

CONTRIBUTION A LA MINÉRALOGIE DES ARSÉNIATES, PHOSPHATES ET VANADATES DE CUIVRE

I. — ARSÉNIATES DE CUIVRE

PAR C. GUILLEMIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie. Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Cette première partie est consacrée à l'étude des arsénates de cuivre et de leurs combinaisons naturelles avec des cations monovalents ou bivalents. Dans ce travail une nouvelle espèce est décrite, la duftite, ayant dû être séparée en deux espèces structuralement différentes : duftite α , orthorhombique holoèdre et duftite β orthorhombique sphénoïdale, formant une série isomorphe complète avec la conichalcite. Un certain nombre d'espèces ont pu être discréditées : trichalcite = tyrolite ou langite, freirinite = lavendulanite, cuproplombite = bayldonite, parabayldonite = terme de passage entre la duftite β et la conichalcite.

L'auteur redéfinit les espèces : lindackérite, la vendulanite, et tyrolite.

Un certain nombre d'espèces étudiées ont pu être obtenues synthétiquement, en particulier, l'euchroïte, l'érinite, la lavendulanite, la conichalcite, la bayldonite, la duftite α .

Certains arsénates de cuivre se transforment en présence d'eau en d'autres espèces plus stables, c'est le cas de : l'euchroïte, la lindackérite, la lavendulanite, la chalcophyllite, la liroconite, qui donnent de l'olivénite ; de la tyrolite qui suivant le pH se transforme en olivénite ou en conichalcite.

Ces résultats ont permis d'établir des hypothèses sur la formation et la filiation des divers arsénates de cuivre. Par ces recherches l'auteur a reconnu ces minéraux dans de nombreux gîtes où ils n'étaient pas signalés ; en particulier, les gisements d'Anozel (Vosges) et de Hassian ed Diab (Maroc) présentent par la variété et la richesse de leur minéralisation un intérêt particulier.

INTRODUCTION

Différentes raisons nous ont amenés à étudier ces espèces minérales. A l'exception de quelques-unes, ayant possédé un intérêt économique épisodique (pseudomalachite, bayldonite, chalcolite, mottramite), elles sont considérées comme rares; nous pensons toutefois qu'elles sont généralement méconnues ou confondues avec d'autres minéraux plus communs, présentant certains caractères analogues. Nous montrerons la présence fréquente des arséniates de cuivre dans les gîtes oxydés.

Ce groupe de minéraux était riche en espèces douteuses ou mal définies. Nous avons été amenés à en parfaire la description et parfois à les redéterminer.

Aucune recherche n'avait été faite sur les conditions de formation et la paragenèse de ces espèces, malgré l'intérêt qu'il y avait à les reconnaître dans les parties oxydées des gîtes. Nous avons déjà étudié en détail un gîte riche en arséniates et en vanadates, celui du cap Garonne, Var (1952) et nous avons pu acquérir quelques idées sur l'apparition de ces composés.

Nous avons donc effectué d'une part, une étude de minéralogie descriptive mettant à contribution toutes les ressources de cette discipline; d'autre part, des synthèses, dans des conditions variables, nous ont permis de définir les facteurs régissant l'apparition des arséniates, phosphates et vanadates de cuivre. Nous avons eu l'heureuse fortune de pouvoir obtenir artificiellement la plupart de ces espèces et par conséquent de pouvoir présenter un tableau logique de leur mode de formation et de leurs relations mutuelles.

MÉTHODES

A. — MINÉRALOGIE DESCRIPTIVE

1) PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Toutes les espèces se présentant en cristaux bien formés avaient déjà été étudiées, soit optiquement, soit par les rayons X; restaient inconnues les constantes cristallographiques d'espèces en cristaux très petits, déformés ou polysynthétiques. Cependant nous avons pu en opérant sur des spécimens de 1 à 2/10 de mm. définir la maille de quelques espèces.

2) PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

En plus des caractères physiques classiques : (faciès, couleur, éclat, cassure, clivage, dureté), nous nous sommes attachés à déterminer avec la plus grande précision la densité par la méthode hydrostatique que nous avons déjà utilisée (Guillemin, 1952) mais avec une microbalance au 1/100°. Nous avons aussi fréquemment employé la méthode des liqueurs denses (en particulier liqueur de Clérici).

Nous avons étudié, avec une attention particulière, les propriétés optiques par les méthodes classiques.

Pour les indices de réfraction, nous avons utilisé entre 1,81 et 2,0, les liquides d'indice de Meyrowitz (1952).

3) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Analyse qualitative.

Effectuée par des microméthodes (Guillemin, 1953) sur des cristaux isolés soigneusement à l'aide de la loupe binoculaire. Nous avons eu souvent recours à l'analyse spectrographique.

Analyse quantitative.

Dans certains cas, des macroanalyses étaient possibles, mais souvent la rareté du minéral nous amena à employer des méthodes microanalytiques.

Nous exposons rapidement pour chaque cas, les principes et la marche à suivre, ce qui permet de vérifier la sensibilité et les erreurs possibles.

Étude de la déshydratation.

Nous nous sommes attachés à définir sous quelle forme, l'eau se trouvait dans ces espèces ; nous avons fréquemment rencontré des difficultés, nombre de ces minéraux pouvant absorber de fortes quantités d'eau. Les conditions de déshydratation ont été établies, soit par des micropesées à intervalles réguliers de température, ceci pour des minéraux rares, n'ayant pu être reproduits, soit par l'emploi de la thermobalance de Chevenard. Nous donnons les courbes thermopondérales obtenues, le gradient de température étant de 100° heure. Dans les cas complexes, nous avons utilisé la méthode d'analyse thermique différentielle et vérifié par leur diagramme de Debye-Scherrer les différentes phases formées.

Stabilité.

Nous avons essayé l'action de l'eau à des pH variables, sur les arsénates, phosphates et vanadates de cuivre. Certains se sont montrés instables, se transformant en d'autres espèces naturelles.

Nous avons pu ainsi établir des filiations présentant un intérêt paragénétique.

B. — FORMATION DES ARSÉNATES, PHOSPHATES ET VANADATES DE CUIVRE

1) PARAGÉNÈSE DES ESPÈCES MINÉRALES.

Tous les minéraux étudiés ont été au moins déterminés par leur diagramme de poudre. Nous avons pu établir un ordre de succession entre ces diverses espèces, ce qui nous a servis à définir les meilleurs méthodes de synthèse.

2) SYNTHÈSES.

a) par oxydation dans les conditions naturelles de sulfures et arséniosulfures.

Nous avons réalisé un appareil permettant de placer les minéraux primaires dans les conditions régnant dans une zone d'oxydation : action alternative de l'eau d'infiltration et de l'oxydation par l'air.

M. Montagne nous conseillant d'utiliser l'air comprimé comme agent moteur, nous avons mis au point l'appareil suivant (fig. I-1) ; en réglant l'admission d'air d'une façon très lente, nous pouvons avoir une aspersion toutes les cinq minutes. Il serait cependant utile de pouvoir dessécher les minéraux entre chaque humidification afin d'augmenter la rapidité de l'oxydation (ce qui nous placerait dans les conditions idéales d'un climat désertique).

Nous avons employé l'eau ordinaire ; les produits à oxyder avaient été passés au tamis 150, nous avons réalisé des mélanges de tennantite, chalcoppyrite, smaltite, chloantite avec de petites quantités de pyrite. Les réactions se produisent très lentement ; après 6 mois, nous avons obtenu de l'érythrite, de l'annabergite et de la lavendulanite.

Une autre expérience, conduite pendant un an, nous a donné une poudre verdâtre qui s'est révélée être de l'olivénite.

Cependant cette méthode ne permet pas un contrôle strict des conditions expérimentales et est, de plus, beaucoup trop lente ; c'est pourquoi nous nous sommes tournés vers des synthèses plus chimiques, tout en restant dans des conditions proches des conditions naturelles.

b) par interaction à froid de produits chimiques.

Aussi souvent que possible, nous avons utilisé des sels pouvant se trouver dans la nature, à des pH normaux pour des

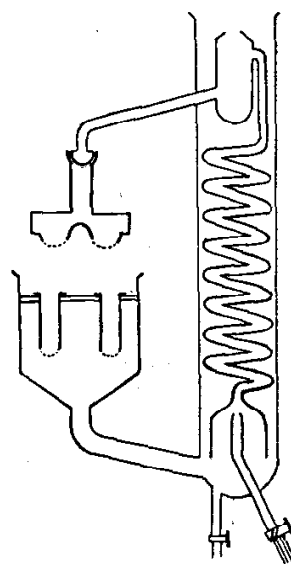


FIG. I-1. — Appareil à circulation continue.

eaux supergènes (pH compris entre 3 et 10). Nous avons accéléré la vitesse des réactions par agitation.

c) **par hydrolyse ou par interaction entre un produit solide et un anion ou cation en solution.**

Nous avons effectué ces réactions à des températures variables, soit à l'ébullition, soit en tubes scellés entre 160 et 200°.

La température élevée permet d'obtenir des réactions rapides, la pression ne jouant qu'un rôle accessoire puisque nous sommes en phase liquide.

Par action d'un cation en solution sur un solide en poudre, nous avons effectué des transformations plus ou moins complètes et réalisé des synthèses encore inconnues.

CLASSIFICATION SUIVIE

Nous avons divisé notre exposé en trois parties :

Les arséniates de cuivre.

Les phosphates de cuivre.

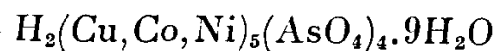
Les vanadates de cuivre.

L'inconvénient majeur de cette division est de séparer parfois des séries isomorphes mais celles-ci sont rares et ces minéraux appartiennent généralement à des types de gîtes entièrement différents.

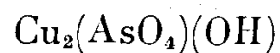
Nous résumons en deux tableaux les correspondances entre ces minéraux. Nous ne citons que les espèces étudiées, en tenant compte des résultats de nos recherches.

ARSÉNIATES

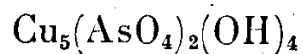
Lindackérite



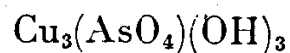
Olivénite



Erinite



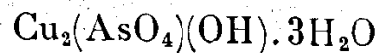
Clinoclasite



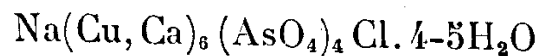
—

—

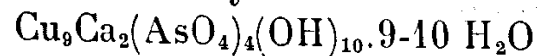
Euchroïte



Lavendulanite



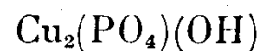
Tyrolite



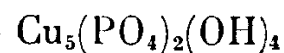
PHOSPHATES

—

Libéthénite

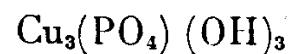


Pseudomalachite



—

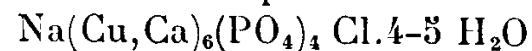
Cornétite



—

—

Sampléïte



—

VANADATES

—

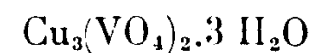
—

—

—

—

Vollborthite



—

—

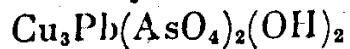
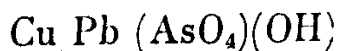
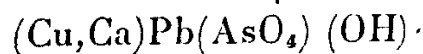
—

ARSÉNIATES

Conichalcite



Bayldonite

Duftite α Duftite β 

—

—

Zeunérite



Métazeunérite



—

PHOSPHATES

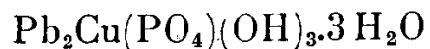
—

—

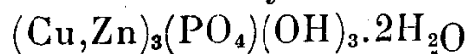
—

—

Tsumebite



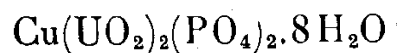
Veszelyite



Chalcolite



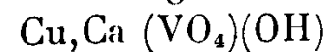
Métachalcolite



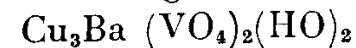
—

VANADATES

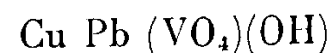
Tangéïte



Vésignieïte



Mottramite



—

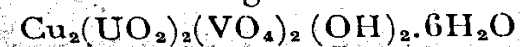
—

—

—

—

Sengiérite



LES ARSÉNIATES DE CUIVRE

Ces minéraux sont généralement considérés comme des raretés; cependant nous estimons que, s'ils n'ont qu'un rôle accessoire en tant que minerais, du moins sont-ils largement répandus dans les gîtes cuprifères; en particulier, tous les gîtes, contenant de l'arsenic dans les minéraux primaires, sont susceptibles de fournir des arséniate de cuivre dans les zones d'oxydation. Leur réputation de minéraux peu communs vient des difficultés de diagnose et nos recherches sur certains gîtes nous ont montré qu'ils étaient fréquents.

Le premier arséniate de cuivre décrit est l'olivénite, signalée en 1786 par Klaproth sous le nom d'arseniksaures Kupfererz, mais bien avant, différents auteurs avaient reconnu l'existence de « malachite » de couleur plus foncée et contenant de l'arsenic. 39 noms différents ont été donnés aux 13 minéraux qui entrent dans le cadre de cette étude et qui sont :

ARSÉNIATES DE CUIVRE.

Euchroïte	: $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
Olivénite	: $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Staszycit, leucochalcite).
Erinite	: $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ (Cornwallite).
Clinoclasite	: $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$ (Sidérochalcite, aphanèse).

ARSÉNIATES DE CUIVRE ET DE CATIONS DIVALENTS.

Lindackerite	: $\text{H}_2 \cdot (\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni})_5(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
Lavendulanite	: $\text{Na}(\text{Cu}, \text{Ca})_6(\text{AsO}_4)_4 \text{Cl} \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$ (Freirinite).
Tyrolite	: $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot 9-10\text{H}_2\text{O}$.
Conichalcite	: $\text{CuCa}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Barthite, higginsite).
Bayldonite	: $\text{Cu}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2$ (Cuproplumbite, en partie arsentsumebite).
Duftite α	: $\text{CuPb}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (en partie arsentsumebite).
Duftite β	: $(\text{Cu}, \text{Ca})\text{Pb}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Parabayldonite).
Zeunérite	: $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
Métazeunérite	: $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

LES ARSÉNIATES DE CUIVRE

Il nous a paru intéressant de considérer conjointement les arsénates de cuivre naturels et artificiels; ces derniers ont été étudiés récemment par Guérin, Duc-Maugé et surtout par Mas, dont le travail nous a été fort utile pour préparer des produits bien définis afin de vérifier si certains ne correspon-
daient pas à des espèces minérales.

Mas admet l'existence des arsénates de cuivre suivants :

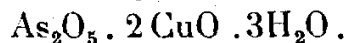


Parmi ces composés étaient déjà connues : $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{CuO} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Debray, 1861; Goguel, 1894), $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Debray, 1861; Friedel, 1876), enfin, le biarséniate pentacuprique de teneur en eau incertaine, avait été préparé par Salkowsky (1868) et Hirsh (1890).

Mas ne cite pas l'arséniate tricuprique anhydre obtenu par Coloriano (1886).

Nous avons laissé de côté les biarsénates monocupriques qui n'étant stables qu'au contact de solutions très acides (71,4 et 61 % d' As_2O_5) n'ont pratiquement aucune chance d'être rencontrés dans un gîte minéral.

ARSÉNIATE BICUPRIQUE TRIHYDRATÉ (A.B.T.)



Ce corps fut obtenu par Debray (1861); Coloriano (1886) et Goguel (1894) l'étudièrent ensuite. Debray opérait par évaporation à 70° d'une solution de carbonate de cuivre dans de l'acide arsénique en excès.

Coloriano laisse déposer l'arséniate à froid ; Goguel abandonne à l'évaporation lente, une liqueur d'acétate de cuivre précipitée par un très léger excès d'acide arsénique. Mas (1949) préconise deux méthodes, l'une est celle de Debray et l'autre est basée sur l'acidification de l'arséniate tétracuprique.

Nous avons essayé toutes ces méthodes et avons obtenu les meilleurs résultats avec celle de Debray modifiée par Coloriano. En effet l'acidification a lieu plus ou moins facilement suivant la taille des cristaux d'arséniate tétracuprique et la méthode de Goguel (qui ne donne pas les concentrations de ses solutions) nous a conduit à un dépôt de biarséniate pentacuprique décahydraté.

Préparation.

Dissoudre 9,2 gr d' As_2O_5 anhydre dans 100 cm^3 d'eau. Ajouter lentement 3,5 gr de malachite fraîchement préparée. Abandonner à la température ordinaire.

Il précipite lentement un corps blanc verdâtre, plus ou moins bien cristallisé (diagr. 2, tabl. I-1) qui est l'arséniate bicuprique trihydraté.

Propriétés physiques.

Ce sel se présente en petits cristaux ou en poudre, d'un vert très clair. La densité des cristaux est de $3,08 \pm 0,01$.

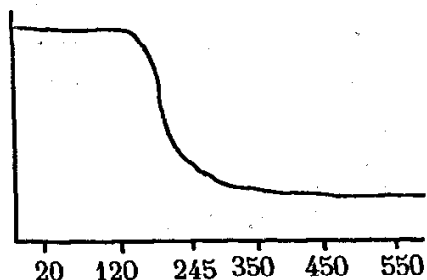
Les cristaux sont biaxes, l'angle d'extinction est de 12° . Le plan des axes optiques se trouve dans le plan d'aplatissement.

$$n_g : 1,690 \pm 0,001. \quad n_p : 1,685 \pm 0,001.$$

Propriétés chimiques.

Comme l'a montré Mas (1949), l'A. B. T. s'hydrolyse directement en arséniate tétracuprique ; cette hydrolyse se fait très facilement à chaud (30 minutes à l'ébullition), plus lentement à froid (quelques jours). Il ne pourra donc être rencontré que tout à fait exceptionnellement dans la nature.

D'après la courbe de déshydratation il se forme à 200° de l'arséniate bicuprique anhydre, la dernière molécule d'eau est perdue entre 200 et 350° et il apparaît alors le pyroarséniate de cuivre $\text{As}_2\text{O}_7\text{Cu}_2$ presque blanc (fig. I-2).



ARSÉNIATE TRICUPRIQUE TÉTRAHYDRATÉ



FIG. I-2. — Courbe thermopondérale de l'arséniate bicuprique trihydraté.

Ce corps avait été signalé par Debray qui l'obtenait par action du nitrate de cuivre sur l'arséniate de chaux à 60°. D'après Hirsh (1890) il se forme par action de l'acétate de sodium sur des filtrats provenant de la double décomposition entre le chlorure cuivrique et l'arséniate acide de sodium. Mas (1949), Guérin et Duc Maugé (1952) précisent les conditions requises pour sa préparation et soulignent les difficultés qu'elle présente.

Malgré de nombreux essais, nous n'avons pu réussir à préparer ce corps, bien que ces tentatives nous aient permis d'effectuer la synthèse de $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, corps qui existe dans la nature sous le nom d'euchroïte et qui n'avait pas été signalé par les précédents auteurs.

Nous avons opéré suivant les méthodes préconisées par Mas, Guérin et Duc-Maugé, celle de Debray conduisant à un corps complexe de formule $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot x \text{Cl}_2\text{Ca} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ et celle de Hirsh, au biarséniate pentacuprique décahydraté.

a) Méthode de Mas (1949) :

Placer en suspension 2 gr de biarséniate pentacuprique décahydraté (BPD) dans 200 cm³ d'eau et agiter à froid pendant quatre jours. Laver et sécher.

Nos essais nous ont montré la formation lente de petits cristaux (2 à 3/100 de mm) de couleur vert émeraude. Isolés par lévigation, ce composé a fourni un diagramme identique à celui de l'euchroïte naturelle (diagr. 1.2, tabl. I-2).

Après 20 jours d'agitation, il s'est formé de l'arséniate tétracuprique monohydraté (olivénite), de l'arséniate tétracuprique tétrahydraté (euchroïte) et il reste du biarséniate pentacuprique décahydraté non transformé. L'arséniate neutre n'est pas apparu.

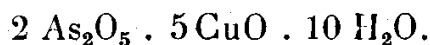
b) Méthode de Mas modifiée par Guérin et Duc-Maugé.

Mettre en suspension 2,44 gr d'hydroxyde de cuivre (préparé suivant la méthode de Pélignot (1861) et fournissant un spectre (diagr. 1, tabl. 1) identique à celui du produit utilisé par Mas) dans 4,4 cm³ d'acide arsénique à 33,3 % étendus à 50 cm³ avec de l'eau. Agiter. L'arséniate neutre doit se former après une quinzaine de jours.

Nos essais nous conduisent après un mois d'agitation à un mélange surtout riche en biarséniate pentacuprique décahydraté et en Cu(OH)₂.

Parmi les propriétés de l'arséniate tricuprique tétrahydraté données par Mas (1949), il faut surtout retenir son domaine d'existence très restreint (pH de 2,8 à 3,2) et sa facilité d'hydrolyse en olivénite ; ceci rend sa présence problématique dans les gîtes, pour peu qu'il existe artificiellement.

BIARSÉNIATE PENTACUPRIQUE DÉCAHYDRATÉ (BPD)



Ce sel signalé par Salkowsky (1868) et Hirsh (1890) a été étudié d'une manière très complète par Mas (1949). Nous avons suivi le mode opératoire de cet auteur pour préparer ce composé qui, comme nous le verrons, nous a servi de matière première pour nombre de nos synthèses.

Préparer une solution de 9,2 gr d'anhydride arsénique dans 200 cm³ d'eau. Ajuster le pH à 3 avec de l'ammoniaque diluée. Verser lentement en agitant 100 cm³ d'une solution à 25 % de sulfate de cuivre (SO₄Cu, 5 H₂O). Le pH est continuellement réajusté à 3 avec de l'ammoniaque (afin d'éviter une acidification qui conduirait à l'arséniate bicuprique trihydraté). Filtrer. Laver à l'eau froide et laisser sécher lentement à l'air.

Propriétés.

Le corps, d'un bleu très pâle, est mal cristallisé, son diagramme de Debye-Scherrer montre des raies larges. Sa densité est de $3,13 \pm 0,04$.

Il ne présente aucune forme cristalline discernable mais la parenté de son diagramme avec celui de la lindackerite fibreuse permet de le considérer comme monoclinique.

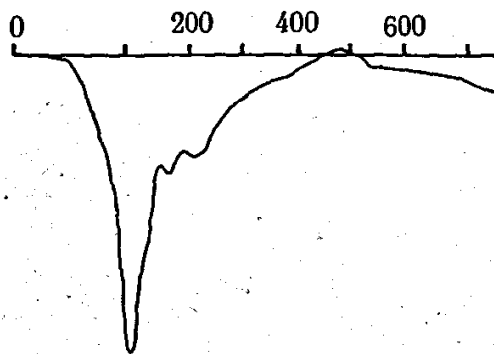


FIG. I-3. — Courbe d'analyse thermique différentielle du biarséniate pentacuprique décahydraté.

Le BPD se déshydrate facilement, il perd 8,6 % d'eau entre 20 et 100° et sa courbe d'analyse thermique différentielle (fig. I-3) présente un pic important à cette température qui correspond à un changement de structure, l'eau res-

tante (8,4 %) s'éliminant entre 100 et 380°.

