ( $\text{SiO}_4$ ) ou ( $\text{AsO}_4$ ). En effet Frost *et al.* (2004), Martens *et al.* (2003) pour les sulfates de cuivre cités ci-dessus attribuent 501, 517  $\text{cm}^{-1}$  (brochantite), 507  $\text{cm}^{-1}$  (langite) et 511  $\text{cm}^{-1}$  (posnjakite) aux vibrations de déformation  $\nu_2$  des ions ( $\text{SO}_4$ ). De même Frost *et al.* (2010 *a*) attribuent les vibrations 497, 499  $\text{cm}^{-1}$  de la chalcophyllite aux vibrations de

déformation  $\nu_2$  des ions ( $\text{SO}_4$ ). Frost *et al.* (2006) dans leur étude des silicates d'uranyles attribuent  $507 \text{ cm}^{-1}$  (cuprosklodowskite),  $491.3 \text{ cm}^{-1}$  (boltwoodite) aux vibrations de déformation  $\nu_4$  des anions ( $\text{SiO}_4$ ). Sejkora *et al.* (2010) attribuent la vibration  $496 \text{ cm}^{-1}$  de la geminite aux vibrations de déformation  $\nu_4$  des ions ( $\text{AsO}_3\text{OH}$ ).

La bande  $465 \text{ cm}^{-1}$  d'intensité faible est, elle aussi, attribuée aux vibrations de déformation des ions ( $\text{SO}_4$ ) ou ( $\text{SiO}_4$ ) ou ( $\text{AsO}_4$ ). Les vibrations  $445$ ,  $463 \text{ cm}^{-1}$  de la chalcanthite, les vibrations  $440$ ,  $469$ ,  $485 \text{ cm}^{-1}$  de l'antlérite sont attribuées aux vibrations de déformation  $\nu_2$  des ions  $\text{SO}_4$  (Frost *et al.* 2004). Frost *et al.* (2006) attribuent pour les silicates d'uranyles les vibrations  $469.5 \text{ cm}^{-1}$  (uranophane),  $476.8 \text{ cm}^{-1}$  (cuprosklodowskite),  $464.8 \text{ cm}^{-1}$  (boltwoodite) aux vibrations de déformation  $\nu_2$  des ions ( $\text{SiO}_4$ ). Sejkora *et al.* (2010) attribuent les vibrations  $424$ ,  $441$ ,  $481 \text{ cm}^{-1}$  et  $421$ ,  $451$ ,  $481 \text{ cm}^{-1}$  des différentes geminites aux vibrations de déformation  $\nu_4$  des ions ( $\text{AsO}_3\text{OH}$ ).

La bande  $385 \text{ cm}^{-1}$  d'intensité moyenne est attribuée aussi aux vibrations de déformation des ions ( $\text{SiO}_4$ ) ou ( $\text{SO}_4$ ) ou ( $\text{AsO}_4$ ). Frost *et al.* (2006) pour les silicates d'uranyles attribuent  $375.7$ ,  $397.4 \text{ cm}^{-1}$  (boltwoodite),  $376.5$ ,  $398.9 \text{ cm}^{-1}$  (uranophane),  $386.9$ ,  $411 \text{ cm}^{-1}$  (cuprosklodowskite),  $413 \text{ cm}^{-1}$  (sklodowskite) aux vibrations de déformation  $\nu_2$  des ions ( $\text{SiO}_4$ ). Frost *et al.* (2010) attribuent les bandes  $371$ ,  $397 \text{ cm}^{-1}$  de la pharmacolite aux vibrations de déformation  $\nu_2$  des ions ( $\text{AsO}_3$ ). Sejkora *et al.* (2010) attribuent les vibrations  $345$ ,  $364 \text{ cm}^{-1}$  de la geminite aux vibrations de déformation  $\nu_2$  des ions ( $\text{AsO}_3\text{OH}$ ). Suivant Frost *et al.* (2004) et Martens *et al.* (2003) les vibrations  $363$ ,  $386 \text{ cm}^{-1}$  (posnjakite),  $391 \text{ cm}^{-1}$  (langite) sont attribuées aux vibrations de déformation  $\nu_2$  des ions ( $\text{SO}_4$ ). Donc, les bandes  $500$ ,  $465$ ,  $385 \text{ cm}^{-1}$  de la barrotite sont des vibrations de déformation des ions silicates, sulfates et arséniate se recouvrant les unes les autres.