Des diagrammes de Debye-Scherrer effectués sur du BPD pleinement hydraté, du BPD porté une heure à 80°, et un jour à 100° montrent (tabl. I-3) que le BPD porté une heure à 80° contient les deux phases ; les phénomènes de résonance trouvés dans ces diagrammes indiquent un corps avec une structure lamellaire dont les feuilletés se déshydratent suivant un ordre déterminé ; cette structure explique la tendance de ce composé à absorber d'autres ions, comme nous le verrons en étudiant la lavendulanite.

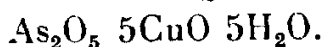
Mas a montré que le BPD existait à l'état métastable. Son hydrolyse à froid conduit lentement à la formation de l'euchroïte, puis de l'olivénite. L'hydrolyse à chaud se fait, très rapidement en pH acide, mais difficilement en pH alcalin où elle s'effectue seulement après 48 heures de chauffage à 180°.

État naturel.

Le BPD offre un diagramme de Debye-Scherrer très proche de celui fourni par la lindackerite fibreuse qui se trouve à

Joachimstal. Nous reparlerons plus longuement de ce minéral en étudiant la lindackerite.

ARSÉNIATES PENTACUPRIQUES PENTAHYDRATÉ



Ce sel a été signalé par Mas (1949). Par la suite Guérin et Duc-Maugé (1952) en ont précisé les conditions de formation.

Préparation.

Agiter pendant 4 jours, 2 gr de BPD avec 100 cm³ d'une solution d'ammoniaque à 5 gr par litre. Laver à l'eau et sécher sous vide sulfurique.

Propriétés.

Poudre verte, irrésoluble au microscope, le spectre (tabl. 1) est identique à celui obtenu par Mas (1949) (1). La courbe de thermobalance (fig. I-4) montre deux départs successifs d'eau : 5,9 % entre 40 et 140° et 6,1 % entre 140 et 470°.

Contrairement à l'opinion de Mas, ce corps s'hydrolyse pour donner de l'olivénite si l'on opère à pH 5 et à 180° pendant 6 heures (50 mg dans 30 cm³ d'eau).

En présence de bicarbonate de sodium et à un pH de 8, il n'y a pas d'hydrolyse même après 3 jours à 180°.

État naturel.

En considérant la formule, Mas (1949) assimilait ce composé à la cornwallite, mais cette espèce a été discréditée (Berry, 1951) et rattachée à l'érinite $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ dont le diagramme est entièrement différent de celui fourni par l'arséniate pentacuprique.

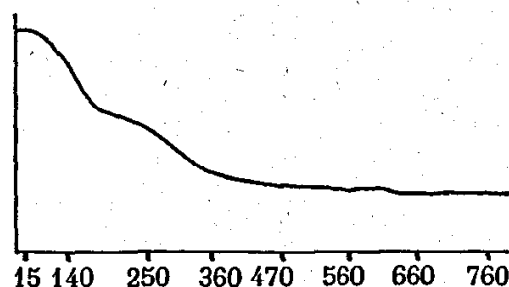
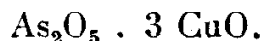


FIG. I-4. — Courbe thermopondérale de l'arséniate pentacuprique pentahydraté.

(1) Nous remercions ici M. le professeur H. GUÉRIN qui nous a communiqué ce diagramme.

ARSÉNIATE TRICUPRIQUE ANHYDRE

Ce composé fut obtenu par Friedel et Sarasin (1876), puis par Coloriano (1886) en attaquant en tube scellé du cuivre métallique par une solution d'acide arsénique, pendant 18 heures, entre 180° et 200°. Ce corps était très bien cristallisé et Goguel (1894) décrit ces cristaux au point de vue optique.

Préparation.*a) à partir du cuivre métallique :*

Laisser 18 heures à 180°, 2 gr de cuivre en poudre avec 30 cm³ d'une solution aqueuse de 4,5 gr d'acide arsénique. Il apparaît des cristaux d'un vert bleu foncé, très difficiles à isoler du cuivre.

Nous avons donc refait cette synthèse en laissant pendant 3 jours à 180° réagir l'acide arsénique sur du cuivre en lamelles dont les cristaux sont alors très facilement séparables.

b) à partir de la malachite :

Attaquer pendant 24 heures à 180° en tube scellé, 2mM de malachite par 30 cm³ d'une solution concernant 1 gr d'anhydride arsénique.

Il se forme une poudre verte qui donne le diagramme de l'arséniate neutre (diagr. 4, tabl. I-1). Cette méthode qui ne donne pas de bons cristaux a l'avantage de fournir le corps sans qu'il soit nécessaire d'effectuer une séparation.

Propriétés.

La couleur varie suivant la grosseur des cristaux et le mode d'attaque; avec le cuivre, nous obtenons un produit bleu vert foncé, et avec la malachite, une poudre vert jaspe. La poussière est bleu vert très pâle. La densité est de :

$$5,06 \pm 0,05.$$

Biaxe négatif : $2V = 64^\circ$; $n_g = 1,93 \pm 0,01$ bleu;

$n_m = 1,87 \pm 0,01$ gris vert; $n_p = 1,80$ calculé; fortement pléochroïque.

Le composé obtenu par attaque de la malachite contient 0,7 % d'eau qui disparaît à 150° , il s'agit d'eau de capillarité; l'analyse conduit bien à un corps de formule $(\text{AsO}_4)_2 \text{Cu}_3$.

Ce sel s'hydrolyse, lentement : après 48 heures à 180° , il est entièrement transformé en olivénite.

État naturel.

Frondel (1951) considère que Coloriano a effectué la synthèse de la clinoclasite, or, Coloriano (1886) dit « Je rattache à cet arséniate, l'étude d'un autre arséniate qui existe dans la nature, l'aphanèse (clinoclasite) », dont il détermine la formule.

Le composé $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ n'existe pas à l'état naturel, mais il n'est pas impossible qu'il soit un jour mis en évidence, sa stabilité en présence d'eau étant comparable à celle de la tyrolite ou de l'euchroïte.

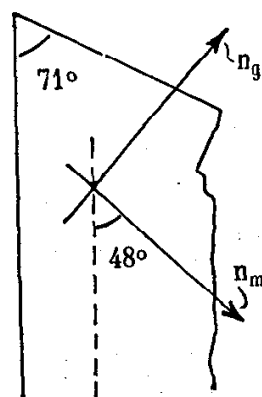
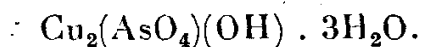


FIG. I-5. — Arséniate tricuorique. Propriétés optiques.

EUCHROÏTE.



Décrite par Breithaupt (1823), cette espèce qui appartient à l'hémiédrie sphénoïdale du système orthorhombique est actuellement bien connue, nous avons pu en réaliser la synthèse et par là même préciser ses conditions de gisement. La méthode suivie pour obtenir ce corps a déjà été exposée p. 18, signalons cependant que d'autres essais nous ont donné des résultats plus rapides, en utilisant quelques cristaux comme germes.

Propriétés du produit de synthèse :

L'euchroïte artificielle se présente en poudre microcristalline, vert émeraude, les cristaux atteignent $1/4$ de mm de

longueur sur 2/100 de mm d'épaisseur, son diagramme est identique à celui fourni par l'euchroïte naturelle de Liebethen (diagr. 5, tabl. I-1).

Les cristaux brillants sont allongés suivant $[100]$, ils ressemblent étroitement à certains cristaux d'olivénite, présentant les faces 110.

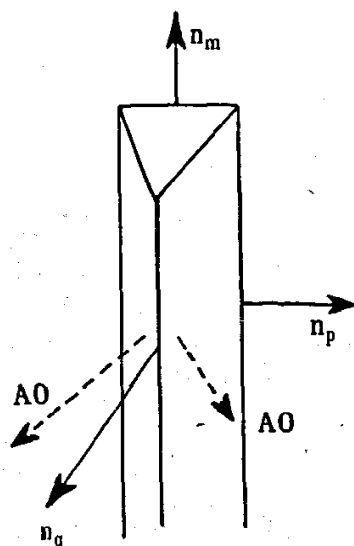


FIG. I-6. — Euchroïte. Propriétés optiques.

Optique :

Bleu vert en lumière transmise, faiblement pléochroïque. Biaxe positif. $2V = 28^\circ$. Extinction droite, forte dispersion. $n_g = 1,712$; $n_m = 1,703$; $n_p = 1,701 \pm 0,002$.

Densité :

Nous avons mesuré la densité du produit de synthèse et de l'euchroïte naturelle de Liebethen.

Euchroïte de Liebethen : $3,46 \pm 0,001$

Euchroïte artificielle : $3,47 \pm 0,001$, ce qui est en très bon accord avec la densité calculée de 3,45 (Berry, 1951).

Propriétés chimiques.

Analyse quantitative : Méthode suivie (Park, 1940).

Dissoudre le produit anhydre dans 10 cm³ d'eau et 4 cm³ d'acide nitrique, ajouter 10 cm³ d'eau et 4 cm³ d'acide sulfurique. Laisser refroidir. Ajouter 50 cm³ d'eau et 2 gr d'acide tartrique. Électrolyser sous 0,8 A et 2,2 V. Ensuite neutraliser le filtrat par l'ammoniaque 1/1, diluer à 200 cm³. Ajouter 20 cm³ d'acide chlorhydrique. Saturer avec l'anhydride sulfureux. En éliminer l'excès, puis saturer par l'hydrogène sulfuré pour obtenir le sulfure arsénieux. Dans le filtrat, après avoir éliminé l'hydrogène sulfuré, doser le phosphore en phosphate ammoniacomagnésien.

Résultats : 1° Euchroïte. Liebethen. Hongrie. Prise : 300 mg, $d = 3,46$.

2° Euchroïte artificielle, n° 169. Prise : 165 mg, $d = 3,47$

3° Composition théorique pour $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

	1°	2°	3°
CuO.....	47,3	47,2	47,21
As ₂ O ₅	31,1	34,0	34,09
P ₂ O ₅	2,5	—	—
H ₂ O.....	18,8	18,7	18,70
Ins.....	0,1	—	—
	<u>99,8</u>	<u>99,7</u>	<u>100,00</u>

Déshydratation :

Nous avons effectué cette étude sur de l'euchroïte naturelle, la courbe montre la perte de 2 H₂O entre 60 et 210°, ensuite perte d'un H₂O entre 230 et 280°, le produit, vert olive foncé, très brillant, fournit le diagramme de l'olivénite ; la dernière molécule d'eau s'élimine à 550°.

Stabilité.

L'euchroïte naturelle ou artificielle se transforme en olivénite en présence d'eau, nous

avons opéré soit au bain-marie (5 jours) soit en tube scellé (5 heures) le pH de l'eau étant de 5,4.

Sa rareté dans la nature (elle n'est connue que dans un seul gîte) peut s'expliquer par sa difficulté d'obtention (elle se forme uniquement à partir de biarséniate pentacuprique décahydraté placé dans des conditions de pH assez étroitement défini) et par ses possibilités de transformation en olivénite.

État naturel.

L'euchroïte se présente en assez gros cristaux (atteignant 1 cm) dans les fissures d'un schiste à séricite, limonitisé, du

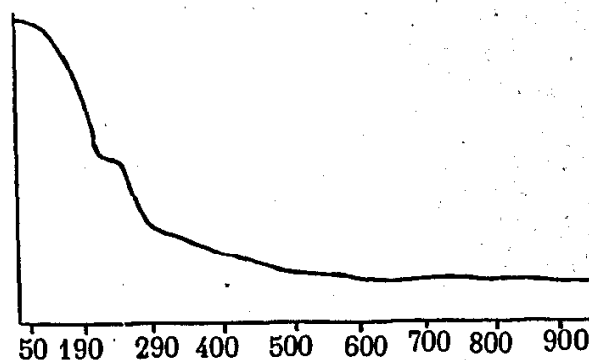


FIG. I-7. — Courbe thermopondérale de l'euchroïte de Libethen.

gîte de Liebethen en Hongrie. Elle est accompagnée d'olivénite en paramorphoses à la surface ou dans les fissures de l'euchroïte.

OLIVÉNITE.



Cette espèce qui est la plus commune de toutes celles que nous avons étudiées est relativement bien connue. Cependant, une incertitude existe encore pour son groupe spatial, en effet, Heritsch (1937) et Berry (1951) considèrent qu'il s'agit de l'holoédrie orthorhombique, alors que Richmond (1940) trouve radiocristallographiquement l'hémiédrie sphénoïdale et par des mesures goniométriques sur des cristaux de Tintic, Utah, une hémiédrie pyramidale. Les diagrammes de poudre de l'olivénite et de l'adamite étant identiques aux différences paramétriques près, notons que M'Rose (1949) n'a pas pu déceler la piézoélectricité de l'adamite ; nous avons pu cependant obtenir une faible réponse avec l'olivénite du Cap Garonne et avec celle de Tsumeb. Il faudrait disposer de plus gros cristaux pour acquérir une certitude.

Synthèses et propriétés chimiques.

L'olivénite synthétique a été obtenue par différents auteurs :

- Debray (1861) hydrolyse en tube scellé l'arséniate tricuprique hydraté (?) ;
- Friedel et Sarasin (1879) font réagir l'acide arsénique sur le carbonate de cuivre ;
- Coloriano (1886) hydrolyse à 180° l'arséniate bicuprique trihydraté ;
- Klumpp (1937) attaque à chaud l'oxyde de cuivre par une solution d'acide arsénique.

Mas (1949) montra que tous les arséniates avec un rapport stœchiométrique $\text{Cu}/\text{As}_2\text{O}_5$ inférieur à 4, se transforme par hydrolyse dans l'eau bouillante en olivénite.

Il prépare ce composé par la méthode suivante :

verser une solution de sulfate de cuivre 1,5 M dans une quantité égale d'arséniate trisodique en solution M, il précipite immédiatement un sel complexe bleu, qui s'hydrolyse après quelques minutes d'ébullition en formant un produit blanc verdâtre, lourd qui se dépose rapidement. Filtrer. Laver à l'eau bouillante et sécher à 110°.

Nous avons préparé l'olivénite par cette méthode, mais au cours de nos essais de synthèse d'autres arséniate, nous l'avons fréquemment obtenue dans des conditions très différentes :

a) *par oxydation lente d'arséniosulfures de cuivre*, dans notre appareil à circulation continue. La lavendulanite accompagne l'olivénite;

b) *par action de l'eau sur des arséniate de cuivre naturels et artificiels* :

1. — licroconite $\text{Cu}_2\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, avec alumine amorphe ;
2. — lindackérite ;
3. — lavendulanite ;
4. — chalcophyllite: $\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{27}33 \text{H}_2\text{O}$, avec un produit non identifié ;
5. — euchroïte ;
6. — tyrolite ;
7. — arséniate pentacuprique pentahydraté ;
8. — arséniate tricuprique biammonié ;

c) *par action à 180° d'une solution cuprique sur différents arséniate* :

1. — haïdingérite $\text{AsO}_4\text{CaH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en présence d'un excès de nitrate de cuivre ;
2. — mimétite $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ traité par un fort excès de sulfate de cuivre pendant 5 jours ;
3. — duftite $\alpha \text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{-OH}$, dans les mêmes conditions que la mimétite.

Par contre, nos essais tendant à transformer l'olivénite en conichalcite par action d'un très fort excès de Cl_2Ca ou en

libéthénite par le phosphate acide de sodium, se sont révélés négatifs.

Nous avons effectué la synthèse d'une *cuproadamite riche en zinc*, formant un terme intermédiaire de la série adamite-olivénite, en faisant réagir 10 mM ⁽¹⁾ d'arséniate de sodium avec 7 mM de sulfate de cuivre et 7 mM de sulfate de zinc, il se forme ainsi un corps très finement cristallin de couleur gris vert clair; l'analyse effectuée sur ce produit montre un rapport $\text{Cu/Zn} = 1,6$. Les spectres des différents produits de synthèse montrent un accroissement régulier du volume de la maille en allant de l'olivénite vers l'adamite; ce fait joint aux résultats des analyses effectuées sur des produits naturels (Guillemin, 1952) montre bien l'existence d'une série isomorphe complète entre les composés cuprifères et zincifères.

De même, nous avons réalisé une *libéthénite arsénifère* contenant 15,7 % de P_2O_5 . Il existe donc aussi une série entre l'olivénite et la libéthénite.

Des essais tentés en présence d'une forte proportion de fer n'ont jamais montré la possibilité d'un remplacement du cuivre par le fer.

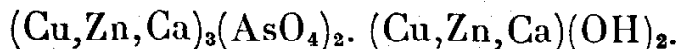
Déshydratation :

L'olivénite perd une molécule d'eau à 500°.

Synonymes.

Nous avons déjà montré dans un travail antérieur (1951) que la « leucochalcite », espèce considérée comme ayant pour formule $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'était en réalité que de l'olivénite fibreuse, riche en eau d'adsorption.

L'examen d'un spécimen de « staszicite » (Morozewicz, 1918) nous a révélé qu'il s'agissait d'olivénite; cet échantillon d'origine certaine (n° S 80, L.M.S.P.) provient du gîte de Medzianka près de Kielce, Pologne. La « staszicite » était considérée par Morozewicz comme une espèce de formule :



(1) mM = millimolécule.

Fron del (1951) la rattachait à la conichalcite, en soulignant cependant que cette identité n'avait pas été démontrée d'une manière rigoureuse.

Le minéral en notre possession apparaît essentiellement formé d'azurite recouverte d'une croûte externe de malachite, présentant en surface de petites formations très finement cristallines, parfois mamelonnées, de couleur vert pomme pâle dont le diagramme de poudre montre les raies d'une olivénite zincifère (diagr. 8, tabl. I-1), ce qui est confirmé par la micro-analyse qualitative que nous avons pu, seule, effectuer. Cette olivénite zincifère s'est formée par oxydation d'une tennantite zincifère qui avait reçu le nom inutile de « medziankite ».

Gisements.

L'olivénite se trouve dans de nombreux gîtes, car elle se forme par oxydation des cuivres gris. Nous ne citerons donc que les nouvelles localités pour la France et l'Union Française.

Nous possédons dans la collection du Laboratoire, un spécimen d'olivénite avec pharmacosidélite (n° 78 O) étiqueté Vaulry, Haute-Vienne et provenant de la collection Barret (1912). Le minéral s'y présente en cristaux vert noir de 1 à 2 mm de longueur sur 1 mm d'épaisseur, il faut cependant signaler que Didier (1926) ne mentionne pas l'olivénite parmi les espèces limousines.

De même un autre spécimen, n° 1020 O, montre l'olivénite en cristaux aplatis avec malachite et cuprite, il provient de Djoué, Congo français.

Nous avons déterminé l'olivénite dans de nombreux gisements :

a) avec érythrine et pharmacolite, aux *Chalanches*, près d'*Allemont*, *Isère*, où elle se présente en petites aiguilles vert olive;

b) dans le gîte de *Chalameyroux*, *Puy-de-Dôme*, elle forme des croûtes cristallines avec de la malachite et de l'azurite sur un poudingue quartzeux;

c) Béhier (1943) décrit la libéthénite de la *Verrière*, *Les*

Ardillats, Rhône ; comme nous avons remarqué que la pseudo-malachite de cette mine était en réalité de l'érinite, nous avons examiné cette libéthénite, qui est une olivénite phosphatée, certains cristaux sont parfaitement formés, allongés suivant [010], ils possèdent les faces 110, 111. Ils accompagnent l'érinite.

d) *Hassian ed Diab, Maroc.*

Dans ce gisement très riche en arséniates, l'olivénite se présente sous différents aspects ; rare en petits cristaux vert olive brillant, elle est par contre fréquente sous une forme massive, qui n'avait été signalée qu'à Tsumeb ; elle forme une partie importante des spécimens et peut être considérée comme un minéral. Cette olivénite massive remplace les minéraux primaires, son aspect est résineux ou terreux avec une teinte variant du noir au vert olive sale et une cassure conchoïdale ; elle est parfois mélangée à des hydroxydes de fer ; les espèces qui l'accompagnent sont dans l'ordre d'apparition : la tyrolite, la clinoclasite, la conichalcite, l'azurite, la malachite et enfin des cristaux de gypse.

e) *Touna n'Aïtou Ahmed, Tunisie.*

L'olivénite forme un feutrage de fines aiguilles olive clair dans les fissures d'un quartz filonien avec chalcopyrite, cuivre gris, azurite et malachite.

f) *Djebel Ouenza, Algérie*

Le minéral en très fins cristaux aciculaires vert d'eau se trouve avec azurite, conichalcite et malachite dans les cavités d'une limonite.

g) *Oued Mahisser, Tunisie.*

Associée à la tyrolite, elle apparaît en petites masses mamelonnées, très semblables à l'érinite ; ce faciès est nouveau pour l'olivénite, ces formations étant translucides et ne montrant aucune trace de structure rayonnée.

h) *Rhar el Anz., Maroc.*

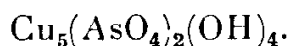
Dans ce gîte, l'olivénite se trouve en petites aiguilles vert olive avec azurite et malachite.

i) *Belouache, Tunisie.*

L'olivénite apparaît en fins cristaux aciculaires vert d'eau, avec azurite et malachite sur une gangue limonitique.

j) *Ounein, filon 1, Maroc* (cf. p. 34).

ÉRINITE.



Ce minéral fut décrit par Haidinger (1828), son étude fut reprise partiellement au cours du XIX^e siècle. Larsen donna ses propriétés optiques (1921), enfin Berry (1951) montra son identité avec la cornwallite et précisa ses propriétés : monoclinique, $C_{2h}^5 - P2_1/a$. $a = 17,61$, $b = 5,81$, $c = 4,60$ Å, $\beta = 92^\circ 15'$.

L'érinite est isomorphe de la pseudomalachite $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$.

Nous avons cherché au cours de cette étude à compléter certaines données sur cette espèce.

Propriétés chimiques.

Nous avons trié 90 mg de produit pur, provenant du spécimen de « cornwallite » n° 375, ce minéral en masses mamelonnées, à cassure conchoïdale et éclat vitreux, a une densité de 4,11. L'analyse en fut effectuée comme pour l'euchroïte, avec dosage préalable de la silice.

1° Érinite, n° 375.

2° Composition théorique pour l'érinite.

3° Composition théorique pour la pseudomalachite.

	1°	2°	3°
CuO.....	58,8	59,94	69,09
As ₂ O ₅	17,6	34,63	—
P ₂ O ₅	13,6	—	24,65
SiO ₂	1,1	—	—
H ₂ O +	8,7	5,43	6,26
	<u>99,8</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Cette analyse nous montre qu'il doit exister une série iso-

morphe entre la pseudomalachite et l'érinite. L'excès d'eau et la densité trop faible proviennent de la texture colloforme. Cependant, si dans notre analyse nous ne considérons que les rapports $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-As}_2\text{O}_5$, nous trouvons 9,88 CuO pour 1 ($\text{As}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$), ce qui correspond bien à la formule théorique.

Stabilité et synthèse.

L'érinite ne se transforme pas par action de l'eau. Nous avons eu de grandes difficultés à obtenir artificiellement ce minéral. Tous nos essais de reproduction par action d'acide arsénique sur un excès de malachite ou d'azurite ne nous ont conduit qu'à l'olivénite ; cependant comme nous avons obtenu la pseudomalachite en effectuant ces attaques en présence de bicarbonate de sodium, nous avons opéré de même et avec succès.