Les deux dernières bandes  $220 \text{ cm}^{-1}$ , d'intensité moyenne et  $130 \text{ cm}^{-1}$ , aiguë, d'intensité très forte sont attribuées aux vibrations de la lattice en se référant à la chalcophyllite (Frost *et al.* 2010 a).

## CRISTALLOGRAPHIE AUX RAYONS X

Le diagramme de poudre (Tableau 2) est obtenu avec la camera de Gandolfi de  $114.6 \text{ mm}$  de diamètre en utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$ , filtre Ni. Les intensités relatives des réflexions sont estimées visuellement.

Plusieurs monocristaux du minéral sont d'abord examinés par la méthode de précession (filtre Ni,  $\text{CuK}\alpha$  radiation) et sur le diffractomètre Stoe IPDS-1 avec la radiation monochromatisée  $\text{MoK}\alpha$  et un détecteur de cliché d'image (imaging plate detector). Un cristal de dimensions  $0.200 \times 0.200 \times 0.010 \text{ mm}$  donnant la meilleure diffraction est alors mesuré à la Swiss-Norwegian Beam Lines (SNBL) de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Les données de diffraction sont obtenues à RT en utilisant le détecteur de

Tableau 2. Diagramme de poudre de la barrotite (Å).

$h$	$k$	$l$	$d^*_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}$	$h$	$k$	$l$	$d^*_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}$
0	0	3	<b>7.318</b>	<b>7.34</b>	<b>100</b>	1	4	4	1.890		
1	1	0	5.325	5.33	5	5	$\bar{4}$	4	1.890	1.891	10
1	1	3	4.306			2	0	11	1.830		
2	$\bar{1}$	3	4.306	4.32	5	4	1	5	1.830		
0	1	5	3.964	3.972	5	5	$\bar{4}$	5	1.830		
0	0	6	<b>3.659</b>	<b>3.670</b>	<b>90</b>	5	$\bar{1}$	5	1.830		
1	2	0	3.486	3.478	<<5	0	0	12	1.830	1.830	10
0	3	2	2.960	2.961	10	2	2	10	1.694		
2	2	1	2.643			4	$\bar{2}$	10	1.694	1.693	5
4	$\bar{2}$	1	<b>2.643</b>	<b>2.645</b>	<b>90</b>	1	5	0	1.656	1.656	5
2	2	2	2.587			1	5	4	1.586		
4	$\bar{2}$	2	<b>2.587</b>	<b>2.587</b>	<b>30</b>	6	$\bar{5}$	4	1.586		
1	1	8	2.439			2	0	13	1.586	1.585	<<5
2	$\bar{1}$	8	2.439			6	0	0	<b>1.537</b>	<b>1.537</b>	<b>50</b>
0	0	9	2.439	2.440	<<5	3	4	0	1.516	1.517	10
2	2	4	2.395			3	4	2	1.502		
4	$\bar{2}$	4	<b>2.395</b>	<b>2.396</b>	<b>25</b>	7	$\bar{4}$	2	1.502		
2	2	5	2.277			7	$\bar{3}$	2	1.502	1.502	10
4	$\bar{2}$	5	<b>2.277</b>	<b>2.278</b>	<b>15</b>	3	3	8	1.490		
2	3	0	2.116	2.117	5	6	$\bar{3}$	8	1.490	1.491	10
3	2	3	2.033			1	6	0	1.406	1.406	5
5	$\bar{3}$	3	2.033			4	4	0	<b>1.331</b>	<b>1.331</b>	<b>20</b>
5	$\bar{2}$	3	2.033								
2	2	7	2.030	2.032	10						
1	4	1	2.004	2.003	5						
2	0	10	1.982								
1	4	2	1.980	1.981	5						

\*Basé sur la symétrie trigonale,  $a = 10.650$ ,  $c = 21.954$  Å

cliché d'image MAR345 à la longueur d'onde 0.79953 Å et à une distance cristal-détecteur de 150 mm. Les images de diffraction ont été collectées avec 1° de rotation-phi et en mode de constante dose. Les données de diffraction observées sont indexées en réseau hexagonal avec les paramètres de maille affinés en utilisant 2000 réflexions et donnent les résultats suivants :  $a = 10.650$  (2),  $c = 21.954$  (7) Å,  $V = 2156.3$  (6) Å<sup>3</sup>, trigonale, groupe d'espace P3<sub>1</sub> ou P3<sub>2</sub> et Z = 3. Les plans 0kl et hk3 de l'espace réciproque reconstruit



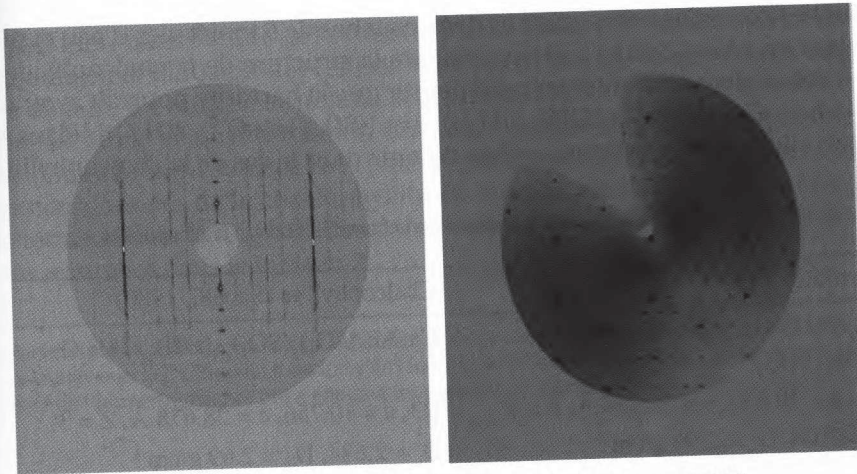


Figure 9 : Les plans 0kl et hk3 de l'espace réciproque reconstruit

sont présentés dans la figure 9. Le diagramme de diffraction montre des réflexions très nettes dans les plans hk0, hk1 etc. avec des fortes réflexions montrant une pseudosymétrie d'une sous-maille avec  $a_{\text{sub}} = a/(2\sqrt{3})$ . D'autre part, toutes les réflexions, à l'exception de 00l, sont diffuses dans la direction de l'axe  $c^*$ . De nombreux cristaux ont été testés mais tous présentent cette forte diffusion dans leurs diagrammes de diffraction. Les caractéristiques des diagrammes de diffraction confirment la similarité du minéral avec la chalcophyllite. Concernant les réflexions 00l, seules existent les réflexions  $l = 3n$  correspondant à l'axe hélicoïdal  $3_1$  ou  $6_2$  suivant l'axe  $c$ , contrairement à la chalcophyllite qui a une maille hexagonale centrée R et un groupe d'espace  $R\bar{3}$ . Le maillage du minéral, avec le plan de miroir (100) comme dans le cas de la chalcophyllite (Sabelli 1980), est également très probable. La diffusion de toutes les réflexions suivant l'axe  $c^*$  a empêché l'extraction des intensités intégrées sûres à partir des images enregistrées et n'a pas permis d'obtenir un modèle structural fiable pour le minéral.

## DISCUSSION ET CONCLUSION

La barrotite est un minéral hydraté de Cu et d'Al très complexe ; il contient des anions de silicate, de sulfate et d'arséniates et il est en relation avec la chalcophyllite mais il contient moins d'eau et des anions différents. Les paramètres de la maille élémentaire et la symétrie indiquent que le minéral est en forte relation avec la chalcophyllite. Cependant il possède une distance entre les couches ( $d = 7.32 \text{ \AA}$ ) plus courte que celle de la chalcophyllite ( $9.56 \text{ \AA}$ ). La caractéristique dominante de la structure de la chalcophyllite est l'arrangement des polyèdres de Cu et d'Al en couches complexes, auxquels les tétraèdres d'As sont liés par une face. Les couches sont connectées entre elles par un système de liaisons d'hydrogène dans lequel les groupes  $\text{SO}_4$  sont immergés. Cela veut dire que la chalcophyllite (Sabelli 1980) possède des couches structurales  $[\text{Cu}_9\text{Al}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_{12}6(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$  avec des inter-