Attaquer 250 mg de malachite par 60 mg d'anhydride arsénique dissous dans 30 cm³ d'eau, ajouter 1 gr de bicarbonate de sodium. Sceller le tube et le porter trois jours à 180°.

Nous avons obtenu un mélange de malachite non attaquée, d'érinite et de silicate amorphe de cuivre, le diagramme de Debye-Scherrer (tabl. I-2) bien que flou, montre cependant nettement les raies de l'érinite. Celle-ci se présente en petites formations globulaires vert jaune, d'indice moyen 1,85, à la surface du silicate de cuivre.

Il apparaît donc qu'en milieu fortement basique, l'attaque de la malachite par des solutions arsenicales provoque la formation de l'érinite de préférence à l'olivénite, il est remarquable que, comme dans la nature, l'érinite est associée à des silicates de cuivre, ce qui prouve bien l'action d'un pH alcalin. L'érinite doit pouvoir se former à partir de l'olivénite, car nous avons observé sur un spécimen de Tintic, Utah, des pseudomorphoses de cette espèce en érinite.

Synonymes.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, Berry (1951) a montré l'identité entre l'érinite et la cornwallite. Il propose d'aban-

donner le nom d'érinite pour celui de cornwallite en se basant sur le fait que c'est plutôt un minéral de Cornouailles que d'Irlande. Nous pensons qu'il est préférable de conserver le nom d'érinite qui a entière priorité (Haidinger, 1828) sur la cornwallite (Zippe, 1847). La composition chimique donnée par Haidinger est exacte et d'autre part nombre de « cornwallite » doivent être en réalité des termes de passage vers la pseudomalachite.

Gisements.

Nous ne citerons que les gîtes où nous avons déterminé ce minéral.

a) *La Verrière, les Ardillats, Rhône.*

L'érinite phosphorée forme l'ensemble des spécimens de pseudomalachite décrits par Behier (1943). Elle se présente en petites formations mamelonnées d'un vert malachite brillant dont l'épaisseur peut dépasser 1mm, elle est accompagnée d'olivénite, de bayldonite et de différents autres minéraux oxydés de cuivre et de plomb.

b) *Anozel, Vosges.*

Ce gîte pratiquement oublié ⁽¹⁾ est fort intéressant par le nombre élevé d'espèces rares qu'il contient. C'est un gîte d'imprégnation dans un grès permien situé à la base du Trias, les espèces reconnues sont : malachite, azurite, duftite α et β , mimétite, bayldonite, érinite, mottramite, conichalcite, barytine, silicate de cuivre amorphe. L'érinite y est fréquente en croûtes mamelonnées d'un vert franc.

c) *Bou Skour, Maroc (spe. ECPA 35).*

L'érinite se présente dans ce gisement intimement liée à la conichalcite, elle forme des croûtes vert jaune à la surface du quartz.

d) *Boko-Songho, Congo français.*

L'érinite est, là aussi, mélangée à la conichalcite, elle appa-

(1) Nous remercions ici encore une fois, M. GEFFROY qui a pratiquement redécouvert ce gîte et nous en a donné les premiers spécimens.

raît en petits globules, d'un vert brillant dans une limonite terreuse. Soulignons cette liaison étroite avec la conichalcite qui se forme aussi dans des milieux de pH alcalin.

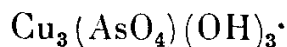
e) *Chouichia, Tunisie.*

L'érinite s'y trouve en formations rayonnées d'un bleu vert pâle, très riche en silice; elle est accompagnée de conichalcite.

f) *Ounein, filon 1, Maroc.*

Nous retrouvons dans ce gîte, l'olivénite massive de Hassian ed Diab, elle est recouverte d'érinite en croûtes mamelonnées, finement cristalline, vert malachite. Nous rencontrons ensuite une seconde génération d'olivénite bien cristallisée et enfin de de l'azurite.

CLINOCLASITE



La clinoclasite, décrite en 1801 par Karsten sous le nom de « strahliges Olivenerz » est actuellement parfaitement définie grâce aux travaux de Berry (1946). Cette espèce est stable en présence d'eau.

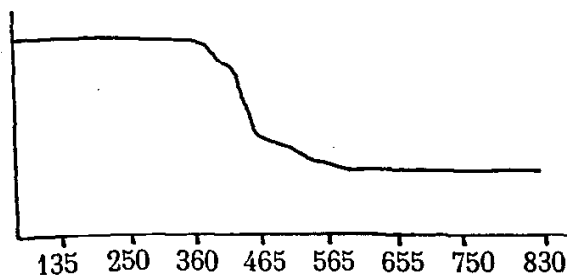


FIG. I-8. — Courbe thermopondérale de la clinoclasite.

Nous avons déjà souligné que contrairement à l'opinion de Frondel (1951), Coloriano n'en avait pas effectué la synthèse.

La courbe de déshydratation obtenue à la thermobalance, montre qu'elle perd son eau à partir de 330° et que la déshydratation est complète à 565° (fig. I-8).

Gisements.

a) *Rhar El Anz, Maroc.*

La clinoclasite apparaît dans ce gisement en cristaux, ne dépassant pas 3/10 de mm et présentant la couleur bleu vert foncé très caractéristique de cette espèce.

b) *Oum Lil, Bou Azzer, Maroc.*

Les petits cristaux de clinoclasite sont aplatis perpendiculairement au clivage parfait (001).

c) *Filon VI, Hassian ed Diab, Maroc.*

La clinoclasite s'y trouve en certaine quantité, elle est surtout concentrée au voisinage immédiat de masses amorphes, brun rougeâtre foncé avec cassure résineuse, qui sont formées par un mélange intime d'olivénite et de limonite. La clinoclasite apparaît en filonnets à structure lamellaire de couleur bleue caractéristique, elle a été recouverte par de la conichalcite en croûtes mamelonnées. La clinoclasite lamellaire peut aussi se trouver sur la gangue quartzeuse avec de la malachite.

TRICHALCITE : TYROLITE OU LANGITE

La trichalcite avait été décrite par Hermann (1858) comme l'arséniate neutre pentahydraté de cuivre : $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ il l'avait reconnu sur un spécimen de cuivre gris venant de la mine de Turginsk dans les environs de Beresowsk. C'était un minéral vert, ressemblant à la tyrolite, mais ne contenant pas de CO_2 . En 1921, Larsen étudie les propriétés optiques de ce minéral, que Shannon (1922) décrit comme produit d'oxydation d'un minerai contenant chalcopyrite et mispickel, venant de Liberal King Mine, Shoshone Co., Utah.

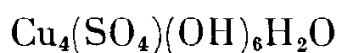
En 1940, Wolfe donne les constantes radiocristallographiques de la trichalcite de Turginsk; Berry (1948) étudiant la tyrolite, remarque la presque complète identité entre les résultats de Wolfe et les siens, ce qui l'amène à considérer que la trichalcite serait de la tyrolite.

Nous avons en notre possession un spécimen de trichalcite de Turginsk. Ce spécimen (n° 124, Utkinskoi Rudnick, Beresowsk, Collection Adam L. M. S. P.) très petit, montrait sur un quartz carrié, des rosettes lamellaires, correspondant bien à la description d'Hermann.

Nous avons pu recevoir de l'United State National Mu-

seum⁽¹⁾ un fragment du spécimen original décrit par Shannon U. S. N. M., 95, 669) montrant les cristaux maclés pseudo-hexagonaux, bleu vert, avec éclat perlé, décrits par l'auteur.

Le minéral de Turginsk nous donna un diagramme (tabl. I-4) identique à celui fourni par la tyrolite, mais celui de l'Utah ne correspondait à aucun arséniate de cuivre connu, une micro-analyse qualitative, nous montra que le minéral ne contenait pas d'arsenic et était un sulfate de cuivre. Le diagramme est identique à celui fourni par un spécimen de langite



de Saint-Just, Cornwall (La 53-115 L. M. S. P.)⁽²⁾.

Comme il est assez rare de trouver une telle suite d'erreurs pour une espèce minérale, nous allons résumer en un tableau, les propriétés données par les auteurs pour ces minéraux :

Tyrolite	Trichalcite Turginsk	Trichalcite Shoshone	Langite
orthorhombique Pmma	orthorhombique		orthorhombique
$a = 10,50 \text{ \AA}$	$a = 10,34 \text{ \AA}$		
$b = 54,71$	$b = 26,9$		
$c = 5,59$	$c = 5,57$		
$d = 3,27$			$d = 3,50$
biaxe	biaxe	biaxe	biaxe
$2V = 36^\circ$	$2V$ grand	$2V$ grand	$2V = 66-104^\circ$
$n_p = 1,691$	$n_p = 1,67$		$n_p = 1,654$
	$n_m = 1,686$	$n_m = 1,688$	$n_m = 1,713$
$n_g = 1,703$	$n_g = 1,698$	faible biréfr.	$n_g = 1,722$
	maclée	maclée	maclée
clivage 001		clivage 001	clivage 001

Les indices, pour la tyrolite, sont ceux mesurés par nous, Larsen ayant trouvé des chiffres différents, comme nous le verrons au cours de l'étude de cette espèce. L'examen de ce tableau nous montre le processus des erreurs de détermination. Nous avons recherché le calcium, l'anhydride carbonique et

(1) Nous tenons à remercier ici bien vivement M. G. SWITZER et M^{lle} M. E. MOSE pour cet envoi qui nous a permis de mener à bonne fin ce travail.

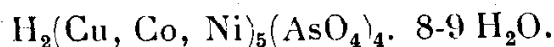
(2) L. M. S. P. : Collection du laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.

sulfurique dans la « trichalcite » de Turginsk, la réaction est nette pour CaO et pour SO₃ mais faible pour CO₂, la densité du minéral est de $3,20 \pm 0,03$.

Nous considérons donc qu'il faut discréditer complètement l'espèce « trichalcite » il n'existe pas actuellement d'arséniate neutre de cuivre, naturel.

ARSÉNIATES DE CUIVRE ET DE CATIONS DIVALENTS

LINDACKÉRITES



Cette espèce a été décrite par Vogl (1853) et dénommée par Haidinger dans une note de rédaction suivant cette description; Vogl lui avait attribué la formule :



Larsen (1921) étudia ses propriétés optiques.

Ce minéral était très imparfaitement décrit; une étude complète nous révéla qu'il s'agissait en réalité d'un arséniate acide de cuivre, fait intéressant puisqu'on ne connaît qu'un autre arséniate acide naturel, la schulténite HPb (AsO₄).

Matériel.

Spécimens étudiés fournissant des diagrammes de Debye-Scherrer identiques à celui obtenu avec un fragment du spécimen original⁽²⁾ (Diagr. 3, tabl. I-3).

1° Lindackérite, lavendulane et érythrite, Joachimstal, n° 104 116 (M. N. H. N.)⁽¹⁾.

2° Lindackérite, Joachimstal, Bohême, n° 106 611 (M. N. H. N.).

3° Lindackérite, Joachimstal, n° 54 391 (M. N. H. N.).

4° Lindackérite, Joachimstal, n° 99 978 (M. N. H. N.).

5° Lindackérite, Joachimstal, n° Li, 53 331 (L. M. S. P.).

6° Lindackérite et Lavendulane, Joachimstal, n° 99 706 (M. N. H. N.).

(1) Nous tenons à remercier M. le professeur MACHATSCHKE qui nous a aimablement procuré ce spécimen.

(2) M. N. H. N. : Collection du Muséum National d'Histoire Naturelle.

7° Lindackérite, Joachimstal, n° LIND. 5 (L. M. S. P.).

8° Lindackérite, Joachimstal, n° 383 (L. M. S. P.).

Sur ces divers échantillons la lindackérite était toujours accompagnée de lavendulane. Le spécimen n° 1, présentait les meilleurs cristaux et le spécimen n° 7 nous a fourni une quantité suffisante du minéral pour en effectuer une analyse.

Faciès. Propriétés physiques.

Les cristaux très petits et formés par des empilements de lamelles ne nous ont permis aucune mesure goniométrique, cependant, nous avons pu obtenir les paramètres de la maille en étudiant au rétigraphe, un solide de clivage. (2/10 sur 1/10 de mm).

Monoclinique. Les paramètres sont les suivants :

$$a = 3,95 \text{ \AA}; b = 8,02 \text{ \AA}; c = 6,277 \text{ \AA}; \beta = 100^\circ 30'.$$

$$a : b : c = 1,241 : 1 : 0,782.$$

Les empilements cristallins atteignent 3/4 de mm., ils ont l'aspect de cristaux lenticulaires de gypse, l'aplatissement étant perpendiculaire au clivage (010).

La lindackérite forme souvent des rosettes cristallines des agrégats mamelonnés ou des croûtes amorphes, elle présente parfois un aspect satiné, provenant d'un mélange intime avec sa variété fibreuse.

Trois clivages : (010) parfait et très facile, (100) et (001) faciles, cassure conchoïdale, fragile. La dureté sur la face de clivage est comprise entre 2 et 3.

La densité est de : $3,27 \pm 0,02$.

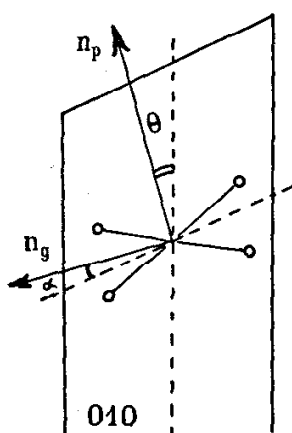


FIG. I-9. — Lindackérite. Propriétés optiques. ($\theta = 20^\circ$, $\alpha = 14^\circ$).

Propriétés optiques.

Couleur variable du blanc légèrement teinté de vert au vert d'eau ou à un vert bleu très clair. Poussière incolore, éclat vitreux translucide à transparent.

Cristaux incolores en lumière transmise : non pléochroïque. Biaxe positif. $2V = 68^\circ$.

Extinction oblique. $\theta = 20^\circ$.

Biréfringence : 0,075.

Les indices de réfraction sont :

$n_p = 1,627$; $n_m = 1,659$; $n_g = 1,729$.

Propriétés chimiques.

Nous avons effectué des analyses qualitatives microchimiques pour vérifier la présence du cobalt et du nickel dans cette espèce :

N° 1 : Ni, Co dosables ; CaO , $\text{SO}_3 = \text{O}$.

N° 2 : Ni, dosable ; Co traces ; CaO , $\text{SO}_3 = \text{O}$.

N° 3 : Ni, Co dosables.

N° 4 : Ni, Co traces.

N° 6 : Ni, Co dosables ; CaO , $\text{SO}_3 = \text{O}$.

N° 7 : Ni, Co dosables ; CaO , $\text{SO}_3 = \text{O}$.

N° 8 : Ni, Co, faibles traces.

Nous nous apercevons donc que le nickel et le cobalt ne sont pas en proportions constantes dans la lindackérite ; de plus l'absence de l'ion sulfurique montre une importante erreur dans l'analyse de Lindacker, erreur qui provient sans doute d'un mélange avec du gypse, fréquent dans la paragenèse de ces minéraux.

Analyse quantitative :

Nous avons pu obtenir 175 mg de lindackérite provenant du spécimen n° 5, la seule impureté est la variété fibreuse (moins de 5/1000^e). Nous avons opéré avec une méthode semi-microanalytique.

Le cuivre est dosé par microélectrolyse avec l'appareil de Pregl. en modifiant la méthode de Park (1940).

Dissoudre le minéral dans 1 cm³ d'eau avec 0,4 cm³ d'acide sulfurique et 0,4 cm³ d'acide nitrique, diluer à 7 cm³. Ajouter 0,2 gr d'acide tartrique. Électrolyser 3 heures à froid sous 2,5 V. Laver rapidement avec les précautions habituelles. Sécher. Peser le cuivre.

Après avoir ajouté de l'eau de brome pour oxyder le fer : neutraliser la solution par l'ammoniaque au-demi, séparer le précipité d'hydroxydes, le calciner et le peser. Amener le volume du filtrat à 20 cm³. Ajouter 2 cm³ d'acide chlorhydrique et saturer avec l'anhydrique sulfureux dont

l'excès est éliminé au bain-marie. Chauffer en-dessous de l'ébullition. Saturer avec l'hydrogène sulfuré. Après dissolution du sulfure dans l'ammoniaque, le reprécipiter, laver, sécher et peser.

Neutraliser le filtrat par l'ammoniaque, passer en milieu acétique. Saturer par l'hydrogène sulfuré. Laisser reposer au bain-marie jusqu'à complète précipitation; après lavage, redissoudre les précipités de sulfure de cobalt et de nickel dans l'eau régale. Diviser en deux volumes, sur l'un doser le nickel par la diméthylglyoxime et sur l'autre le cobalt par le cobaltinitrite de potassium.

Résultats :

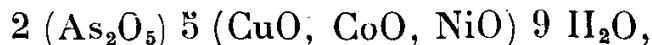
1° Lindackérite, Joachimstal., Vogl. 1853.

2° Lindackérite, Joachimstal., $d = 3,27$.

3° Même analyse recalculée à 100 après déduction des impuretés.

CuO. . . .	36,34	34,5	34,6	0,435	} 0,489 = 5,04
CoO. . . .	—	2,3	2,3	0,034	
NiO. . . .	16,15	1,5	1,5	0,020	
As ₂ O ₅ . . .	28,58	44,4	44,6	0,194	= 2
Fe ₂ O ₃ . . .	2,90 (FeO)	0,2	—		
SO ₃	6,44	0	—		
H ₂ O. . . .	9,32	16,9	17,0	0,944	= 9,74
	<u>99,73</u>	<u>99,8</u>	<u>100,0</u>		

Nous pouvons donc admettre soit :



soit $2 (\text{As}_2\text{O}_5) \ 5 (\text{CuO}, \text{CoO}, \text{NiO}) \ 10 \text{H}_2\text{O}$. Dans le premier cas, nous avons $Z = 0,96$ et densité calculée = 3,39, alors que dans le second, $Z = 0,94$ et la densité = 3,46. Il nous semble préférable d'adopter une formule avec 9 H₂O, la lindackérite pouvant facilement retenir de l'eau d'adsorption.

Déshydratation :

De 30 à 80° : 8,7 % H₂O (48 heures).

De 80 à 110° : 0,7 % — (48 heures).

De 110 à 150° : 4,1 % — (48 heures).

De 150 à 250° : 2,2 % — (5 heures).

De 250 à 450° : 0,8 % — (5 heures).

La lindackérite est complètement déshydratée à 450° et elle a alors une teinte vert olive foncé. Il y a un changement de structure à 80° comme le montre l'examen du diagramme de Debye-Scherrer (diagr. 6, tabl. 3).

Stabilité. Synthèse.

La lindackérite s'hydrolyse facilement (une heure à 180°) en olivénite, cette instabilité peut expliquer sa rareté dans les gîtes.

Nous avons vivement tenté d'obtenir la lindackérite, en effectuant la synthèse du biarséniate pentacuprique décahydraté ou de l'arséniate bicuprique trihydraté en présence de cobalt ou de nickel.

Gisement.

La lindackérite n'est connue que dans d'anciens travaux de la mine Elias à Joachimstal, Bohême, elle se trouve avec de nombreux produits d'oxydation sur une gangue siliceuse renfermant nickeline, smaltine, galène, bismuth natif ou bien sur les schistes de l'éponte.

Le spécimen n° 1 présente un grand nombre de minéraux oxydés ; sur la gangue schisteuse, il se forme une croûte amorphe contenant arsenic et cuivre, de couleur bleu pâle ; puis apparaissent la lindackérite, la lavendulanite et l'érythrine sans pouvoir préciser leur ordre d'apparition ; le même échantillon montre encore de la zippéite, de la métazeunérite, de la ganomatite et de la brochantite. Dans le spécimen n° 8 nous trouverons avec la lindackérite et la lavendulanite, de la cuproadamite. Enfin, tous les autres spécimens présentent la lavendulanite associée à la lindackérite.

LINDACKÉRITE FIBREUSE.

Il s'agit d'une variété intéressante de lindackérite, sans cobalt et nickel. Jamais signalée, nous l'avons trouvée sur trois des spécimens déjà cités : les n°s 4, 5 et 7 où elle apparaît avant la lindackérite.

Propriétés physiques.

Le minéral se présente en fibres fines, parfois légèrement aplaties ; ne dépassant pas $3/10$ de mm de longueur, elles sont rarement monocristallines. Le diagramme de poudre présente des raies larges indiquant une structure désordonnée. Ces fibres forment parfois des croûtes très minces ou de petites masses feutrées. La densité est de $3,20 \pm 0,03$ donc très légèrement inférieure à celle de la lindackérite. Les propriétés optiques sont pratiquement les mêmes :

$n_p = 1,626$; $n_g = 1,728$. L'angle d'extinction est de 16° .

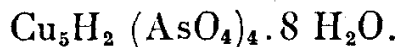
Propriétés chimiques.

Analyse quantitative : les seules éléments dosables sont : As, Cu, Fe, Ca,

Analyse quantitative : nous avons pu obtenir 35 mg de lindackérite fibreuse provenant du spécimen n° 7, nous avons suivi la même méthode d'analyse que pour la lindackérite.

CuO.....	39,0	39,4	$0,496 = 5,17$
CaO.....	0,5		
Fe ₂ O ₃	0,3		
As ₂ O ₅	43,7	44,2	$0,192 = 2$
H ₂ O.....	16,2	16,4	$0,912 = 9,5$
	<u>99,7</u>	<u>100,0</u>	

Comme pour la lindackérite, et pour les mêmes raisons nous optons pour une formule avec 9 H₂O. Nous aurons donc :



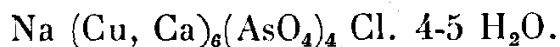
La lindackérite fibreuse se déshydrate de la même manière que la variété cristallisée.

Remarque.

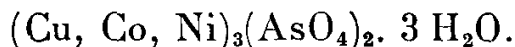
L'examen des diagrammes de Debye-Scherrer, de la lindackérite, de sa variété fibreuse et du biarséniate pentacuprique

décahydraté montre certaines analogies qui sont surtout nettes entre ces deux derniers produits ; ces composés desséchés 24 heures à 80° fournissent aussi des diagrammes semblables. Il est regrettable de ne pouvoir obtenir le biarséniate pentacuprique décahydraté en cristaux permettant d'effectuer une étude radiocristallographique, afin de préciser ses relations avec la lindackérite. Notons que les plus fortes variations portent sur l'anneau central dont la dimension, comme pour certaines substances argileuses peut varier avec les teneurs en eau.

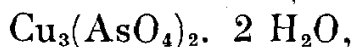
LAVENDULANITE (FREIRINITE)



La lavendulanite d'Annaberg, Hartz, fut décrite par Breithaupt (1837) sous le nom de « lavendulan ». L'étude succincte ne comportait pas d'analyse quantitative ; Vogel (1853) retrouve cette espèce dans les vieux travaux de la mine Elias, Joachimstal, Goldsmith (1877) la déterminant dans un gîte du Chili, en effectue une analyse qui le conduit à proposer la formule



Groth (1879) citant ce minéral estime que Ca, Co et Ni ne sont que des impuretés et donne comme formule



Foshag (1924) reprend l'étude comparative du « lavendulan » de Vogel et de Goldsmith. Remarquant des propriétés optiques différentes et trouvant une forte proportion de sodium dans le minéral chilien, il en fait une nouvelle espèce ; la freirinite de formule : $\text{Na}_3\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il pense que le « lavendulan » de Joachimstal pourrait être une érythrite cuprifère.

Aucune étude récente n'a été effectuée sur cet intéressant minéral ; dès le début de nos travaux nous avons constaté l'identité des diagrammes de poudre donnés par le lavendulan et la freirinite. De plus, tous deux renferment Ca et Na avec du Cl que Foshag n'avait pas mis en évidence.

Matériel.

Spécimens fournissant des diagrammes de Debye-Scherrer identiques :

- N° 1 : « lavendulane », n° 161-53 La, Annaberg, Hartz (L. M. S. P.).
- N° 2 : « lavendulane » et pateraite, Joachimstal, n° 371 (L. M. S. P.).
- N° 3 : « lavendulane », pateraite et érythrite, n° 310, P, Mine Elias, Joachimstal (L. M. S. P.).
- N° 4 : « lavendulane » et pateraite, Joachimstal, n° 53 363 (L. M. S. P.).
- N° 5 : « lavendulane », n° 305 L, Joachimstal (L. M. S. P.).
- N° 6 : « lavendulane », n° La, 2, Joachimstal (L. M. S. P.).
- N° 7 : « freirinite », n° 680 F, San Juan, Chili (L. M. S. P.).
- N° 8 : « freirinite », n° 920 F, San Juan, Chili (L. M. S. P.).
- N° 9 : « lavendulane », n°s 99-498, Joachimstal (M. N. H. N.).
- N° 10 : « lavendulane », n°s 61-10, Joachimstal (M. N. H. N.).
- N° 11 : « lavendulane », n°s 108 660, Joachimstal (M. N. H. N.).
- N° 12 : « lavendulane » et pateraite, n° 108 980, Joachimstal (M. N. H. N.).

Enfin, signalons que tous les spécimens de lindackérite étaient accompagnés de lavendulanite.

Nous avons déterminé la lavendulanite dans des gîtes nouveaux :

- N° 13 : lavendulanite, n° La 16, cap Garonne (L. M. S. P.).
- N° 14 : lavendulanite, n° La 15, cap Garonne, Var (L. M. S. P.).
- N° 15 : lavendulanite, n° La 12, Oued Mahisser, Tunisie (L. M. S. P.).
- N° 16 : lavendulanite, n° La 8, Talmessy, Anarak, Iran (L. M. S. P.).
- N° 17 : lavendulanite, 382 C, Kamareza, Laurium, Grèce (L. M. S. P.).

Faciès. Propriétés physiques.

La lavendulanite est souvent cristalline, mais ne forme qu'exceptionnellement des monocristaux, nous avons pu en observer sur les échantillons n°s 13 et 17 ; leur dimension maximum est de 2/10 de longueur sur 5/100 de largeur et moins de 1/100 de mm d'épaisseur ; un de ces individus nous a permis (n° 17) d'entreprendre l'étude radio-cristallographique au rétiographe :

orthorhombique $a = 9,73 \text{ \AA}$ $b = 41,0 \text{ \AA}$ $c = 9,85 \text{ \AA}$.

$$a : b : c = 0,237 : 1 : 0,240.$$

La lavendulanite est isomorphe de la sampléite



appartenant aussi au système orthorhombique avec des paramètres a et c très peu différents.

Généralement, la lavendulanite forme des croûtes mamelonnées, des globules fibroradiés, elle apparaît beaucoup plus rarement en enduits d'aspect amorphe.

Au Chili, la lavendulanite (« freirinite ») se présente en petites veines de structure fibreuse ou grenue.

La couleur du minéral est remarquablement constante, d'un beau bleu lavande plus ou moins foncé, auquel il doit son nom ; il n'est pas possible de faire une distinction de coloration entre les spécimens venant de différents gisements, la poussière est bleu très clair, presque incolore, l'éclat en est satiné.

Le minéral présente un excellent clivage (010) ; (100) et (001) nets.

La dureté est faible : 2,5 ; flexible.

Densité : spécimen n° 7, San Juan, Chili : $3,54 \pm 0,02$

spécimen n° 3, Cap Garonne, Var : $3,54 \pm 0,02$.

Propriétés optiques.

La lavendulanite n'a pas de propriétés optiques constantes, Larsen (1921) l'a défini comme biaxe, alors que Foshag la considère comme uniaxe ou biaxe avec un très petit angle. Nous avons étudié les spécimens n°s 6, 7, 13 et 17.

N° 6 : surtout des cristaux uniaxes négatifs.

N° 7 : lamelles biaxes avec extinction oblique, quelques cristaux à extinction droite.

N° 13 : cristaux avec extinction oblique (45°) ou droite, quelques figures avec un très petit angle des axes.

N° 17 : mélange de cristaux avec extinction droite ou oblique.

Nous avons cherché à relier ces variations de propriétés

optiques à la teneur en eau, Nous avons utilisé des cristaux avec une extinction oblique, provenant du spécimen 14 récemment trouvé dans la mine du cap Garonne.

1° *Cristaux non chauffés* : faiblement pléochroïque, bleu à bleu pâle.

Extinction oblique = 45° . Biaxe négatif avec $2V = 33^\circ$.
 $n_g = 1,734$; $n_p = 1,661$.

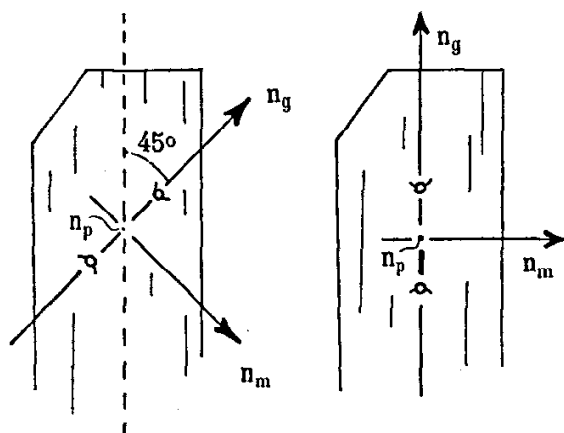


FIG. I-10.

Lavendulanite. Propriétés optiques.

2° *Chauffés trois jours à l'étuve à 90°* : Diagrammes de poudre absolument identiques. Extinction droite et allongement positif. $2V$ diminue.

3° *Chauffés 5 jours à 90°* : Pas de changement du spectre ; les plus petits cristaux sont à extinction droite et donnent des figures de convergence d'uniaxe négatif.

Nous remarquons donc une anomalie optique importante, mais nous en connaissons déjà une très semblable qui se présente pour l'autunite $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12 \text{H}_2\text{O}$.

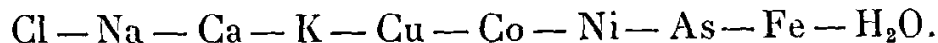
Beintema (1938) montre que l'autunite a une teneur en eau variable entre 10 et 12 H_2O ; cette espèce est quadratique ; cependant, complètement hydratée, elle est biréfringente, biaxe négative et présente une extinction à 45° . La perte de deux molécules d'eau conduit à l'autunite uniaxe sans modification des diagrammes de poudre. L'inclusion de molécules d'eau dans la structure en feuillets de l'autunite provoque de très faibles variations de symétrie qui ne peuvent être décelées que par les propriétés optiques.

Nous pensons qu'il s'agit du même phénomène pour la lavendulanite, minéral possédant une structure similaire et perdant 2,8 % d'eau de 20 à 70° ; cette eau d'interposition peut expliquer les propriétés aberrantes.

Propriétés chimiques.

Analyse qualitative : la lavendulanite du cap Garonne et du Chili, ne contient pas de cobalt, de nickel et de fer si nous opérons sur des cristaux parfaitement purs.

Analyse quantitative : Nous avons dû employer une semi-microméthode, pour doser les constituants suivants :



Dissoudre le minéral dans 2/10 de cm^3 d'acide nitrique 1/1. Diluer à 3 cm^3 . Filtrer l'insoluble. Sécher à 110° et peser. Diluer le filtrat à 7 cm^3 . Ajouter 0,5 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent à 5 %. Porter à 60° . Laisser reposer 3 heures. Vérifier la précipitation complète du chlore. Laisser reposer 5 heures. Filtrer et laver avec une solution à 0,05 % de nitrate d'argent, puis deux fois avec de l'acide nitrique 1/100 et deux fois avec eau. Sécher à 300° . Peser = Cl.

Dans le filtrat, précipiter l'excès de nitrate d'argent par un très léger excès d'acide chlorhydrique. Chauffer à 60° . Vérifier la précipitation. Filtrer et laver avec acide nitrique 1/100.

Aller à dessiccation reprendre par 1/2 cm^3 d'acide nitrique. Dessécher à nouveau. Reprendre par 1/2 cm^3 d'acide nitrique 1/1 et 1/2 cm^3 d'acide sulfurique. Chauffer jusqu'à l'apparition de fumées blanches. Laisser refroidir. Ajouter 2 cm^3 d'eau et 0,4 cm^3 d'acide nitrique, puis 0,200 gr d'acide tartrique. Diluer à 7 cm^3 et électrolyser 3 heures à froid avec l'appareil de Pregl. Laver. Sécher. Peser. Cu.

Chauffer le filtrat jusqu'à fumées blanches. Laisser refroidir et ajouter un volume d'eau et 4 volumes d'alcool à 95° . Agiter. Laisser reposer 12 heures. Laver avec l'alcool à 75° sur filtre. Porter à 400° une heure. Peser : Ca.

Éliminer l'alcool. Diluer à 15 cm^3 . Neutraliser par l'ammoniaque 1/1. Amener le volume à 20 cm^3 . Ajouter 2 cm^3 d'acide chlorhydrique et saturer par l'anhydride sulfureux. En éliminer l'excès au bain-marie. Rétablir le volume à 20 cm^3 . Faire passer l'hydrogène sulfuré, filtrer et laver le précipité de sulfure d'arsenic. Peser As.

Éliminer l'hydrogène sulfuré. Oxyder par l'acide nitrique et l'eau de brome. Doser le fer et opérer ensuite comme pour la lindackérite.

Le dosage du sodium et du potassium a été effectué par la spectrophotométrie de flamme (1). L'eau est dosée par perte de poids et véri-

(1) Nous remercions M. STOLKOWSKI qui a bien voulu effectuer ces dosages.

fiée par la microméthode de Penfield (il y a en effet une importante perte en chlore.)

Résultats :

1^o Lavendulanite « freirinite » San Juan, Chili. $d = 3,54$.
Prise 90 mg. 0,4 % d'insoluble déduit.

Cl.....	3,3
Na.....	2,2
K.....	0,2
CuO.....	34,0
CaO.....	5,4
CoO.....	1,7
NiO.....	0,2
As ₂ O ₅	44,1
H ₂ O.....	8,1
Fe ₂ O ₃	0,5
	99,7

Nous pensons que le cobalt, le nickel et une partie du fer de cette analyse proviennent d'une érythrite nickélifère, qui est mélangée intimement à la lavendulanite. Notons d'ailleurs que la lavendulanite du Cap Garonne, et celle de l'oued Mahisser ne contiennent pas de cobalt, de nickel ou de fer, et qu'un remplacement ne pourrait être qu'accidentel. Nous devons donc retrancher 1,7 % de cobalt, 0,2 % de nickel, ce qui nous conduit à déduire 2,1 % d'anhydride arsénique et 1,4 % d'eau (l'érythrite ayant la formule : $(\text{Co}, \text{Ni})_6 (\text{AsO}_4)_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$. Il reste une incertitude provenant du fer car il ne semble pas que l'érythrite du Chili en contienne suffisamment, pour expliquer sa teneur dans l'analyse.

I. Lavendulanite, Chili, déduction faite du

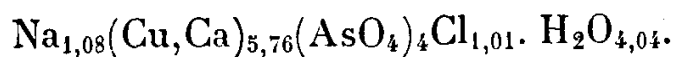
Co, Ni, Fe, As₂O₅, H₂O.

Recalculée à 100.

II. — Composition théorique pour $\text{Cl} (\text{AsO}_4)_4 (\text{Cu}, \text{Ca})_6 \text{Na} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}/\text{Cu} = 1/5$).

	I			II
Cl.....	3,5	0,098	1,01	3,4
Na.....	2,3	0,105	1,08	2,2
K.....	0,2			
CuO.....	36,3	0,561	5,76	38,1
Ca O.....	5,8			5,4
As ₂ O ₅	44,8	0,195	2	44,1
H ₂ O.....	7,1	0,394	4,04	6,8
	<u>100,0</u>			<u>100,0</u>

Nous obtenons donc la formule :



Nous considérons qu'il peut y avoir indétermination sur le nombre de molécules d'eau, le minéral perdant 2,9 % d'eau avant 110°. Nos spécimens étant restés longtemps dans l'atmosphère du laboratoire, peuvent avoir perdu une partie de cette eau d'interposition. Le léger déficit en cuivre par rapport à la formule théorique s'expliquera par l'étude des lavendulanites synthétiques.

Déshydratation :

Le minéral est complètement déshydraté à 450°. Il perd ensuite le chlore à 600°. La courbe d'analyse thermique différentielle de la lavendulanite artificielle est très complexe, les diagrammes ne varient pas entre 20 et 280°, température où il apparaît un changement de structure avec recristallisation comme nous le montre le diagramme du produit chauffé à 350° :

7,35 f	2,23 ff
6,46 mF	2,23 fff
4,81 fff	1,85 f
3,42 FF	1,78 f
3,20 f	1,68 f
2,79 f	1,55 ff
2,67 FF	1,49 ff
2,56 ff	1,42 f

FIG. I-11. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la lavendulanite artificielle, n° 206.

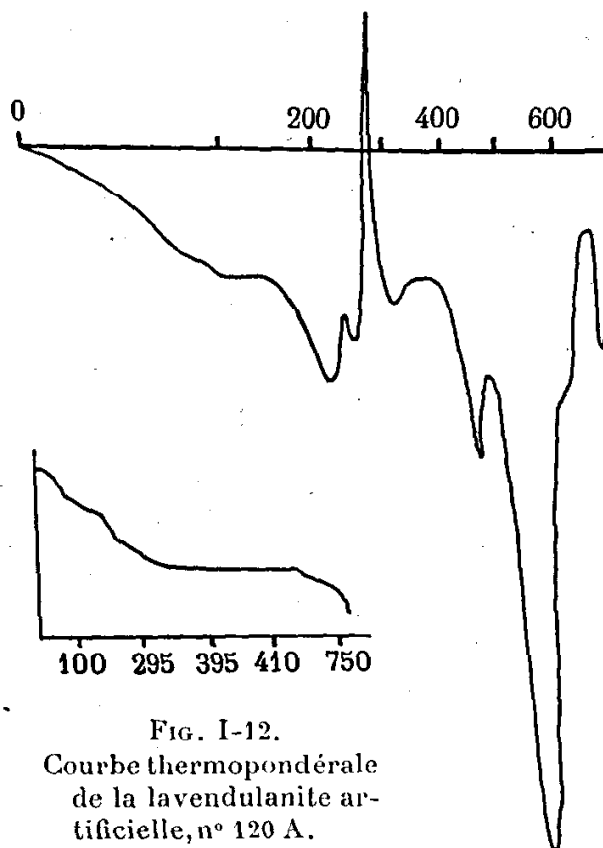


FIG. I-12.
Courbe thermopondérale
de la lavendulanite ar-
tificielle, n° 120 A.

Synthèse.

La lavendulanite, comme la sampléite d'ailleurs, nous conduit aux multiples problèmes soulevés par les arsénates et phosphates complexes de cuivre, d'halogénures alcalins et alcalino terreux.

Hirsh (1890) a préparé des sels auxquels il attribuait les formules : $3 (\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO}) \cdot 2 \text{Cl Na} - 5 (\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO}) \cdot 3 \text{ClNa} - 2 (\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO}) \cdot \text{ClNa}$; avec des proportions d'eau variables.

Mas (1949) reprit cette étude en réalisant des suspensions d'arsénates de cuivre dans des milieux de pH croissant contenant Cl et Na, il considère qu'il obtient ainsi des sels de formule : $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot x \text{ClNa} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, avec x voisin de 0,5.

Ces sels abondamment lavés s'hydrolyseraient en conduisant à des arsénates tricupriques complexes.

Il pensait que le calcium contrairement aux éléments alcalins ne pouvait former d'arséniates doubles, mais Guérin et Duc Maugé (1952) préparent $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{CuO} \cdot 0,5 \text{Cl}_2\text{Ca} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, avec sans doute un stade intermédiaire : $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot x \text{Cl}_2\text{Ca} \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

Notre but étant d'affecter la synthèse de la lavendulanite, il nous fallait parvenir à un corps de formule : $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CuO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{ClNa} \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons répété les expériences de HIRSH, mais nous obtenions des corps amorphes ou du biarséniate pentacuprique. Il nous a donc semblé préférable de modifier les expériences de MAS pour former un produit contenant Na, Ca et Cl.

a) *à partir de l'arséniate bicuprique trihydraté.*

Agiter fortement pendant 4 jours, 2 gr d'arséniate bicuprique dans 50 cm³ de solution de pH 7, contenant 50 mM de chlorure de sodium et 50 mM de chlorure de calcium.

Une partie du produit est purifiée par cinq décantations et trois lavages à l'eau froide sur filtre, l'autre sera lavée jusqu'à disparition complète du chlore dans les eaux de lavage.

Les deux produits donnent des spectres identiques, très proches de ceux fournis par le minéral (voir analyse lavendulanite artificielle, n° 206), il est possible d'obtenir ce corps mieux cristallisé, par une hydrolyse de 2 heures à 165° du même mélange et nous avons pu alors remplacer l'arséniate bicuprique par le biarséniate pentacuprique.

b) *à partir du chlorure cuivrique et de l'anhydride arsénique.*

Dissoudre 2,6 gr de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dans 100 cm³ d'eau, ajouter 50 cm³ d'une solution aqueuse contenant 1,15 gr d'anhydride arsénique, puis amener à pH 6 avec une solution aqueuse de 0,500 de CaO et 0,500 de Na_2O . Laisser trois jours en contact en agitant.

Séparer en deux parties, et laver comme dans la première méthode.

Les diagrammes de Debye-Scherrer présentent les mêmes raies qui sont cependant plus floues pour le produit lavé complètement. L'analyse de ces produits montre le passage graduel vers un corps plus basique avec une diminution de la proportion de ClNa et CaO. Signalons cependant, deux raies

supplémentaires qui n'appartiennent ni à l'hydroxyde de cuivre, ni aux autres arsénates connus.

La meilleure méthode de synthèse de la lavendulanite est celle qui utilise comme matière première l'arséniate bicuprique, c'est aussi la plus probable au point de vue processus naturel.

Rappelons que par oxydation lente à l'air de sulfoarséniures de cuivre, nous avons obtenu la lavendulanite.

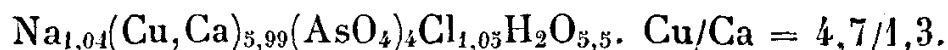
Analyses des produits artificiels :

I. — Lavendulanite artificielle, n° 206. Arséniate bicuprique trihydraté traité par Cl_2Ca et Cl Na à pH 7. Prise 560 mg.

II. — Même analyse recalculée à 100.

	I	II		
Cl	3,48	3,48	0,099	1,05
Na	2,27	2,27	0,098	1,04
CuO	34,85	34,81	0,438	4,66
CaO	6,97	6,97	0,125	1,33
As_2O_5	43,18	43,13	0,188	2
H_2O	9,35	9,34	0,519	5,5
	<u>100,10</u>	<u>100,00</u>		

Nous obtenons la formule :



III. — Lavendulanite artificielle n° 120 A (précipitation de CuCl_2 par AsO_4H_3 , en présence de NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Lavage rapide ; prise 180 mg.

IV. — Même analyse recalculée à 100.

	III	IV		
Cl	2,6	2,6	0,073	0,83
Na	1,9	1,9	0,083	0,94
CuO	41,5	41,8	0,526	5,98
CaO	4,8	4,8	0,086	0,98
As_2O_5	39,9	40,2	0,175	2
H_2O	9,2	9,2	0,512	5,8
	<u>99,4</u>	<u>100,0</u>		

$\text{Na}_{0,91}(\text{Cu}, \text{Ca})_{6,96}(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}_{0,83}(\text{OH})_{2,03} \cdot 4,8 \text{ H}_2\text{O}$. Nous trouvons donc un corps basique, dont le spectre présente deux raies supplémentaires et des différences d'intensité avec le diagramme de la lavendulanite. Ce sel basique soigneusement lavé jusqu'à réaction négative du chlore, dans les eaux de lavage, possède la formule :

$\text{Na}_{0,56}(\text{Cu}, \text{Ca})_{7,22}(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}_{0,6}(\text{OH})_{2,4} \cdot 5,8 \text{ H}_2\text{O}$, et est moins bien cristallisé.

Ces corps artificiels basiques ont peu de chances de se trouver dans la nature, car les eaux superficielles ne possèdent pas une basicité suffisante pour permettre leur apparition.

La lavendulanite peut donc avoir des compositions légèrement variables et sa structure en feuillets explique ses facultés d'absorption.

Stabilité de la lavendulanite.

Ce minéral est instable, en effet dans des solutions de pH 3 à 5,5, il s'hydrolyse facilement (3 heures d'ébullition) en donnant de l'olivénite ; cette réaction ne se fait que très lentement en milieu à pH alcalin (plusieurs jours à 180°). Nous avons trouvé sur des spécimens du cap Garonne des pseudomorphoses de la lavendulanite en olivénite fibreuse (« leucochalcite ») et des échantillons de l'Oued Mahisser, nous ont montré une transformation de la lavendulanite en tyrolite.

Gisements.

Les gîtes connus étaient Annaberg, Erzgebirge ; Joachimstal, Bohême. Sandberger la cite sur la barytine de Schapbach, Bade.

La lavendulanite (« freirinite ») se trouve au Chili, à la mine « Blanca », San Juan, département de Freirini. Elle apparaît dans une roche à tourmaline, en veines où elle est mélangée à de l'érythrine et accompagnée par de l'asbolane, de la cuprite et de la malachite, le minéral primaire étant la cobaltite (Stutzer 1906).

Les nouveaux gîtes où nous avons déterminé cette espèce, sont :

Mine de la Garonne, Var :

Nous avons décrit précédemment (1952) une variété bleue de tyrolite provenant de ce gîte en nous basant sur les propriétés optiques et sur une analyse qualitative rapide ; il s'agissait en réalité de lavendulanite, qui se présentait antérieurement à l'olivénite sur de la mansfieldite.

Nous avons pu retrouver ce minéral en place dans la partie N-W de la mine, où la lavendulanite accompagne la chalcophyllite et la lettsonite. Les spécimens de poudingue cuprifère sont fréquemment recouverts dans les microfissures de croûtes bleu ciel formées essentiellement de lavendulanite.

Mine de l'Oued Mahisser, Tunisie :

Nous avons déterminé la lavendulanite en formations fibreuses ou écailleuses accompagnant la tyrolite de ce gisement.