couches contenant elles-mêmes deux couches de 6 molécules d'eau et possédant en plus  $1.5(\text{SO}_4)^{-2}$ . Si on compare la structure de la chalcophyllite à la formule de la barrotite, on peut penser que la barrotite pourrait avoir des couches  $[\text{Cu}_9\text{Al}(\text{HSiO}_4)_2(\text{OH})_{12}6(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$  et  $[(\text{SO}_4)(\text{HAsO}_4)_{0.5}2(\text{H}_2\text{O})]^{-2}$  dans les intervalles étroits des intercouches comme dans le cas de la chalcophyllite.

Tableau 3. Données comparatives de la barrotite et de la chalcophyllite.

Barrotite	Chalcophyllite (Sabelli, 1980)
$\text{Cu}_9\text{Al}(\text{HSiO}_4)_2[(\text{SO}_4)(\text{HAsO}_4)_{0.5}](\text{OH})_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_9\text{Al}(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{OH})_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
$P3_1$ , $a = 10.650$ , $c = 21.954 \text{ \AA}$ , $Z = 3$	$R\bar{3}$ , $a = 10.756$ , $c = 28.678 \text{ \AA}$ , $Z = 3$
$D_c = 3.00$ , $D_m = 2.90 \text{ g/cm}^3$	$D_c = 2.684$ , $D_m = 2.69 \text{ g/cm}^3$
Bleu intense	Vert émeraude à bleu vert
$H = 2$ , clivage (001) parfait	$H = 2$ , clivage (001) parfait
Uniaxial (-), $\omega = 1.652$ , $\varepsilon = 1.576$	Uniaxial (-), $\omega = 1.618$ , $\varepsilon = 1.552$
Pleochroïsme: $\omega = \text{bleu}$ , $\varepsilon = \text{bleu clair}$	Pleochroïsme: $\omega = \text{bleu vert}$ , $\varepsilon = \text{incolore}$

On peut également imaginer que les tétraèdres  $[\text{SO}_4(\text{HAsO}_4)_{0.5}]$  dans la barrotite pourraient faire partie des couches essentielles d'une manière désordonnée et que les molécules d'eau se trouvent entre les couches. Cette disposition pourrait expliquer pourquoi l'axe  $c$  de la barrotite est plus court que l'axe  $c$  de la chalcophyllite.

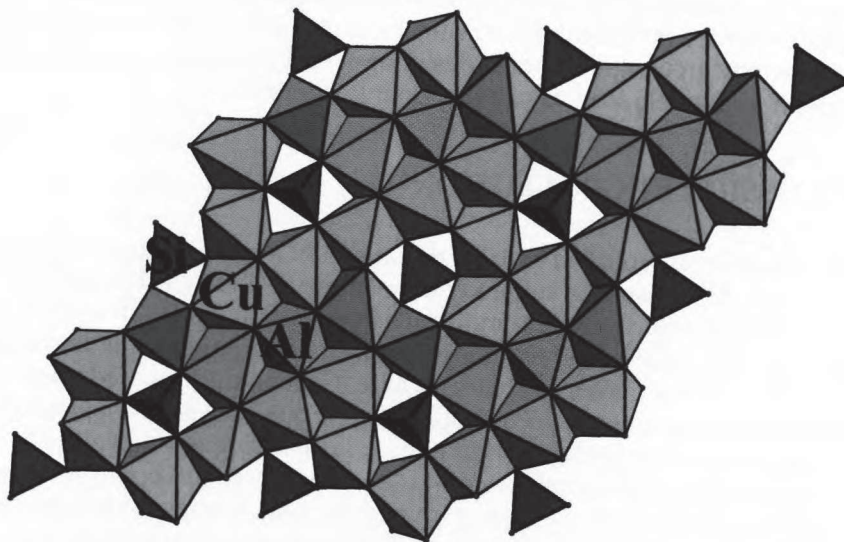


Figure 10. La couche principale de la barrotite obtenue sur la base des coordonnées de la chalcophyllite en remplaçant les tétraèdres d'As par les tétraèdres de Si.