Mine Kamareza, Laurium, Grèce :

Dans ce gîte, Kokkoros (1953) avait signalé différents arsénates : mixite, olivénite, conichalcite. Nous avons trouvé sur un spécimen intitulé « cabrerite » : la conichalcite en formation stalactitique vert pomme, l'olivénite en fins cristaux aciculaires et un minéral bleu lavande qui se révéla être la lavendulanite, en petits cristaux lamellaires allongés. Ces minéraux se trouvent dans une limonite.

Talmessy, Anarak ; Iran :

Dans ce gîte, surtout riche en chalcosine, avec cuivre natif, nickeline et smaltine, la lavendulanite se trouve très répandue en croûtes cristallines de plusieurs mm d'épaisseur.

TYROLITE.

La tyrolite fut décrite par Werner sous le nom de Kupferschaum (1817), Haidinger lui attribua (1845) le nom de tyrolite d'après le pays d'origine.

Berry (1948) étudia radiocristallographiquement ce minéral : orthorhombique. $Pmma (?)$. $a = 10,50$; $b = 54,71$; $c = 5,59 \text{ \AA}$; $a : b : c = 0,1919 : 1 : 0,1022$.

Nous disposons d'un certain nombre de spécimens de tyrolite provenant de divers gîtes, en particulier, un échantillon de Penamellera (Asturies), formé d'une masse de lamelles de tyrolite d'une pureté remarquable.

Nous avons étudié les propriétés optiques de tyrolites provenant de différentes localités, afin de voir si les variations dans la composition chimique avaient une influence sur elles.

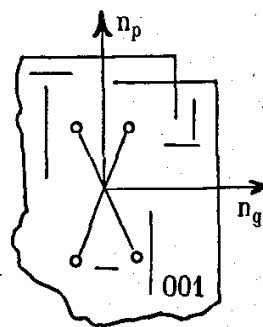


FIG. I-13. — Tyrolites. Propriétés optiques.

a) *Tyrolite de Ceilhes, Hérault.*

Bleu vert, en lumière transmise. Non pléochroïque sur le plan de clivage parfait (001). Les cristaux sont aplatis suivant (001) et allongés suivant [100].

Biaxe négatif. Extinction droite. Allongement positif.

Indice : $n_g = 1,703 \pm 0,003$; $n_p = 1,691 \pm 0,001$. (18° . Na).

b) *Tyrolite de Peñamellera.*

Biaxe négatif. $n_g = 1,704 \pm 0,003$, $n_p = 1,695 \pm 0,001$.

c) *Tyrolite de Schwatz, Tyrol.*

Biaxe négatif. $n_g = 1,704 \pm 0,003$; $n_p = 1,694 \pm 0,001$,

d) *Tyrolite de Tintic, Utah.*

Biaxe négatif. $n_g = 1,705 \pm 0,003$; $n_p = 1,690 \pm 0,001$.

Nous trouvons donc une remarquable concordance entre les propriétés optiques des tyrolites de différents gisements ; soulignons une forte différence avec les indices de réfraction donnés par Larsen : $n_p = 1,694 \pm 0,003$; $n_m = 1,726 \pm 0,003$; $n_g = 1,730 \pm 0,003$.

Propriétés chimiques.

La tyrolite, dont la constitution est encore mal connue a donné lieu à de nombreuses controverses. Ce minéral contient

en effet, des proportions variables de CO_2 et SO_3 sans qu'il soit possible de définir leur liaison dans la molécule.

Church (1895) trouve, dans la tyrolite de Schwatz, 5 % de CO_2 , qu'il considère combinés au calcium, mais Hillebrand et Washington (1888) ; Hillebrand (1890) décrivent des tyrolites sans CO_2 , contenant SO_3 en quantité insuffisante pour être sous forme de sulfate de calcium.

Nous avons vainement recherché la présence d'impuretés dans les spécimens destinés à nos analyses. CO_2 et SO_3 proviennent donc bien du minéral.

Considérons les différentes analyses de tyrolites citées dans la littérature en y joignant les nôtres.

- 1° Composition théorique pour $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.
- 2° Composition théorique pour $\text{Cu}_{10}\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{12} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$.
- 3° composition théorique pour $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$;
- 4° Tyrolite, Tintic (très pure). Hillebrand et Washington, 1888) ;
- 5° Tyrolite, Tintic (Hillebrand, Washington, 1888) ;
- 6° Tyrolite, Tintic (Hillebrand, 1890) ;
- 7° Tyrolite, Falkenstein, Tyrol (Church, 1895) ;
- 8° Tyrolite, Penamellera, (Ty. N° 1). Prise 475 mg
 $d = 3,18 \pm 0,02$;
- 9° Tyrolite, Oued Mahisser (Ty. N° 32), Prise 350 mg ;
densité = $3,11 \pm 0,05$. 1,2 % d'insoluble déduit.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	7,2	6,8	7,3	6,82	9,10	6,78	6,44	6,72	7,2
CuO	45,9	48,6	46,5	45,23	42,60	45,08	46,24	44,75	44,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.	—	—	—	—	0,97	0,08	—	—	—
As_2O_5	29,5	28,1	29,8	28,73	27,87	28,52	27,07	28,94	28,8
CO_2	—	—	—	—	—	—	5,05	2,48	1,2
SO_3	—	—	—	—	2,45	2,23	—	0,35	1,6
C.l.	—	—	—	—	—	—	—	tr.	0,1
Na_2O	—	—	—	—	—	—	—	0,68	0,5
H_2O	17,4	16,5	16,4	—	16,23	17,21	15,68	16,21	15,5
Ins.	—	—	—	—	—	0,16	—	—	—
	100,0	100,0	100,0		99,22	100,16	100,48	100,13	99,8

Pour les pourcentages de CaO , CuO , As_2O_5 , ces résultats montrent que les éléments Ca , Cu et As doivent être dans le

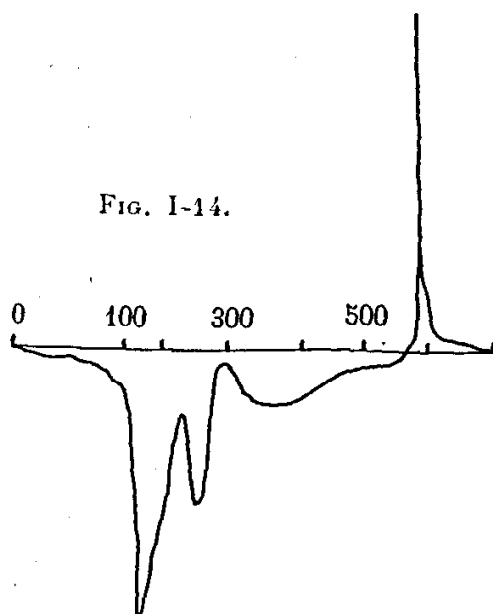


FIG. I-14.

FIG. I-14. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la tyrolite de Penamellera.

FIG. I-15. — Courbe thermopondérale de la tyrolite de Penamellera.

FIG. I-16. — Courbe thermopondérale de la tyrolite de l'Oued Mahisser.

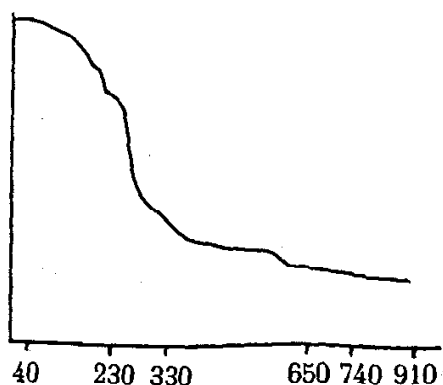


FIG. I-15.

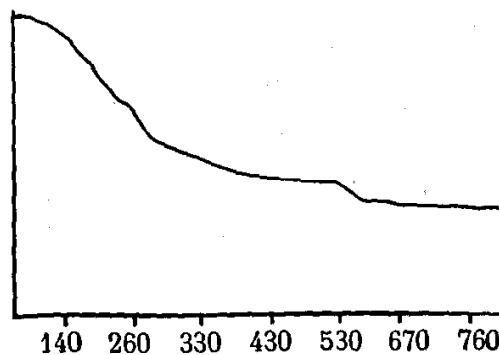


FIG. I-16.

rapport 2 CaO , 9 CuO , 2 As_2O_5 (seule l'analyse 7 est discordante) :

	4				5				6		
CaO.....	8,4	0,150	} 11,0		11,3	0,202	} 11,1		8,5	0,152	} 11,1
CuO....	56,0	0,704			52,8	0,664			56,1	0,705	
As ₂ O ₅ ...	35,6	0,155		2	35,9	0,156		2	35,4	0,154	
	7				8				9		
CaO.....	8,1	0,144	} 11,8		8,3	0,148	} 10,9		8,9	0,159	} 11,0
CuO....	57,9	0,728			55,7	0,701			55,5	0,698	
As ₂ O ₅ ...	34,0	0,148		2	36,0	0,156		2	35,6	0,155	

Nous admettrons donc pour la tyrolite, la formule $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. $x = 9$ ou 10 , avec 9 H_2O nous

trouvons une densité calculée de 3,23, très proche de 3,18, densité trouvée pour la tyrolite de Penamellara.

Le rapport Ca/Cu peut varier de 0,3 à 0,2 ce qui se rencontre fréquemment dans l'étude des arséniates doubles de cuivre et de calcium.

Déshydratation de la tyrolite :

Nous avons étudié la déshydratation de tyrolites provenant de différents gîtes, elles montrent des courbes très semblables n'étant complètement anhydres qu'au-dessus de 700°.

Nous avons essayé de déterminer la température de libération du CO₂, nous trouvons une perte continue entre 100 et 550°. De plus, la tyrolite, chauffée pendant deux heures à 500° contient encore de l'eau, il est donc impossible de définir la forme de liaison du CO₂.

L'analyse thermique différentielle nous montre quatre départs d'eau, le dernier étant souligné par un phénomène exothermique violent. La structure de la tyrolite est détruite par chauffage, mais à 600°, nous obtenons une nouvelle phase, parfaitement cristallisée (diag. 8, tab. I-4).

Le point de fusion de la tyrolite est de 800°.

Le minéral chauffé décrépite avec une violence extrême, il se disperse en une fine poussière, emmenée par la vapeur d'eau dégagée, ce qui rend difficile le dosage de l'eau par la méthode de Penfield.

Genèse de la tyrolite.

Tyrolite et lavendulanite se comportent comme une montmorillonite et peuvent absorber divers ions (Na, CO₂, SO₃, Cl, etc.). Ces deux minéraux se trouvent fréquemment associés et nous pouvons signaler une pseudomorphose de lavendulanite en tyrolite à l'Oued Mahisser. Il semble donc logique de supposer une filiation entre ces deux espèces.

La présence de CO₂, dans la tyrolite nous a conduit à effectuer nos essais en milieu alcalin riche en CO₂ : tous se sont révélés infructueux, même l'hydrolyse de la lavendulanite.

Church (1895) signalait que la tyrolite, finement pulvérisée

et mise en suspension dans de l'eau traversée par un courant de CO_2 se dissout partiellement. Après filtration et en laissant pendant 48 heures la solution à l'air libre, il se formait un film brillant à la surface. L'auteur pensait qu'il s'agissait de tyrolite mais ayant conduit la même expérience, nous avons recueilli ce produit qui est simplement un carbonate de cuivre amorphe. Il paraît cependant utile de signaler la forte solubilité de la tyrolite dans une eau carbonatée.

La tyrolite n'est pas un minéral stable, nous avons pu réaliser sa transformation par hydrolyse en opérant à 180° pendant trois jours :

Dans un milieu de pH 3, elle se transforme en olivénite alors qu'en pH alcalin, elle donne un produit amorphe mélangé de conichalcite et à pH 6, un mélange d'olivénite et de conichalcite.

Gisements.

Nous ne citerons que des gîtes dans lesquels la tyrolite n'était pas signalée.

La Verrière en les Ardillats, Rhône :

Le minéral se trouve en rosettes et en formations mamelonnées, vert émeraude, à structure fibroradiée, sur du quartz avec cuivre gris ; il est accompagné par la bayldonite et l'éri-nite.

Ceilhes. Hérault :

Nous avons trouvé la tyrolite en bons cristaux et en petites formations lamellaires. Vert brillant à vert bleu clair. Les cristaux ne dépassent pas 1 mm, et se trouvent avec de l'azurite sur du cuivre gris décomposé.

Le Cerisier, Alpes Maritimes :

M. Burnol nous a communiqué un spécimen provenant d'une galerie de la mine inexploitée du Cerisier ; le minéral s'y présente en groupes fibroradiés de quelques millimètres de largeur sur un poudingue cuprifère.

Nous avons vérifié la tyrolite décrite par Lacroix dans les

haldes du filon Saint-Georges à *Sainte-Marie*. Elle se présente en fins cristaux aciculaires bleu vert très clair ou en lamelles vert émeraude, brillantes dans la barytine renfermant du cuivre gris.

Nous avons retrouvé, sur les haldes anciennes de *Triembach (Bas-Rhin)* des échantillons semblables à ceux décrits par Ungemach (1936) comme de la tyrolite ; il s'agit en réalité de malachite fibreuse de teinte bleu vert.

Oued Mahisser, Tunisie :

Dans ce gîte cuprifère d'imprégnation dans des grès à gros éléments, la tyrolite est particulièrement abondante ; elle forme des rosettes dans les fissures et est accompagnée de lavendulanite, d'azurite, de malachite, d'olivénite et de cuproadamite. C'est la seule mine connue où la tyrolite puisse avoir une importance économique.

Hassian ed Diab, Maroc :

La tyrolite rare dans ce gisement s'y trouve en petites lamelles vert bleu.

Djebel Chouichia, Tunisie :

Nous avons déterminé la tyrolite avec l'azurite sur un échantillon provenant de la décomposition du cuivre gris.

CONICHALCITE



Ce minéral, provenant de Hinojosa de Cordoba, Andalousie, fut décrit par Breithaupt (1847), Fritzsche (1849) lui attribua la formule $(\text{Cu, Ca})_3 (\text{AsO}_4)_2, \text{Cu(OH)}_2, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$.

En 1914, Henglein et Meigein décrivent la « barthite » : arséniate basique de zinc et de cuivre, mais Fisher (1944) montre qu'il s'agit en réalité de cristaux zonés formés d'austinite $(\text{CaZn(AsO}_4\text{)(OH)})$ et de conichalcite.

En 1920, Palache et Shannon étudient un minéral, l'« higginsite », trouvé en cristaux à Bisbée, Arizona. Ils établissent

sa formule : $\text{CuCa}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$; Strunz (1939) démontre son identité avec la conichalcite.

La conichalcite est actuellement bien définie, grâce aux travaux de Berry (1951), Qurashi et Barnes (1953, 1954) : *orthorhombique*. $\text{P}_{21}\text{P}_{21}\text{P}_{21}$. $a = 7,40$; $b = 9,21$; $c = 5,84 \text{ \AA}$; $Z = 4$, $d = 4,33$.

Propriétés chimiques. Synthèses.

Nous avons pu former la conichalcite par différentes méthodes :

a) à partir de l'arséniate bicuprique trihydraté.

Chauffer à 180° pendant trois jours, 100 mg d'arséniate bicuprique trihydraté, avec 500 mg de chlorure de calcium et 100 mg de bicarbonate de sodium.

Il apparaît un mélange de conichalcite et de calcite qu'il est facile de séparer par l'iodure de méthylène. La conichalcite se présente en petits grains cristallins.

b) à partir du biarséniate pentacuprique décahydraté.

En opérant de la même manière, nous obtenons du biarséniate pentacuprique non transformé, de la calcite et de la conichalcite cristalline, dont la séparation est difficile.

c) à partir de la calcite et de la malachite.

Attaquer à 180° pendant trois jours, 3 mM de malachite et 4 mM de carbonate de calcium par 1 mM d'anhydride arsénique.

La réaction conduit à un mélange de malachite, de calcite non attaquée et de grains vert olive d'un arséniate de cuivre et de calcium fournissant le diagramme de poudre de la conichalcite.

d) par interaction entre la malachite et l'arséniate acide de calcium.

Placer 0,5 mM de malachite et 0,5 mM d'arséniate acide de calcium monohydraté (Goguel, 1894) dans un tube avec 30 cm^3 d'eau. Sceller. Laisser réagir trois jours à 180° .

La conichalcite se forme en grains vert bleu, avec de la malachite non attaquée.

e) par hydrolyse de la tyrolite à des pH compris entre 5,4-11.

Remarque : tous les essais effectués en absence de CO_2 se sont révélés négatifs, la conichalcite semble donc se former dans des eaux alcalines carbonatées.

Le produit obtenu dans la réaction (a), présente les propriétés

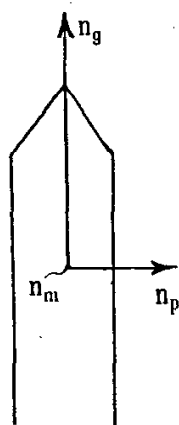


FIG. 1-17.
Conichalcite.
Propriétés
optiques.

suivantes : grains cristallins, vert pomme, éclat vitreux. Les cristaux allongés suivant $[100]$ et aplatis (010) atteignent $1/10$ de mm de longueur sur $3/100$ d'épaisseur. Densité : $4,30 \pm 0,04$.

Allongement positif. Biaxe. $n_p = 1,790 \pm 0,01$; $n_g = 1,805 \pm 0,005$. Nous avons simplement déterminé les pourcentages de cuivre et de calcium :

$\text{CaO} = 22,4 \%$; $\text{CuO} = 29,6 \%$

(pourcentages théoriques : $\text{CaO} = 21,61 \%$; $\text{CuO} = 30,65 \%$).

Les analyses citées dans la littérature montrent la possibilité de remplacement du cuivre par le zinc et de l'arsenic par le vanadium ; ce dernier fait est intéressant, les diagrammes de la conichalcite et de la tangéite montrant qu'il existe une série isomorphe entre ces deux corps.

Nous avons recherché par voie qualitative microchimique le zinc et le vanadium dans des conichalcites d'origine diverse :

- 1° Conichalcite (« higginsite »), n° 306 H. Higgins Mine, Bisbee, Arizona.
- 2° Conichalcite, n° 3015 C. Djebel Ouenza, Algérie.
- 3° Conichalcite, n° 2334 C. Collahuasi, Tarapaca, Chili.
- 4° Conichalcite, n° 1364 C. American Eagle Mine, Tintic, Utah.
- 5° Conichalcite, (« cabrerite ») n° 352 C. Kamareza, Laurium.
- 6° Conichalcite, n° 12 C. M'Fouati, Congo français.

	1	2	3
V_2O_5 . . .	$< 0,05 \%$	$< 0,05 \%$	$< 0,05 \%$
ZnO . . .	$< 1 \%$	$< 1 \%$	$< 1 \%$

	4	5	6
V_2O_5	< 0,05 %	< 0,05 %	< 0,05 %
ZnO	< 1 %	< 1 %	< 1 %

Nous n'avons pu obtenir une conichalcite zincifère artificielle. Par contre en faisant réagir 48 heures en tube scellé 100 mg d'arséniate bicuprique avec 50 mg d'orthovanadate de sodium, 500 mg de chlorure de calcium et 100 mg de bicarbonate de sodium, nous avons formé un corps possédant le diagramme de la conichalcite, mais contenant 16,7 % de V_2O_5 . Il existe donc bien une série isomorphe entre la conichalcite et la tangéite.

Déshydratation de la conichalcite :

Avec le minéral provenant de l'American Eagle Mine, Utah, nous trouvons une perte totale de 5,05 % d'eau ; l'eau d'interposition s'élimine entre 20 et 500°, puis le départ de l'eau d'hydroxyle a lieu entre 550 et 650°.

Stabilité.

La conichalcite ne se transforme pas par hydrolyse, et mise en présence d'un fort excès de plomb elle ne conduit pas à la formation de duftite β .

Gisements.

Nous ne citerons que des gîtes nouveaux où nous avons pu déterminer cette espèce. En France, si nous exceptons le gîte du cap Garonne où nous l'avons déjà décrite (1952), nous avons rencontré ce minéral dans le gîte cuprifère d'Anozel (p. 33) où il se présente en croûtes vert pomme, accompagné de malachite et de chrysocolle, dans les fissures du grès.

Ouenza, Algérie :

La conichalcite apparaît en formations mamelonnées ou globulaires d'une belle couleur verte, elle est accompagnée d'olivénite plus ancienne en cristaux aciculaires.

Kef el Agab, Tunisie :

La conichalcite forme des enduits sur un grès ferrugineux.

Chouichia, Tunisie (cf. p. 34).

Bou Skour, Maroc (cf. p. 33).

Hassian ed Diab, Maroc :

La conichalcite est très répandue dans ce gîte, en minces couches mamelonnées, stalactitiques, soit sur la clinoclasite, soit directement dans les fissures de la gangue quartzeuse.

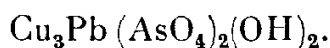
Bou Azzer, Maroc :

Le minéral s'y présente en petits filonnets, vert jaune sale avec l'aspect de la garniérite ; il ne contient pas de nickel.

M Fouati, Congo français :

La conichalcite en globules, à structure radiée, vert gris en surface, accompagnée de shattuckite, se trouve dans les boxworks siliceux de la partie supérieure de ce gîte.

Rappelons que la mine de *Kamareza au Laurium* est particulièrement riche en conichalcite, nous en possédons un spécimen intitulé « cabrérîte » formé par une masse de 500 gr de conichalcite pure.

BAYLDONITE

Ce minéral a été décrit par Church (1865), il provenait des mines de cuivre des environs de Saint Day, Cornwall. Il fut ensuite trouvé en grande quantité dans le célèbre gîte de Tsumeb S. W. A. où Biehl décrivit en 1919 deux espèces voisines : parabayldonite et cuproplumbite.

Matériel.

Spécimens ayant donné un diagramme identique à celui de la bayldonite n° 67-29. Uranium mine, Grampound Road. Cornwall (cristaux) (L. M. S. P.).

- 1 : Bayldonite 281 B. Cornwall (L. M. S. P.).
- 2 : Bayldonite 3.575 A. Tsumeb. S. W. A. (L. M. S. P.).
- 3 : Bayldonite (en partie), n° 675 O. Tsumeb, S. W. A. (L. M. S. P.).
- 4 : Bayldonite, n° 307. Tsumeb. S. W. A. (L. M. S. P.).
- 5 : Bayldonite (« duftite »), n° 524 D. Tsumeb. S. W. A. (L. M. S. P.).
- 6 : Bayldonite (« cuproplumbit ») avec mimétite et azurite, n° 2. Tsumeb. S. W. A. (L. M. S. P.) (Krantz, juin 1922).
- 7 : Bayldonite, n° 25. Cap Garonne. Var (L. M. S. P.).
- 8 : Bayldonite, n° C 1. La Rabasse. Ceilhes, Hérault (L. M. S. P.).
- 9 : Bayldonite, n° 52. La Verrière. Les Ardillats, Rhône. (L. M. S. P.).

Propriétés cristallographiques.

Les meilleurs cristaux de bayldonite en notre possession proviennent du spécimen n° 8. Ce minéral est en effet fréquemment cristallisé dans le gîte du cap Garonne, mais les cristaux sont généralement défectueux ; ils présentent des tensions internes qui amènent des imperfections dans les diagrammes de cristal tournant.