Cependant, dans l'étude de la structure, avec plusieurs cristaux, nous avons toujours eu la diffusion des réflexions suivant l'axe  $c^*$ , ce qui nous a empêché de faire un modèle structural acceptable. Mais cette étude montre que la barrotite est en étroite relation cristallographique avec la chalcophyllite et que nous avons pu construire la couche principale de la barrotite sur la base des coordonnées de la chalcophyllite en remplaçant les tétraèdres d'As par les tétraèdres de Si (Fig. 10). Les données comparatives des deux minéraux sont résumées dans le tableau 3.

**Remerciements :** Nous remercions un membre de la Commission (anonyme) de ses critiques constructives et le Dr. Eugen Libowitzky de l'Institut de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Vienne (Autriche) qui a effectué les spectres de Raman et IR.

## REFERENCES

- ANDREEV, G.B., FEDOSEEV, A.M., PERMINOV, V.P., BUDANTSEVA, N.A.** (2003) : *Radiochemistry* (Moscow, Russian Federation) (Translation of Radiokhimiya), **45** : 488.
- AYLWARD, G., FINDLAY, T.** (2002) : *SI Chemical Data*, fifth edition. John Wiley and Sons, Australasia, Milton.
- CEJKA, J.** (1999) : *Rev. Mineral.*, **38** : 521. references therein.
- CHEMNORUKOV, N.G., KORTIKOV, V.E.** (2000) : *Radiochemistry* (Moscow, Russian Federation) (Translation of Radiokhimiya), **42** : 446.
- CHEMNORUKOV, N.G., KORTIKOV, V.E.** (2002) : *Radiochemistry* (Moscow, Russian Federation) (Translation of Radiokhimiya), **44** : 446.
- CHEMNORUKOV, N.G., KORTIKOV, V.E.** (2002 a) : *Zh. Neorg. Khim.*, **47** : 232.
- CHEMNORUKOV, N.G., KNYAZEV, A.V., SERGACHEVA I.V.** (2003) : *Zh. Neorg. Khim.*, **48** : 213.
- COOPER, M. A., HAWTHORNE F. C.** (1995) : The crystal structure of geminite,  $\text{Cu}^{+2}(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ , a heteropolyhedral sheet structure. *Canadian Mineralogist.*, **33** : 1111 – 1118.
- FARMER, V.C.** (1974) : The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society Monograph 4, Mineralogical Society, London : 156 – 160.
- FROST, R.L., WILLIAMS, P.A., MARTENS, W., LEVERETT, P., KLOPROGGE, J.T.** (2004) : Raman spectroscopy of basic copper II and some complex copper II sulfate Minerals: implications for hydrogen bonding. *American Mineralogist*, **89** : 1130 – 1137.
- FROST, R.L., CEJKA, J., WEIER, M.L., MARTENS, W.** (2006) : Molecular structure of the uranyl silicates – a Raman spectroscopic study. *Journal of Raman spectroscopy*, **37** : 538 – 551.
- FROST, R.L., PALMER, S.J., BAHFENNE, S., CEJKA, J., SEJKORA, J., PASIL, J.** (2010) : Raman spectroscopic study of the hydroxyl – arsenate mineral pharmacolite  $\text{Ca}(\text{HAsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : implications for aquifer and sediment remediation. *Journal of Raman spectroscopy*, **41** (10) : 1348 – 1352.
- FROST, R.L., PALMER, S.J., KEEFFE, E.C.** (2010 a) : Raman spectroscopic study of the hydroxy – arsenate – sulfate mineral chalcophyllite  $\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{24} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Raman spectroscopy*, **41** : 1769 – 1774.
- FROST, R.L., REDDY, B.J., KEEFFE, E.C.** (2010 b) : Structure of selected basic copper II sulphate minerals based upon spectroscopy: implications for hydrogen bonding. *Journal of Molecular structure*, **977**, (1 – 3) : 90 – 99.