Cette méthode nous a cependant permis d'obtenir le paramètre b , les paramètres a , c et l'angle β ayant été déterminé avec le rétigraphe.

Le cristal présente les faces 110 ? avec des troncatures sur les sommets donnant 4 faces pinacoïdales.

$a = 5,03 \text{ \AA} \pm 0,02$; $b = 5,97 \text{ \AA} \pm 0,05$; $c = 6,93 \text{ \AA} \pm 0,02$;
 $\beta = 77 \pm 1^\circ$; $a : b : c = 0,843 : 1 : 1,161$.

Les faces des cristaux ne permettent aucune mesure gonio-métrique même grossière.

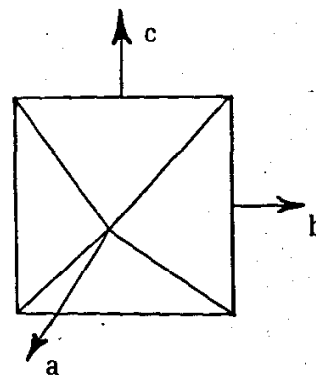


FIG. I-18. — Bayldonite du cap Garonne.

Faciès. Propriétés physiques.

La bayldonite ne forme qu'exceptionnellement des cristaux ; au cap Garonne, ils atteignent 1 mm ; fréquemment aplatis suivant (001), ils sont souvent associés deux à deux ce qui suggère l'existence d'une macle. Dans les autres gîtes où elle se rencontre cristallisée (Cornwall, Tsumeb), les

cristaux présentent des faces arrondies avec des figures d'accroissement les transformant rapidement en formations sphérolitiques. Généralement la bayldonite est sous une forme massive ou en pseudomorphoses (surtout de mimétite); sa texture passe de cristalline à pulvérulente. Cassure conchoïdale. Dureté : 4,5.

La densité varie entre 5,57 et 5,65. La densité calculée est comprise entre 5,70 et 5,90, le paramètre b n'ayant pu être déterminé qu'avec une forte erreur relative; de plus les bayldonites contiennent généralement de l'eau d'interposition qui diminue la densité.

Propriétés optiques.

Couleur vert malachite en cristaux, vert foncé à jaune vert en masse. Éclat vitreux à résineux.

Spécimen n° 8 : Biaxe positif. 2 V grand.

$n_p = 1,94$; $n_m = 1,98$; $n_g = 1,99 \pm 0,01$.

Spécimen n° 2 :

$n_p = 1,95$; $n_g = 2,00 \pm 0,01$.

Propriétés chimiques. Synthèse.

Nous avons obtenu ce minéral de diverses manières :

a) *synthèse directe* :

Verser 200 cm³ de solution aqueuse contenant 10 mM d'arséniate acide de sodium, dans 200 cm³ d'une solution aqueuse contenant 5 mM d'acétate de plomb et 15 mM de nitrate de cuivre.

L'hydrolyse apparaît après dix minutes d'ébullition et donne un produit vert d'eau présentant le diagramme de poudre de la bayldonite. Si un excès de cuivre n'amène aucun changement dans la réaction, un excès de plomb conduit à un sel de formule $Pb_2Cu_2(AsO_4)_2(OH)_2$, dont le diagramme est peu différent (diag. 6, tab. I-5).

La synthèse peut se faire à 180° mais avec un excès de plomb et un pH de 3 à 4, il y aura formation préférentielle

de duftite α , la bayldonite apparaissant plus facilement pour des pH compris entre 5 et 8.

b) à partir de l'arséniate acide de plomb (schultenite : HPbAsO_4).

Ce corps placé en tube scellé avec un excès de nitrate de cuivre à un pH supérieur à 7 se transforme en bayldonite.

c) par attaque de la malachite et de la cérusite.

1 mM d'anhydride arsénique en solution aqueuse réagissant à 180° sur 2 mM de cérusite et 3 mM de malachite, donne un mélange avec olivénite et bayldonite.

En remplaçant la cérusite par du chlorure de plomb, nous avons obtenu de l'atacamite, de la bayldonite, de la cérusite, de la mimétite en fines aiguilles et de la cumengéite $\text{Pb}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_8(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ce dernier minéral se présente en petits cristaux octaédriques, identiques au produit naturel.

Stabilité.

Bien que stable à l'hydrolyse, la bayldonite peut être convertie en d'autres minéraux; avec un excès de chlorure de plomb, elle se transforme en mimétite, avec un excès de sulfate de cuivre à 180° , elle donne de l'olivénite. Par contre, nous n'avons pas pu transformer la mimétite en bayldonite, phénomène fréquent dans les gîtes.

Variétés.

Nous avons obtenu une bayldonite contenant du vanadium en opérant par synthèse directe mais en remplaçant une partie de l'acide arsénique par de l'orthovanadate de sodium.

Analyse.

Effectuer le dosage du chlore comme pour la freirinite, puis après avoir éliminé l'excès de nitrate d'argent, doser le plomb en sulfate et opérer ensuite comme pour l'euchroite.

- 1 : Bayldonite cristallisée. N° 8. Prise 270 mg. Densité : $5,57 \pm 0,02$.
 2 : Bayldonite. Cornwall. N° 281 B. Prise 235 mg. Densité : $5,58 \pm 0,03$.
 3 : Bayldonite. Tsumeb. N° 307. Prise 190 mg. Densité : $5,65 \pm 0,03$.
 4 : Bayldonite artificielle. N° 285 A (Synthèse directe). Prise 250 mg.
 Densité : 5,42.

5 : Composition théorique pour $\text{Cu}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$.

	1	2	3	4	5
Cl.....	0,1	—	—	—	—
PbO	33,6	32,6	31,8	32,1	32,29
CuO.....	32,9	30,8	31,8	32,5	33,03
Fe_2O_3	0,6	0	0	—	—
CaO.....	0	0,2	0	—	—
As_2O_5	29,8			31,5	32,16
H_2O	2,8			3,7	2,52
	<u>99,8</u>			<u>99,8</u>	<u>100,00</u>

La bayldonite artificielle vanadifère contient 16,8 % de V_2O_5 .

Conclusions :

Les anciennes analyses souvent effectuées sur des corps impurs (mélange de bayldonite et de duftite) ont pu montrer de fortes variations dans les rapports Pb/Cu. Nos dosages font apparaître la constance du rapport 1/3. Biehl (1919) trouvait dans la bayldonite de Tsumeb une certaine quantité de fer ferreux qu'il pensait devoir remplacer le plomb, nous n'avons pas trouvé cet élément et d'ailleurs les rayons atomiques du plomb et du fer n'autorisent pas ce genre de remplacement.

Déshydratation :

Les courbes de thermobalance données par la bayldonite artificielle ou naturelle, montrent le départ de l'eau d'hydroxyle entre 450° et 510° , mais la bayldonite artificielle retient de l'eau d'interposition qui s'élimine lentement dès la température ordinaire.

Synonymes.

Biehl (1919) décrit la « cuproplumbite » à laquelle il attribuait la formule : $2 \text{R}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 3 \text{R}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, avec $x = 0,1$

ou 2. Ce minéral résultait d'une transformation de la mimétite; le spécimen n° 7 de « cuproplumbite » nous a donné un diagramme absolument identique à celui de la bayldonite. Nous verrons que la « parabayldonite » décrite par le même auteur est en réalité un terme de passage entre la duftite β et la conichalcite.

En 1951, nous avons décrit sans conclure à l'absolue validité de l'espèce, un arséniate de cuivre et de plomb hydraté provenant du cap Garonne, Var; son diagramme de poudre effectué sur le produit pur est celui de la bayldonite.

Gisements.

Fron del (1952) cite comme localités : Tsumeb, S. W. A.; Cornwall et Diou dans l'Allier. Béhier (1943) décrit ce minéral à la Verrière par les Ardillats, Rhône.

La bayldonite a été exploitée à *Tsumeb*.

Nous avons en notre possession quelques spécimens de ce gîte, intéressants au point de vue génétique.

Échantillon n° 4 :

La bayldonite s'est transformée en olivénite, il n'existe pas de limite nette entre ces deux espèces, qui forment parfois un mélange intime.

Le même phénomène apparaît dans deux autres spécimens (Olivénite n° 1 244 O et 260 O) mais la malachite est remplacée par de la rosasite $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ et de l'azurite.

Généralement le minéral se trouve à Tsumeb en para ou pseudomorphoses de mimétite. Nous avons un échantillon où la schultenite (HPbAsO_4) est entièrement convertie en bayldonite et en duftite β .

Cap Garonne, Var :

Nous avons récemment reconnu ce minéral en cristaux ou en agglomérats cristallins dans la partie ouest de la mine; il est associé à la duftite α qui lui est antérieure.



FIG. I-19.

A : Bayldonite;
B : Olivénite;
C : Malachite.

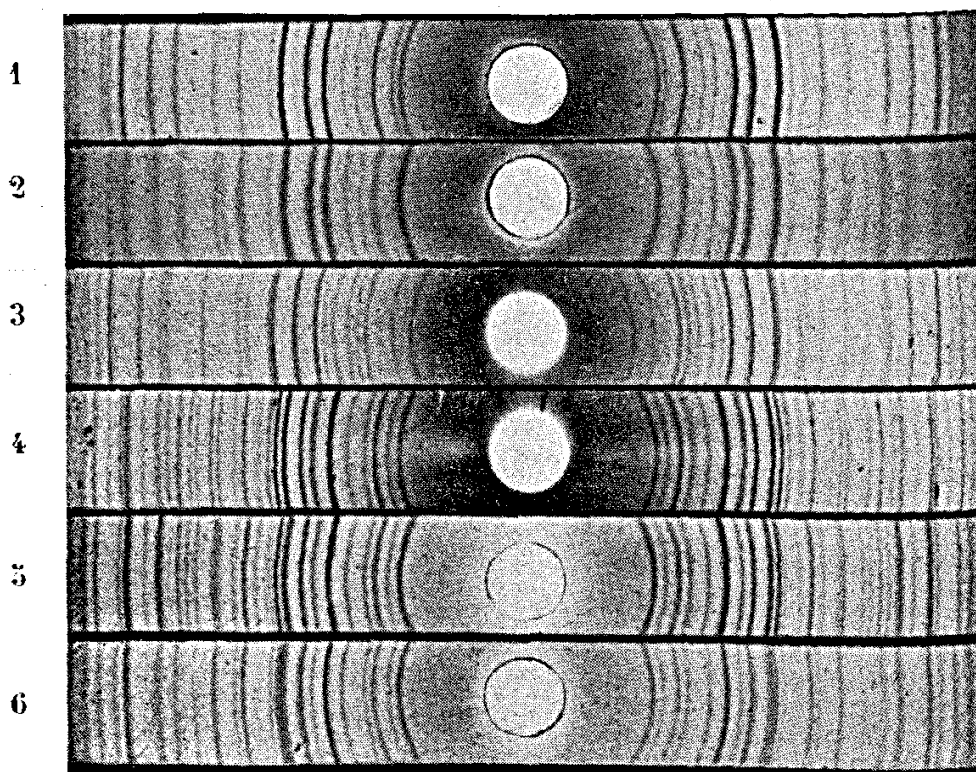
La Rabasse. Ceilhes, Hérault :

Rare, la bayldonite se présente en enduits mamelonnés de 1 mm d'épaisseur, paramorphosant des croûtes de malachite à la surface de galène partiellement transformée en cérusite.

DUFTITE α ET DUFTITE β .

La duftite fut décrite brièvement par Pufahl en 1920, il considérait que cette espèce répondait à la formule $2 \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4 \text{Cu}(\text{OH})_2$; cependant l'auteur rapprochait ce minéral de l'olivénite et Hintze (1931) lui attribua avec réserve la formule $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$.

Richmond (1940) place la duftite dans le groupe de l'adé-



Diagrammes de Debye-Scherrer. $\text{CuK } \alpha$. Chambre de 240 mm.

1. Duftite β . N° 10. Tsumeb, S.W.A.
2. Mottramite β artificielle. N° 293 C.
3. Conichalcite "higginsite". Bisbée. Arizona.
4. Duftite α . N° 61. Tsumeb, S.W.A.
5. Mottramite α . Tsumeb, S.W.A.
6. Descloizite artificielle.

lite et donne ses paramètres. Claringbull (1951) citant de nouveaux gîtes, fournit les diagrammes de duftites provenant de différentes localités et suggère la possibilité d'une série isomorphe avec la conichalcite. Nous avons décrit la duftite du cap Garonne (1952).

Nous disposons de nombreux spécimens pour reprendre l'étude de cette espèce et l'examen systématique de leur diagramme de Debye-Scherrer, nous montra rapidement qu'il existait en réalité deux espèces de symétrie différente.

Matériel.

(Tous les minéraux appartiennent au Laboratoire de Minéralogie.)

GROUPE A : *Minéraux fournissant le diagramme de la duftite de Pufahl, que nous appellerons DUFTITE α .*

N° 1 : Duftite α et azurite, n° D. 61. Tsumeb. S. W. A.

N° 2 : Duftite α (cristaux vert noir) (« Bleizinkolivenit »), n° 1597 B. Tsumeb. S. W. A.

N° 3 : Duftite α , olivénite, mottramite, malachite, n° 4018 C. Tsumeb. S. W. A.

N° 4 : Duftite α , n° C. Cap Garonne, Var.

N° 5 : Duftite α (cristaux vert noir) (« arsentsumebit »), n° 3575 A. Tsumeb, S. W. A.

N° 6 : Duftite α , n° AN. 16. Anozel, Vosges.

N° 7 : Duftite α et duftite β , n° AN. 8. Anozel, Vosges.

N° 8 : Duftite α , n° AN. 23. Anozel, Vosges.

N° 9 : Duftite α et duftite β , n° AN. 18. Anozel, Vosges.

GROUPE B : *Échantillons dont les diagrammes sont identiques à celui fourni par le spécimen n° 10 : DUFTITE β .*

N° 10 : Duftite β (« Pseudobarthit »). Tsumeb. S. W. A., n° 1626 P. (Weigand, Berlin, mai 1927).

N° 11 : Duftite β et wulfénite, n° 620, Ojuéla Mine, Mapimi, Mexique.

N° 12 : Duftite β , n° AN. 30. Anozel, Vosges.

N° 13 : Duftite β , n° AN. 25. Anozel, Vosges.

N° 14 : Duftite β (cristaux vert malachite), n° 1597 B. Tsumeb. S. W. A.

N° 15 : Duftite β , n° AN. 4. Anozel, Vosges.

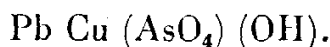
GROUPE C : *Nous rangeons dans ce groupe des duftites β qui représentent des termes de passage plus ou moins homogènes vers la conichalcite.*

N° 16 : Conichalcite plombifère, olivénite et azurite (« Parabayldonit »), n° 7. Tsumeb. S. W. A.

N° 17 : Duftite β sur tennantite (« Olivenit nach tennantit »), n° 874 O. Tsumeb. S. W. A.

N° 18 : Duftite β , n° RG. 3745. Bamba Kilenda, Bas Congo, sondage AK₀4O, carotte 616, profondeur 157 m (1).

DUFTITE α



Propriétés cristallographiques.

Minéral orthorhombique. Frondel (1951) cite les formes observées par Berman qui malgré de très mauvaises réflexions propose pour $a : b : c = 0,869 : 1 : 0,623$.

Richmond (1940) trouve pour la Duftite (origine inconnue) les paramètres $a = 7,50$, $b = 9,12$, $c = 5,90$ Å avec

$$a : b : c = 0,822 : 1 : 0,647.$$

Il utilise un cristal prismatique dont les faces terminales sont 011. Nous avons déterminé les paramètres sur des cris-

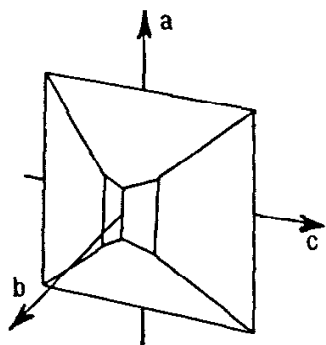


FIG. I-20.

Duftite α du Tsumeb.

taux du spécimen n° 1, prismes courts, parfois légèrement allongés suivant a .
 $a = 7,81$ Å; $b = 9,19$ Å; $c = 6,08$ Å;
 $a : b : c = 0,850 : 1 : 0,662$.

Les diagrammes obtenus étaient généralement très défectueux. Comme pour la bayldonite, des tensions internes ont causé des distorsions du réseau.

Si nous admettons avec Qurashi et Barnes (1954) que la descloizite $\text{PbZn(VO}_4\text{) (OH)}$ possède comme groupe spatial Pnma (nous avons vérifié qu'une lame de descloizite du Tsumeb de 3 cm² sur 1 mm d'épaisseur, ne présentait aucune piézoélectricité) la mottramite qui lui est isomorphe doit posséder le même

(1) Ce spécimen m'a été fort aimablement communiqué par M. CAHEN; il provient de travaux effectués par le Syndicat de Recherches Minières du Bas et Moyen-Congo.

groupe et il en sera de même de la duftite α dont le diagramme est absolument semblable aux différences paramétriques près.

Faciès. Propriétés physiques.

La duftite α se présente fréquemment en cristaux ou en masses cristallines. A Tsumeb, les individus atteignent 0,5 mm mais tendent à devenir sphérolitiques. Au cap Garonne, en plus des cristaux déjà signalés (Guillemin, 1952) nous avons remarqué la duftite α en croûtes cristallines ou en octaèdres aplatis, atteignant 3/10 de mm. Dans le gîte d'Anozel, le minéral se trouve en cristaux octaédriques très imparfaits (2/10 de mm.), en formations à structure fibroradiée, parfois mamelonnée.

Cassure conchoïdale. Éclat gras. Dureté 4,5. La densité prise sur des cristaux du spécimen n° 1 est de $6,40 \pm 0,02$ (prise 333 mg. Nous avons déduit 1,6 % d'impuretés de densité 2,1).

Propriétés optiques.

La couleur varie du vert noir au vert gris clair, poussière gris vert à vert d'eau. Translucide à opaque. Biaxe négatif. Pléochroïque. Vert à vert noir. 2 V grand. $n_p = 2,04$, $n_m = 2,08$, $n_g = 2,10 \pm 0,01$.

Propriétés chimiques.

Analyse qualitative : Nous avons recherché systématiquement le vanadium, le calcium et le zinc dans des duftites α provenant de diverses localités :

	Tsumeb	Anozel	Cap Garonne
V ₂ O ₅	< 0,05 %	< 0,05 %	< 0,05 %
ZnO	Dosable	< 0,1 %	Dosable
CaO	Dosable	Dosable	Traces

Analyse quantitative :

Nous avons opéré sur des cristaux provenant du spécimen n° 1 (prise 420 mg) en suivant la méthode utilisée pour l'analyse de la duftite α du Cap Garonne (1952).

Le produit pulvérisé était resté un mois dans une étuve à 110°. Après déduction des impuretés argileuses (1,6 %) nous obtenons les résultats suivants :

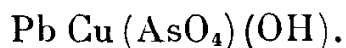
1° Duftite, n° 61. Tsumeb. Densité 6,40.

2° Même analyse recalculée à 100 après déduction des impuretés.

3° Composition théorique pour $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$.

1	2	3
PbO	50,6	51,1
CaO	0,9	0,9
CuO	18,6	18,7
ZnO	0,7	0,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. . .	0,6	—
As_2O_5	26,4	26,3
H_2O	2,3	2,3
	99,8	100,0

Les analyses qualitatives montrant que la présence du zinc et du calcium n'est qu'accidentelle, nous admettrons pour formule de la Duftite α .



Avec 6,40, comme densité, nous trouvons $Z = 3,94$, donc $Z = 4$.

Déshydratation :

Le départ de l'eau d'hydroxyle a lieu entre 470 et 580°. La Duftite α fond vers 700°.

Synthèses.

a) à partir des constituants.

Placer à 180° pendant 48 heures, 30 cm³ de solution aqueuse contenant 1 mM d'arséniate acide de sodium, 1 mM de nitrate de cuivre et 1 mM de nitrate de plomb.

Nous obtenons un mélange de gerhardtite ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH}_3)$) de schulténite (HPb As O_4) et de Duftite α (diag. 9, tab. I-5), en petits agglomérats cristallins, vert jaune, formés de cristaux

brillants; quelques rares individus atteignent $1/3$ de mm. Les indices sont identiques à ceux de la duftite α naturelle.

La même réaction conduite en milieu alcalin fournit de la bayldonite; nous trouvons donc une confirmation au fait déjà signalé que la duftite α se forme en milieu acide (pH 2,5 à 4) et la bayldonite pour des pH de 5 à 9.

b) à partir de l'arséniate acide de plomb :

1 mM de ce corps, placé à 180° pendant 48 heures, en présence d'une solution aqueuse contenant 1 mM de nitrate de cuivre, se transforme partiellement en petits cristaux vert jaune de duftite α . Un fort excès de cuivre pH 5,5 conduira à la bayldonite.

Nous avons pu obtenir une duftite α légèrement vanadifère (2,5 % de V_2O_5) en plaçant un tube scellé, à 180° pendant trois jours, 1 mM de bayldonite vanadifère artificielle (cf. s. p. 67) et 1 mM de nitrate de plomb dissous dans 30 cm³ d'eau : une proportion importante de vanadium passe en solution.

Le spectre de la duftite α vanadifère est identique sauf pour la raie fm à 2,98 Å qui pour ce corps est à 3,00 Å.

Stabilité.

La transformation de la duftite α en olivénite, qui se produit dans la nature, peut s'effectuer par action d'une solution concentrée de sulfate de cuivre à 180° pendant trois jours.

Synonymes.

« Arsentsumebite » (*Bull. Soc. franç. Minér.*, 58, 4, 1935) ce minéral, considéré comme une espèce rattachée à la tsumebite, a été présenté par le colonel Vésignié qui l'avait reçu de Hirsh (Munich) en 1935, nous avons le spécimen original (n° 5), qui montre sur de la smithsonite, une croûte mince microcristalline formée par un mélange intime de duftite α avec un peu de bayldonite.

La collection du laboratoire possède un spécimen provenant de Weigand (Berlin), mai 1928; il porte le nom de « Bleikupferarsen », n° 1461 B. Le diagramme de poudre montre qu'il s'agit d'un mélange intime de malachite et de duftite α .

Gisements.

Tsumeb. S. W. A.

L'échantillon n° 3 nous montre une intéressante association: la mottramite s'est transformée en duftite α , elle-même convertie en olivénite dont les cristaux sont recouverts de malachite.

Cap Garonne. Var (Guillemin. 1952).

Anozel. Vosges :

La duftite α est répandue dans ce gîte, mais rarement en cristaux bien définis; elle est accompagnée de malachite et de duftite β .

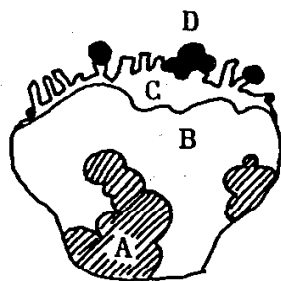
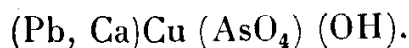


FIG. 1-21.

A : Mottramite; B :
Duftite α ; C : Olivé-
nite; D : Malachite.

DUFTITE β .

Nous désignons sous ce nom, un minéral donnant un spectre homotype mais nettement différent de celui de la duftite α . La duftite β forme une série isomorphe complète avec la conichalcite et partielle avec la mottramite β (hypothétique à l'état naturel).

Faciès, propriétés physiques.

La duftite β appartient au système *orthorhombique* et possède la même symétrie que la conichalcite $P_{21} P_{21} P_{21}$. Nous avons indexé le diagramme de poudre fourni par le spécimen n° 11, d'après celui de la conichalcite (Claringbull, 1951), ce qui nous conduit aux paramètres suivants : $a = 7,49$, $b = 9,36$, $c = 5,91 \text{ \AA}$.

Nous rattacherons à la duftite β , les duftites citées par Claringbull; il indique 42 % de PbO dans un spécimen de Mapimi, ce qui correspond au pourcentage que nous avons trouvé pour l'échantillon n° 10.

La duftite β se présente en cristaux de 0,1 mm de longueur sur 1/100 de mm d'épaisseur à Mapimi; à Tsumeb, le minéral forme de petits octaèdres de 1/20 de mm, ou bien des parmorphoses polycristallines de mimétite. Dans le gîte d'Anozel,

la duftite β apparaît en croûtes mamelonnées sans structure visible.

Cassure conchoïdale, éclat gras.

La densité mesurée sur le spécimen n° 10 avec une prise de 185 mg est de $5,86 \pm 0,03$. Dureté : 4,5,

La couleur varie du vert olive foncé au vert jaune. Pas de clivage. Vert en lumière transmise. Non pléochroïque. L'indice moyen est de $1,97 \pm 0,01$.

Propriétés chimiques. Synthèse.

Analyse qualitative :

Nous avons recherché systématiquement le calcium, le zinc et le vanadium dans les duftites β ; toutes sont calcifères ainsi que le montre le tableau suivant :

Spécimens n°s	10	11	12	13	14	15
V ₂ O ₅	<0,05 %	+	+	+	<0,05 %	<0,05 %
CaO.....	++	++	+	++	+	+
ZnO.....	tr.	f. tr.	<0,1 %	f. tr.	<0,1 %	<0,1 %

Analyse quantitative :

Effectuée sur la duftite β n° 10 par la méthode utilisée pour la duftite α .

Résultats après déduction de 1,2 % d'insoluble :

PbO.....	43,4 = 0,194
CaO.....	3,4 = 0,061
CuO.....	19,9 = 0,250
As ₂ O ₅	30,1 = 0,131
H ₂ O.....	3,2 = 0,178
	100,0

Si nous considérons qu'il y a de l'eau d'interposition, la formule (Pb, Ca)Cu(AsO₄)(OH) convient bien avec un rapport Pb/Ca = 3,2.

La duftite β n'est pas transformée en duftite α par action de l'eau au pH 3 pendant 5 jours à 200°.

Gisements.

Tsumeb S. W. A. : la duftite β s'y trouve en pseudomorphoses de mimétite ou en masses cristallines; elle est accompagnée de duftite α et de malachite qui lui sont postérieures, elle doit souvent être confondue avec la bayldonite, très semblable d'aspect.

Mapimi. Ojuela. Mexique : dans ce gîte, riche en arséniates (adamite, carminite, etc...) la duftite β accompagne la wulfénite et la mimétite.

Brandy. Gill. Caldbeck Fells. Cumberland : le minéral signalé dans cette localité est une duftite β comme le montre son diagramme de poudre (Claringbull. 1951).

Anozel. Vosges : la duftite β se trouve en certaine quantité dans ce gîte, elle n'est que rarement cryptocristalline, elle se présente généralement en enduits mamelonnés, étroitement mêlés à la duftite α dont elle se distingue par une teinte plus foncée.

Saint-Nicolas. Giromagny. Ter. de Belfort. M. Curien a récemment trouvé sur les anciennes haldes de cette mine, un spécimen de quartz avec malachite, azurite et mimétite, contenant une petite masse radiée de duftite β en fins stalactites vert jaune.

TERMES INTERMÉDIAIRES ENTRE LA DUFTITE β
ET LA CONICHALCITE PLOMBIFÈRE.

Ces minéraux prouvent l'existence d'une série isomorphe entre la duftite β et la conichalcite.

Faciès. — Propriétés physiques.

Seul l'échantillon n° 18 présente des individus cristallins, allongés, atteignant 1/10 de mm de longueur; les autres spécimens ont un aspect amorphe avec parfois une cassure terreuse. La couleur varie du vert olive au vert jaune pâle. La densité du spécimen n° 16 est de 4,78 (prise de 250 mgs). Les cristaux de l'échantillon n° 18 ont les indices de réfraction suivants :

$n_p = 1,81$; $n_m = 1,84$; très proches de ceux fournis par la conichalcite.

Propriétés chimiques.

L'analyse qualitative montre l'absence de vanadium et de zinc. Nous avons effectué l'analyse quantitative de l'échantillon n° 16.

Résultats :

I = Conichalcite plombifère (« Parabayldonite » n° 7) Tsunzeb. S. W. A. Densité = 4,78. Prise de 315 mgs; insoluble déduit : 1,4 %.

II = Composition théorique pour $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{Cu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ avec $\text{Pb}/\text{Ca} = \text{I/I}$.

	I	II
CaO.....	7,6	8,2
PbO.....	29,6	32,5
CuO.....	24,3	23,2
As ₂ O ₅	33,5	33,5
H ₂ O.....	4,9	2,6
	<u>99,9</u>	<u>100,0</u>

Nous nous trouvons donc bien en présence d'un terme intermédiaire entre la duftite β et la conichalcite. Nous appellerons *duftite β les minéraux contenant plus de 32,5 % de PbO et conichalcite plombifère ceux renfermant plus de 8,2 % de CaO.*

Déshydratation :

Comme nous pouvions le prévoir le minéral retient une forte quantité d'eau d'adsorption qui s'élimine dès 60°. Le départ de l'eau d'hydroxyle a lieu à 500°.

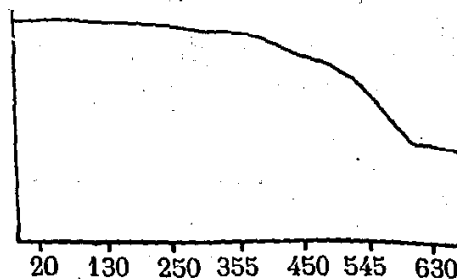


FIG. I-22.

Courbe thermopondérale de la conichalcite plombifère, n° 16.

Synonyme.

La « parabayldonite » (Biehl, 1919) appartient à la série duftite β -conichalcite.

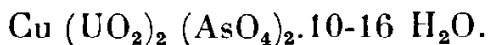
Gisements.

Tsumeb. S. W. A. : nous trouvons ces termes de passage en masses amorphes servant de gangue à des cristaux d'azurite.

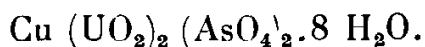
Bamba Kilenda. Bas Congo : la conichalcite plombifère contemporaine de cristaux de calcite se présente dans une géode d'une carotte de sondage de calcaire siliceux recoupé par des silicates de cuivre.

Anozel. Vosges. : Ce minéral se trouve en croûtes vert olive clair, avec des silicates de cuivre.

ZEUNÉRITE



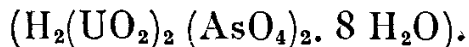
METAZEUNÉRITE



La zeunérite provenant de Weisser Hirsh, fut décrite par Weisbach (1872, 1873, 1877). J. W. Frondel (1951) montra que le minéral devait être appelé métazeunérite pour s'accorder avec la terminologie employée pour l'autunite et la chalcolite ; cet auteur ne put mettre en évidence une espèce naturelle correspondant à la zeunérite. Cependant la partie interne vert foncé d'un cristal de métazeunérite de Schneeberg (n° 321 Z) nous a fourni un spectre de poudre présentant une raie faible à 6,78 Å, raie caractéristique de la zeunérite. Il n'est donc pas exclu que cette espèce puisse exister dans la nature.

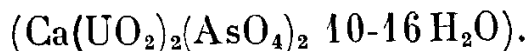
Nous avons obtenu la métazeunérite de synthèse en utilisant des méthodes très différentes de celles employées par Winkler (1873).

a) à partir de la métahydrogénuranospinite



Ce produit a été préparé par la méthode de Mrose (1953) (diag. 7, tabl. I-6), traité à 180° par une solution aqueuse de sulfate de cuivre, il se transforme en métazeunérite.

b) à partir de l'uranospinite synthétique



Nous avons effectué la synthèse de l'uranospinite suivant la méthode de Mrose, mais sans laisser mûrir le produit dans une solution à 50° pendant 5 mois, c'est pourquoi nous avons obtenu l'uranospinite à 10 H₂O alors que par hydrolyse, Mrose obtenait la forme méta I. L'uranospinite, traitée par du sulfate de cuivre dans les mêmes conditions que la métahydrogenuranospinite, donne de la métazeunérite.

c) à partir de l'autunite synthétique (Beintema, 1937).

En faisant agir à 180° pendant 48 heures, de l'eau sur 200 mg d'autunite et 300 mg de biarséniate pentacuprique décahydraté, il apparaît de l'olivénite et de la métazeunérite.

d) à partir de l'arséniate acide de calcium.

Le nitrate de cuivre et le nitrate d'uranyle agissant à 180° sur de l'arséniate acide de calcium monohydraté, provoque sa conversion en métazeunérite.

Propriétés de la métazeunérite de synthèse.

Préparée à partir de la métahydrogénuranospinite, elle donne par pseudomorphoses, des lamelles quadratiques vertes dont la taille varie entre 1/10 et 2/100 de mm. Les propriétés optiques en sont : Incolore en lumière transmise, n_o (dans le plan (001)) = 1,656.

La densité est de $3,84 \pm 0,02$.

Composition.

1° Métazeunérite théorique.

2° Métazeunérite préparée à partir de la métahydrogénuranospinite.

	1	2
H ₂ O.....	14,5	13,6
CuO.....	7,76	7,9
CaO.....	—	0

Nous remarquons donc une légère déshydratation du produit

de synthèse, mais l'eau de constitution de la métazeunérite peut varier de 8 à 5 H_2O sans provoquer un changement de la structure.

Déshydratation.

a) *Métazeunérite* :

Les courbes thermopondérales et d'analyse thermique différentielle, nous montrent l'amorce d'un palier à 150° avec apparition de l'hydrate à 2,5 H_2O isostructural avec la métautunite II.

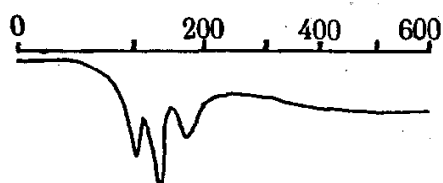


FIG. I-23. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la métazeunérite artificielle.

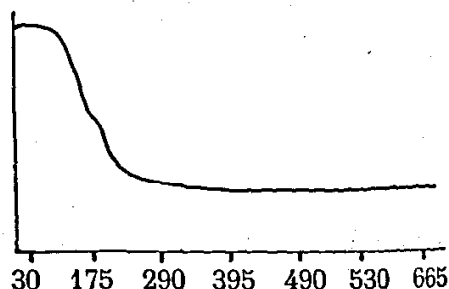


FIG. I-24. — Courbe thermopondérale de la métazeunérite artificielle.

b) *Métahydrogénuranospinite* :

Nous trouvons à 100° une forme à 5 H_2O correspondant au Méta II. Les liaisons de l'eau sont nettement moins fortes que dans la métazeunérite ou l'uranospinite. La métahydrogénuranospinite contient 16,2 % d'eau.

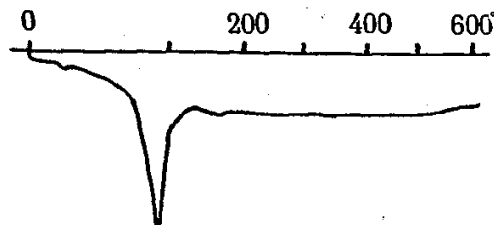


FIG. I-25.
Courbe d'analyse thermique différentielle de la métahydrogénuranospinite de synthèse.

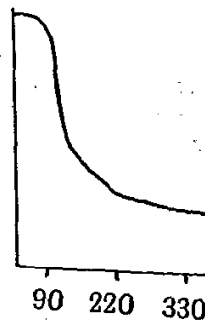


FIG. I-26. — Courbe thermopondérale de la métahydrogénuranospinite artificielle.

c) *Uranospinite* :

Nous remarquons à 90° le passage à la forme méta I, le produit original à 10 H₂O n'en contient plus que 8, puis à 120° nous obtenons la forme méta II. Signalons l'existence d'un crochet exothermique à 40°.

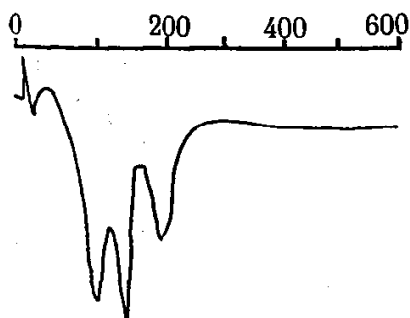


FIG. I-27. — Courbe d'analyse thermique différentielle de l'uranospinite artificielle.

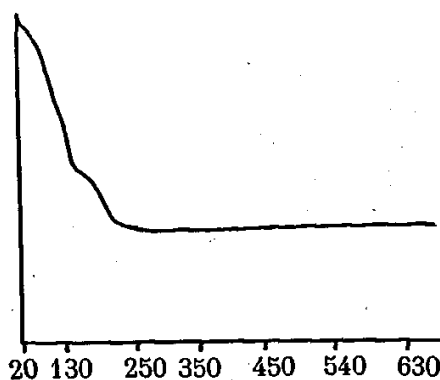


FIG. I-28.
Courbe thermopondérale de l'uranospinite synthétique.

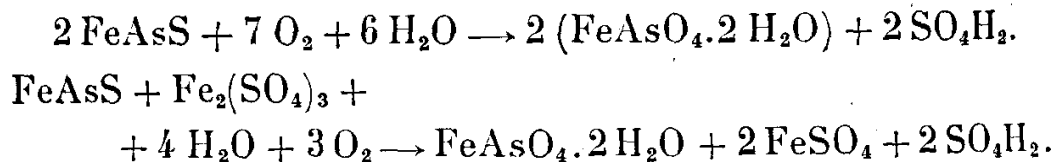
Remarque :

Il nous paraît intéressant de noter la transformation facile des arsénates d'uranium et d'hydrogène (troegerite) ou de calcium (uranospinite) en métazeunérite, ce qui peut expliquer leur rareté dans les gîtes métallifères.

FORMATION DES ARSÉNIATES DE CUIVRE

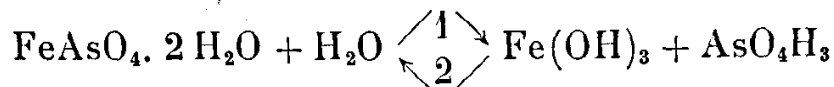
Contrairement au phosphore et au vanadium, l'ion arsénique provient des minéraux sulfurés ou arsénicaux hypogènes. Si nous exceptons les sulfures d'arsenic (réalgar, orpiment), d'importance relative, nous trouvons comme *source principale de l'arsenic* : le *mispickel* puis les *cuivres gris*, l'*énargite*, les *sulfoarséniures et arséniures de nickel et de cobalt*, enfin, jouant un rôle effacé, les *sulfoarséniures d'argent*. Il faut, de plus, souligner l'apport non négligeable de l'arsenic contenu en proportions variables, de 10 à quelques milliers de p. p. m., dans des sulfures : pyrite, galène, chalcopryrite.

Le mispickel s'altère facilement en donnant de la scorodite suivant les réactions :



La scorodite formée sera d'autant plus stable que la quantité de pyrite et donc d'acide sulfurique potentiel sera moindre. Nous pouvons alors trouver « un chapeau de scorodite », indice certain de la présence de mispickel en profondeur.

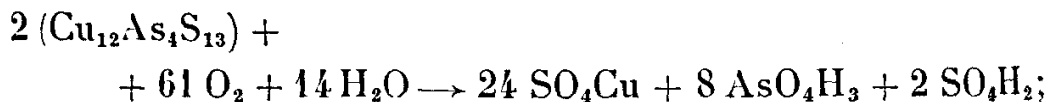
La scorodite soumise à l'action de l'eau peut libérer de l'acide arsénique et former de la limonite :



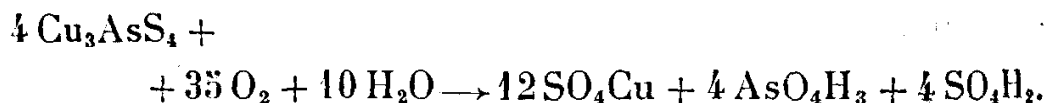
Cette réaction sera accélérée dans le sens 1 par le sulfate ferrique et l'acidité des eaux du gisement. Il apparaît donc des solutions riches en acide arsénique.

Les cuivres gris (tennantite, tétraédrite) et l'énargite contiennent assez de soufre pour solubiliser tout le cuivre lors d'une oxydation :

a) oxydation de la tennantite :



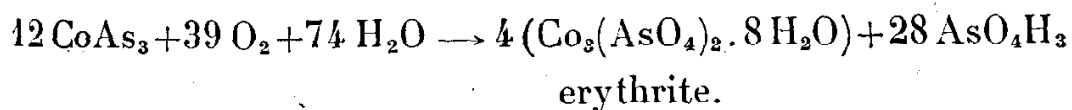
b) oxydation de l'énargite :



Nous voyons que l'oxydation en phase aqueuse de l'énargite conduit à des solutions beaucoup plus acides que celle des cuivres gris. De plus, l'énargite est fréquemment liée à de fortes

quantités de pyrite ce qui augmentera encore l'acidité du milieu et rendra plus aléatoire un dépôt rapide d'arséniates de cuivre; les solutions ne pourront former ces composés que par réaction sur une roche encaissante abaissant le pH (calcaires, dolomies...). Au contraire, les arséniates de cuivre apparaîtront au contact même de la tennantite (Tsumeb, Hassian ed Diab).

Les composés arséniés de cobalt et de nickel donneront de l'acide arsénique parfois sans l'acide sulfurique par le même processus, cas de la smaltite :



Les solutions peu acides d'acide arsénique (faiblement dissocié), favoriseront l'apparition d'arséniates relativement solubles, comme la lindackérite.

Si les solutions arsénicales sont faiblement acides, ou si, même fortement acides elles réagissent sur des carbonates existant dans les zones d'oxydation, il y aura précipitation d'arséniates plus ou moins basiques suivant les conditions du milieu.

La dispersion des arséniates de cuivre sera plus forte que celle des arséniates de plomb, qui, plus insolubles et plus stables, seront formés les premiers.

Les composés arséniatés peuvent être redissous lors d'une variation accidentelle du pH des eaux supergènes et se redéposer d'une façon périodique.

Un rôle important est joué par le gaz carbonique dans le cycle des arséniates cuprifères; l'olivénite peu soluble dans l'eau distillée (7,4 mg par litre Mas 1949) voit sa solubilité considérablement augmenter dans une eau carbonatée; nous avons vu le même phénomène se manifester nettement pour la tyrolite.

Nous avons résumé dans un tableau la paragenèse des arséniates de cuivre d'après les résultats obtenus au cours de nos recherches.

Soulignons enfin la fréquence des arsénates de cuivre dans la nature. Ils doivent apparaître dans tous les gîtes contenant des cuivres gris et, par leur présence dans un « gossan », ils seront un indice de l'existence de ces minéraux en profondeur. La dispersion des arsénates de cuivre par rapport aux minerais primaires sera fonction de leur teneur en pyrite.

BIBLIOGRAPHIE — GÉNÉRALITÉS

- GUILLEMIN (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 92.
GUILLEMIN (1953). — Microanalyse qualitative appliquée à la détermination des espèces minérales, Paris.
HINTZE (1921-1933). — *Handbuch der Mineralogie*, Berlin, I, Abt., Hälfte, 1, 4, Abt., 2 Hälfte.
LACROIX (1910). — *Minéralogie de la France*, Paris, IV.
LARSEN (1921). — *U. S. Geol. Survey, Bull.* n° 679.
MEYROWITZ (1952). — *Amer. Mineral.*, 37, 853.
PALACHE, BERMAN, FRONDEL (1944, 1951). — *Dana's System of Mineralogy*, New-York, vol. I, vol. II.

BIBLIOGRAPHIE DES ARSÉNIATES DE CUIVRE

- BEINTEMA (1938). — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 57, 155.
BEHIER (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 66, 25.
BIEHL (1919). — *Inaug. Dissert.*, Münster.
BERRY (1946). — *Amer. Mineral.*, 31, 243.
— (1948). — *Amer. Mineral.*, 33, 193.
— (1951). — *Amer. Mineral.*, 36, 484.
BREITHAUP (1823). — *Charakt. Min. System.*
— (1837). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 10, 505.
— (1847). — *Neues Jahrb. Mineral.*, 218.
CHURCH (1865). — *J. Chem. Soc.*, G. B., 18, 265.
— (1895). — *Mineral. Mag.*, G. B., 11, 6.
CLARINGHULL (1951). — *Mineral. Mag.*, G. B., 29, 609.
COLORIANO (1886). — Thèse, Paris, n° 574.
DEBRAY (1861). — *Ann. Chim. Phys.*, 3, 61, 419.
DES CLOIZEAUX (1845). — *Ann. Chim.*, Fr., 13, 420.
DIBIER (1926). — *Les espèces minérales du Limousin*, Limoges.
FISCHER (1944). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 105, 268.

- FOSHAG (1924). — *Amer. Mineral.*, 9, 30.
- FRIEDEL et SARASIN (1876). — *Bull. Soc. Chim.*, Fr., 2, 25, 482.
— (1879). — *Bull. Soc. franç. Miner.*, 2, 153.
- FRITZCHE (1849). — *Pogg. Ann.*, 77, 180.
- FRONDEL (1951). — *Amer. Mineral.*, 36, 249.
- GOGUEL (1894). — Thèse, Paris, n° 831.
- GOLDSMITH (1877). — *Proc. Acad. nat. Sci. Philadelphia*, 192.
- GOLDSZTAUB (1932). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 55, 7.
- GROTH (1879). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 3, 99.
— (1898). — *Tabellarische Übersicht der Mineralien*, Braunschweig, 4^e ed.
- GUÉRIN et MAS (1948). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 226, 1615.
- GUÉRIN et DUC-MAUGÉ (1952). — *Bull. Soc. Chim.*, Fr., 518.
- GUILLEMIN (1951). — *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 89, n° 1, 69.
— (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 92.
- HAIDINGER (1828). — *Handbuch der bestimmenden Mineralogie*, Vienne, 509.
- HERMANN (1858). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 73, 212.
- HERITSCH (1937). — *Z. Kristallog.*, Dtsch., 98, 351.
— (1938). — *Z. Kristallog.*, Dtsch., 99, 466.
- HIRSCH (1890). — Thèse Inaug. Dissert., Halle.
- HURLBUT (1942). — *Amer. Mineral.*, 27, 586.
- KARSTEN (1801). — *Ges. nat. Freunde*, Berlin, N, 3, 288.
- KLUMMP (1937). — *Chem. Abstr.*, U. S. A., 31, 500.
- KOKKOROS (1953). — *Tschermarks Minér. Petrog. Mitt.*, 3, 295.
- MAS (1948). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 227, 1245.
— (1949). — *Ann. Chim.*, Fr., 12, 4, 477.
- MOROZEWICZ (1918). — *Bull. Internation. acad. Sci.*, Cracovie, Cl. Sci., Sér. A, 4.
- M'ROSE (1948). — *Amer. Mineral.*, 33, 449.
— (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 1159.
- PARK (1940). — *Industr. Engng. Chem.*, anal. Ed., U. S. A., 12, 97.
- PELIGOT (1861). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 53, 209.
- PUF AHL (1920). — *Cbl. Miner.*, 295.
- QURASHI et BARNES (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 557.
— (1954). — *Amer. Mineral.*, 39, 416.
- RICHMOND (1940). — *Amer. Mineral.*, 25, 441.
- SALKOWSKY (1868). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 104, 166.
- SANDBERGER (1885). — *Untersuchungen über Erzgänge*, 11, Wiesbaden.
- SHANNON (1922). — *Proc. U. S. nation. Mus.*, 62, art. 9.
- STRUNZ (1939). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 101, 496.
- STUTZER (1906). — *Z. prakt. Geol.*, Dtsch., 14, 294.
- UNGEMACH (1906). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 29, 257.
— (1936). — *Bull. Ass. Phil.*, A. L., 8, 227.