- FROST, R.L., XI, Y., PALMER, S.J.** (2011) : The structure of the mineral leogangite  $\text{Cu}_{10}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – implications for arsenic accumulation and removal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **82** (1) : 221 – 227.
- GARBEV, K., GASHARVA, B., BEUCHLE, G., KREISZ, S., STEMMERMANN, P.** (2008) : First observation of  $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH}) - \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$  phase transformation upon thermal treatment in air. *Journal of the American Ceramic Society*, **91** : 263 – 271.
- HYBLER, J., ONDRUS, P., CISAROVA, I., PETRICEK, V., VESELOVSKY, F.** (2003) : Crystal Structure of lindackerite,  $(\text{Cu,Co,Ni})\text{Cu}_4(\text{AsO}_4)_28\text{AsO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  from Jachymov, Czech Republic. *European Journal of Mineralogy*, **15** : 1035 – 1042.
- KELLER, P.** (1971) : Kristallchemie der Phosphate – und Arsenat – Mineralie unter besonderer Berücksichtigung der Kationen – Koordinationspolyeder und des Kristallwassers. Teil. I: die Anionen der Phosphat – und Arsenatmineralie. *Neus Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* : 491 – 510.
- KUZMENKO, A.B.** (2005) : Kramers-kroning constrained variational analysis of optical spectra. *Rev. Sci. Instr.*, **76** (8) : 83108 – 83109.
- MANDARINO, J.A.** (1981) : The Gladstone – Dale relationship: Part IV: The compatibility concept and its application. *Canadian Mineralogist*, **19** : 441 – 450.
- MARI, G.** (1992) : *Les anciennes mines de cuivre du Dôme de Barrot (Alpes- Maritimes)*, 112 p. Editions Serre, Nice.
- MARTENS, W., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T., WILLIAMS, P.A.** (2003) : Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates – implications for copper corrosion and “bronze disease”. *Journal of Raman Spectroscopy*, **34** : 145 – 151.
- McMILLAN, P.F.** (1984) : Structural studies of silicate glasses : Applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, **69** : 622–644.
- PRINCIPE, M., PUSHCHAROVSKY, D. Y., SARP, H., FERRARIS, G.** (1996) : Comparative crystal chemistry of geminite  $\text{Cu}[\text{AsO}_3\text{OH}]\text{H}_2\text{O}$  and minerals related to it. *Moscow Univ. Bull. Series 4, Geol.* **4** : 66 – 74 (in Russian).
- PUSHCHAROVSKY, D. Y., TEAT, S. J., ZAITSEV, V. N., ZUBKOVA, N. V., SARP, H.** (2000) : Crystal structure of pushcharovskite. *European Journal of Mineralogy*, **12** : 95 – 104.
- RASTSVETAeva, R.K., CHUKANOV, N.V., ZADOV, A.E.** (2009) : Refined Structure of Afwillite from the Northern Baikal Region. Structure of inorganic Compounds. *Crystallography Reports*, **54** (3) : 418 – 422.
- SABELLI, C.** (1980) : The crystal structure of chalcophyllite, *Zeitschrift für Kristallographie*, **151** : 129 – 140.
- SARP, H., MARI, G., MARI, D., ROLLAND, P.** (1994) : Contribution à l'étude minéralogique des indices cuprifères de Roua (Daluis, Alpes – Maritimes, France). *Riviera Scientifique*, Nice **78** : 47 – 56.
- SARP, H., CERNY, R.** (1998) : Description and crystal structure of Yvonite,  $\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$ . *American Mineralogist*, **83** : 383 – 389.
- SARP, H., CERNY, R.** (1999) : Gilmarite,  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ , a new mineral : Its description and crystal structure. *European Journal of Mineralogy*, **11** : 549 – 555.
- SEJKORA, J., CEJKA, J., FROST, R.L., BAHFENNE, S., PLASIL, J., KEEFFE, E.C.** (2010) : Raman spectroscopy of hydrogen – arsenate group ( $\text{AsO}_3\text{OH}$ ) in solid-state compounds phase geminite  $\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  from different geological environments. *Journal of Raman spectroscopy*, **41** : 1038 – 1043.
- SUMIN DE PORTILLA, V.I.** (1974) : OH Groups and the Structure of Picroparmacolite by IR Spectroscopy. *American Mineralogist*, **59** : 807 – 810.
- VINCHON, C.** (1984) : *Sédimentogénèse et métallogénèse du Permien du Dôme de Barrot (Alpes – Maritimes)*. Thèse d'état. Document B.R.G.M., n° 70, 445 p.