- VOGEL (1853). — *Jb. Geol. Reichaust.*, 535.
VOGL (1853). — *Jb. Geol. Reichaust.*, 3, 552.
VON BORN (1772). — *Lythophylacium Bornianum*, I, Prague.
WEISBACH (1872). *Jahrb. Miner.*, 207.
— (1873). — *Jahrb. Miner.*, 315.
— (1877). — *Ber-hüttenmann. Monatsh. Oesterr.*, 42, 53.
WERNER (1788). — *Berg. Journ.*, 11, 503.
— (1793). — *Karst. Wern.*, 43.
— (1817). — *Letztes Minéral.-System*, Freiberg.
WINKLER (1873). — *J. prakt. Chem.*, Dtsch., 7, 115.
WOLFE (1940). — *Amer. Mineral.*, 25, 799.
ZIPPE (1847). — *Böhm. Ges. Abh.*, (5), 4, 649.
-

TABLEAU I-1

Diagrammes de Debye-Sherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; $\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1.537 \text{ kX}$.

1. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ préparé par la méthode de Pélilot.
2. As_2O_5 2 CuO 3 H_2O .
3. As_2O_5 5 CuO 5 H_2O .
4. As_2O_5 3 CuO (arséniate neutre de Coloriano).
5. Euchroïte Libethen. Hongrie.
6. Euchroïte artificielle, n° 169.
7. Olivénite artificielle, n° 32 BB.
8. Staszicite n° 80. S.

1	4	5	6	7	8
5,96 fff	5,95 f	7,17 F	7,27 F	5,96 fm	5,95 f
5,30 F	4,74 ff	5,17 F	5,26 F	4,84 mF	4,86 fm
4,13 fff	4,19 n	4,95 mF	4,99 mF	4,19 fm	4,21 f
3,72 F	3,86 ff	4,47 f	4,51 ff	3,81 f	3,81 ff
2,91 f-ff	3,56 ff	3,65 mF	3,68 mF	3,20 ff	—
2,62 mF	3,23 ff	3,58 f	—	2,97 F	2,98 mF
2,49 mf	3,11 F	3,26 ff	—	2,71 ff	—
1,79 ff	3,02 F-FF	3,14 f	—	2,65 m	2,67 fm
1,72 mf	2,84 F-FF	3,07 f	—	2,47 F	2,44 fm
1,71 mf	2,74 ff	3,00 f	2,92 mf	2,39 mF	2,34 f
1,63 fff	2,63 mF	2,89 mF	—	1,88 fm	—
1,47 ff	2,49 f	2,83 fff	—	1,69 fff	—
	2,43 f	2,79 FF	2,81 F	1,65 fff	—
2	2,38 } ff	2,59 mF	2,62 mF	1,61 fff	1,61 fff
	2,33 } ff	2,51 mF	2,53 mF	1,57 f	—
7,80 FF	2,27 ff	2,30 mf	2,33 f	1,48 ff	—
5,77 ff	1,99 f	2,23 f	2,26 f	1,32 ff	—
3,93 F	1,93 ff	2,21 f	2,19 f	1,25 ff	—
3,55 ff	1,90 ff	2,16 mf	—	—	—
3,27 ff	1,88 ff	2,09 ff	—	—	—
3,09 FFF	1,67 ff	2,05 ff	2,04 mf	—	—
2,844 mF	1,65 f	2,04 fff	—	—	—
2,62 mF	1,61 ff	2,02 f	—	—	—
2,53 ff	1,58 ff	1,92 mf	1,94 mF	—	—
2,40 f	1,55 ff	1,90 f	1,89 f	—	—
1,96 ff	1,51 ff	1,87 fff	—	—	—
1,64 ff	1,48 f	1,82 ff	1,81 ff	—	—
1,59 mF	1,45 f	—	1,77 ff	—	—
1,50 ff	1,42 ff	1,75 f	1,75 f	—	—
		1,71 ff	—	—	—
		1,68 mf	1,69 f	—	—
3		1,62 mf	—	—	—
5,06 ff		1,58 fff	1,59 ff	—	—
3,93 F		1,53 mf	1,54 m	—	—
3,53 F		1,48 mf	1,46 f	—	—
3,16 f		1,42 mf	1,40 fff	—	—
2,87 ff		—	1,37 fff	—	—
2,54 F		—	1,35 fff	—	—
2,23 ff		—	1,33 fff	—	—
1,77 ff		—	—	—	—

Intensité soulignée =
raie large.

TABLEAU I-2

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; λ Cu $K\alpha = 1.537$ kX .

1. Erinite. La Verrière-en-les-Ardillats (Rhône).
2. Erinite artificielle, n° 231.
3. Pseudomalachite. Montebraz. Creuse.
4. Pseudomalachite artificielle, n° 230.
5. Langite. « Trichalcite », n° U. S. N. M. 95.683 — Utah.
6. Langite, n° La. 53.115. Cornwall.
7. Tyrolite « Trichalcite », n° 124. Utkinskoï Rudnick.
8. Tyrolite. Penamellera. Asturias.

1	2	3	4	6	7	8
5,45 fff	—	4,77 f	4,75 f	—	—	27,98 FFF
4,81 fm	—	4,47 F	4,47 F	7,08 F	13,82 mF	14,11 F
4,61 mF	—	—	3,70 ff	6,30 f	—	5,59 f
—	4,57 f	3,46 mF	3,46 m	5,36 mf	—	5,26 fm
—	3,67 ff	3,28 fff	—	3,90 f	4,87 m	4,84 mF
3,52 F	3,52 ff	3,11 m	3,11 m	3,55 f	—	4,43 m
3,34 fff	—	2,97 f	2,97 ff	3,17 f	—	4,33 f
3,20 F	3,18 ff	2,83 f	2,89 m	2,66 f	4,48 fm	4,00 ff
3,09 F	3,10 ff	2,71 f	2,71 m	2,58 ff	3,53 ff	3,82 fff
3,01 mF	—	2,40 F	2,40 m	2,507 f	—	3,61 f
2,88 fff	—	2,31 m	2,31 f	2,189 f	3,30 ff	3,42 f
—	2,81 f	2,22 m	2,24 f	2,116 f	3,12 m	3,25 ff
2,73 ff	—	2,09 f	2,09 ff	2,008 f	2,98 fff	2,97 F
2,56 fff	—	1,97 f	—	1,808 f	2,81 fm	2,69 F
2,53 ff	—	1,84 f	—	1,730 ff	2,71 ff	2,45 ff
2,46 F	—	1,76 f	5	1,667 ff	2,58 ff	2,34 f
2,41 F	—	1,73 fm	—	1,503 ff	—	—
2,34 f	2,37 ff	1,66 ff	10,49 fff	—	—	—
2,30 } f	2,29 ff	1,62 ff	7,10 F	—	2,27 fff	—
2,27 } f	—	1,59 f	6,37 f	—	—	—
2,22 fff	—	1,55 f	5,32 f	—	—	—
2,16 ff	—	1,52 ff	3,87 fm	—	—	—
2,10 fff	—	1,49 f	3,55 fm	—	1,67 fff	—
2,06 fff	—	1,42 f	3,17 f	—	—	—
1,87 ff	—	1,39 ff	2,65 fm	—	—	—
1,82 fff	—	—	2,59 ff	—	—	—
1,79 fff	—	—	2,50 fm	—	—	—
1,77 f	—	—	2,19 fff	—	—	—
1,72 fff	—	—	2,11 ff	—	—	—
1,68 fff	—	—	—	—	—	—
1,64 m	—	—	—	—	—	—
1,57 f	—	—	1,734 ff	—	—	—
1,55 f	—	—	—	—	—	—
1,52 ff	—	—	—	—	—	—
1,45 ff	—	—	—	—	—	—
1,42 ff	—	—	—	—	—	—
1,34 ff	—	—	—	—	—	—

Raie soulignée = raie large.

TABLEAU I-3

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; λ Cu $K\alpha = 1.537 kX$.

1. Biarséniate pentacuprique hydraté.
2. Lindackérite fibreuse. Joachimstal. Bohême.
3. Lindackérite, n° 5. Joachimstal. Bohême.
4. Biarséniate pentacuprique décahydraté, après deux heures à 80°.
5. — — — — — après deux jours à 80°.
6. Lindackérite, n° 5, après deux jours à 80°.

1	2	3	4	5	6
10,95 F	10,14 FF	10,37 FF	22,57 f	—	7,74 FF
—	—	8,02 f	10,95 m	—	5,85 ff
5,92 ff	5,89 ff	6,13 f	8,73 mF	8,56 m	5,12 fff
—	4,97 fff	5,89 ff	—	6,97 fff	4,52 ff
—	—	5,17 fm	5,87 ff	5,81 fff	3,99 ff
4,58 ff	4,51 fff	5,02 ff	4,64 f	4,62 f	3,79 fff
3,92 f	3,94 f	4,81 ff	3,92 fm	3,90 fm	3,68 F
—	—	4,52 ff	3,45 ff	3,41 ff	3,46 m
—	—	4,22 ff	3,11 f	3,09 f	3,27 m
—	—	4,03 m	3,02 ff	2,98 f	3,16 ff
—	—	3,84 ff	2,85 ff	—	3,05 m
—	—	3,67 fm	2,71 ff	2,77 fff	2,93 f
3,17 ff	3,18 m	3,52 ff	2,60 ff	2,66 fff	2,80 mF
3,07 ff	3,07 f	3,40 f	2,56 ff	2,59 ff	2,60 FF
2,93 f	2,94 ff	3,27 f	2,47 fff	2,37 fff	2,37 ff
2,83 ff	2,85 ff	3,17 m	2,31 ff	2,29 fff	2,27 ff
2,67 fff	2,66 ff	3,08 f	1,59 ff	1,57 fff	2,13 fff
2,47 fff	—	2,94 f	—	—	2,01 f
2,29 fff	—	2,88 f	—	—	1,95 ff
—	—	2,68 f	—	—	1,85 ff
—	—	2,63 f	—	—	1,78 ff
—	—	2,56 f	—	—	1,75 ff
—	—	2,50 ff	—	—	1,58 f
—	—	2,39 f	—	—	1,53 ff
1,60 ff	1,58 ff	2,27 f	—	—	—
—	—	2,22 ff	—	—	—
—	—	2,05 ff	—	—	—
—	—	1,95 ff	—	—	—
—	—	1,62 ff	—	—	—
—	—	1,60 ff	—	—	—

TABLEAU I-4

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; λ Cu $K\alpha = 1.537$ kX .

1. Lavendulanite. Cap Garonne. Var. extinction droite, après trois jours à 75°, la première raie correspond à une distance interréticulaire de 9,58 kX .
2. Lavendulanite. Freirini. Chili.
3. Lavendulanite artificielle. n° 206.
4. Sampléite. Chuquicamata. Chili.
5. Tyrolite Penamellera.
6. Tyrolite — (48 heures à 110°).
7. — — (2 heures à 250°).
8. — — (2 heures à 700°).
9. — Tintic. Utah.

1	2	3	4	5	6	8
9,74 FF	9,75 FF	9,79 FF	9,58 FF	27,98 FFF	25,91 F	7,43 F
7,00 f	7,00 f	6,97 f	6,84 mF	14,11 F	11,91 f	4,76 m
—	—	—	—	5,59 f	5,50 fff	4,62 ff
5,52 f	—	—	—	5,26 fm	4,75 ff	4,01 fm
4,87 mF	4,86 fm	4,91 m	—	4,84 mF	3,51 ff	3,70 F
—	—	—	4,72 f	4,43 m	2,94 fm	3,33 F
4,39 mF	4,40 f	4,40 ff	—	4,33 f	2,65 f	3,03 ff
—	—	—	4,29 F	4,00 ff	—	2,89 F
3,99 ff	—	—	—	3,82 fff	—	2,76 F
—	—	—	3,88 mF	3,61 f	—	2,57 F
—	—	3,54 ff	—	3,42 f	—	2,50 FF
3,24 ff	—	3,28 f	—	3,25 ff	—	2,31 FF
3,11 mF	3,10 mF	3,11 } F	3,22 fm	2,97 F	—	2,20 m
2,96 ff	—	2,97 } F	3,03 FF	2,69 F	—	2,08 ff
—	2,89 ff	—	2,88 fm	2,45 ff	—	2,00 ff
—	2,75 ff	—	2,79 fm	2,34 f	—	1,92 ff
2,64 } fm	—	2,75 } mF	2,68 fm	2,10 ff	—	1,85 F-FF
2,61 } fm	—	2,63 } mF	—	1,89 ff	—	1,81 ff
—	—	—	2,56 fm	1,78 f	—	1,74 ff
2,51 ff	2,48 ff	2,49 m	2,40 fm	1,70 f	7	1,70 ff
—	1,97 ff	1,95 ff	1,91 fm	—	—	1,66 ff
1,85 ff	—	—	—	—	4,71 ff	1,60 f
1,82 ff	1,83 ff	1,81 f	1,79 mF	—	3,98 ff	1,57 f
1,79 fm	1,76 ff	—	1,71 F	—	3,46 ff	1,50 fm
1,66 ff	—	1,66 ff	1,61 fm	—	3,15 fff	1,46 fff
1,55 ff	1,55 ff	1,56 ff	1,45 mF	—	2,97 fff	1,40 fff
1,48 ff	1,47 ff	—	1,44 mF	—	2,79 fff	1,37 fff
1,41 f	1,42 ff	1,41 ff	1,37 mF	—	2,59 f	1,35 fff
—	—	1,37 ff	—	—	—	1,26 fff
—	1,21 ff	—	1,21 mf	—	—	—
						9
						27,13 F
						13,55 mF
						5,52 f
						5,20 f
						4,78 m
						4,36 f
						2,94 m
						2,66 m
						2,33 f

TABLEAU I-5

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; λ Cu $K\alpha = 1.537$ kX .

1. Conicalcrite de Kef El Agab. Tunisie.
2. Conicalcrite artificielle, n° 196.
3. Clinoclasite. Hassian Ed Diab. Maroc.
4. Bayldonite de Cornwall, n° 3575 A.
5. Bayldonite artificielle, n° 285 C.
6. $Pb_2Cu_2(AsO_4)_2(OH)_2$ de synthèse, n° 285 B.
7. Mottramite β artificielle, n° 156 A.
8. Duftite α , n° 61. Tsumeb. S. W. A.
9. Duftite α artificielle, n° 266.

1	2	3	4	5	6	8	9
5,77 mF	5,72 mF	7,18 f	4,91 mf	4,88 mf	4,88 mf	5,02 fm	5,02 fm
4,92 f	4,92 f	6,07 mF	4,49 m	4,49 m	4,49 m	4,59 f	4,59 f
4,10 mF	4,08 mF	4,61 fff	—	4,17 fff	—	—	—
3,91 f	3,89 ff	4,34 mF	—	—	3,44 ff	4,20 m	4,21 fm
3,70 f	3,68 ff	3,59 FFF	3,37 ff	3,37 fff	—	3,94 f	3,94 f
3,43 f	3,41 ff	3,13 F	3,22 F	—	—	—	—
3,24 ff	3,22 ff	2,86 f	3,18 F	3,16 F	3,18 F	3,55 f	3,58 ff
3,13 F	3,11 F	—	—	2,95 fff	—	—	—
2,89 ff	—	2,65 fff	2,93 m	2,90 m	2,80 m	3,25 F-FF	3,25 F
2,84 F	2,83 F	2,53 ff	2,70 mF	2,67 mF	2,67 mF	—	—
2,59 F	2,59 F	2,45 f	2,64 mF	2,51 mf	2,54 mf	2,98 fm	2,98 fm
2,55 mF	2,54 mF	2,29 f	2,54 mf	2,46 mf	2,43 mf	2,84 F	2,84 m
2,46 ff	2,45 fff	2,24 ff	2,46 mf	—	—	2,64 F	2,66 F
2,38 fff	2,37 fff	2,14 ff	2,29 f	2,24 m	2,24 m	2,56 mF	2,57 mF
2,34 ff	2,33 fff	2,10 ff	2,24 m	2,24 m	2,13 f	2,48 ff	2,50 f
2,28 fff	2,28 ff	2,03 fff	2,16 fff	2,16 fff	1,91 fff	2,38 ff	2,40 f
2,05 m	2,04 m	1,85 fff	—	—	1,79 ff	2,28 m	2,30 fm
1,96 ff	1,95 fff	1,72 fff	1,90 fff	—	1,72 ff	2,23 ff	2,20 ff
1,85 ff	1,84 ff	1,67 fff	1,89 f	1,88 f	1,59 ff	2,19 ff	2,11 fff
1,82 ff	1,82 ff	1,60 fff	1,81 ff	1,81 ff	1,45 f	2,09 f	2,06 fm
1,80 ff	1,80 ff	1,53 f	1,75 f	—	—	2,05 fm	1,95 fff
1,71 mF	1,71 mF	1,49 ff	1,72 ff	1,73 ff	7	1,96 ff	1,87 m
1,60 mF	1,60 mF	1,41 fff	1,71 ff	—	5,09 mF	1,93 ff	1,78 m
1,56 f	1,555 f	—	1,69 ff	1,69 ff	4,66 ff	1,87 m	1,72 fff
1,52 f	1,52 f	—	1,64 ff	—	4,48 fff	1,85 ff	1,65 mF
1,48 fff	1,47 fff	—	1,61 fff	1,60 fff	4,28 fm	1,82 ff	1,63 fm
1,46 f	1,45 ff	—	1,57 ff	1,57 ff	4,00 f	1,81 ff	1,53 ff
1,44 fff	1,44 fff	—	1,46 f	1,46 f	3,65 fm	1,78 ff	1,50 fff
1,38 fff	1,37 ff	—	—	—	3,55 f	1,77 ff	1,45 fff
1,30 mf	1,29 ff	—	—	—	3,38 ff	1,75 fff	1,40 fff
1,21 ff	—	—	—	—	3,31 F	1,71 f	1,35 f
—	—	—	—	—	3,11 ff	1,64 m	1,25 f
—	—	—	—	—	2,95 m	1,62 m	—
—	—	—	—	—	2,78 f	1,58 f	—
—	—	—	—	—	2,75 f	1,53 fm	—
—	—	—	—	—	2,69 m	1,49 f	—
—	—	—	—	—	2,62 ff	1,45 f	—
—	—	—	—	—	2,59 ff	1,38 f	—
—	—	—	—	—	2,42 ff	—	—
—	—	—	—	—	2,30 mF	—	—
—	—	—	—	—	2,20 ff	—	—
—	—	—	—	—	2,08 fm	—	—
—	—	—	—	—	1,97 ff	—	—

TABLEAU I-6

Diagrammes de Debye-Scherrer.

Intervalles réticulaires en kX ; λ Cu $K\alpha = 1,537$ kX .

1. Conichalcite « higginsite ». Bisbee. Arizona.
2. Duftite n° 1626 P, « pseudobarthite » Tsumeb.
3. Conichalcite plombifère n° 7, « parabayldonite » Tsumeb
4. Métazeunérite. Ambert (Loire)
5. Métazeunérite préparée à partir de l'autunite.
6. Métazeunérite préparé à partir de l'arséniate acide de calcium.
7. Métahydrogenuranospinite de synthèse.
8. Uranospinite de synthèse.

1	2	3	4	5	6	7
5,81 f	—	5,84 ff	8,65 F	8,65 F	8,65 F	8,86 FF
4,91 f	4,99 fm	4,86 ff	5,43 mf	5,45 mf	5,45 mf	5,59 fm
—	4,71 f-ff	—	4,96 m	4,97 mf	5,02 m	5,10 fm
—	—	4,53 ff	4,32 f	4,31 f	4,34 ff	4,43 fm
4,10 fm	4,14 m	4,09 mF	3,67 mF	3,67 F	3,70 mF	3,78 F
3,92 ff	—	—	3,50 mF-F	3,52 mF	3,52 mF-F	3,59 F
3,69 ff	3,74 ff	3,69 f	3,26 m	3,25 mF	3,27 mF	3,34 FF
3,42 ff	3,47 ff	—	2,95 f	2,96 f	2,97 f	3,03 fm
3,23 ff	3,32 ff	3,29 ff	—	2,66 f	—	2,79 ff
3,11 mF	3,14 F-FF	3,11 F	2,55 ff	2,55 f	—	2,73 m
2,85 mF-F	2,95 fff	2,93 f	—	—	2,52 f	2,61 f
—	2,89 F	2,84 mF	2,48 ff	2,49 ff	—	2,54 fm
2,59 mF-F	2,61 F-FF	2,59 F	2,39 ff	2,40 ff	2,41 ff	2,45 m
2,46 ff	2,50 f	2,46 f	2,23 ff	2,23 ff	—	2,32 ff
2,37 ff	2,41 ff	2,38 f	—	2,17 ff	—	2,30 f
2,29 ff	—	—	—	2,13 ff	—	2,21 f
—	2,25 fm	2,21 f	2,06 ff	2,07 ff	—	2,17 f
2,04 f	2,07 f	2,04 f	1,99 ff	1,99 fm	—	—
1,84 f	1,85 fm	1,84 f	—	1,92 fff	—	—
1,80 f	—	—	—	1,79 f	—	—
1,71 m	1,74 fm	1,71 fm	1,77 fff	1,77 f	1,78 f	—
1,60 mF	1,62 m	1,60 m	—	1,64 f	1,77 f	—
1,56 f	1,58 f	1,56 f	1,55 fff	1,55 fm	1,74 ff	—
1,52 f	1,56 ff	1,53 f	—	—	1,65 f	10,03 mF
1,46 f	1,47 ff	1,46 ff	—	—	1,60 ff	6,62 ff
1,29 fm	1,41 ff	1,38 ff	—	—	1,58 ff	4,91 fm
—	1,38 ff	1,30 f	—	—	1,57 mF	4,44 fff
—	1,34 ff	1,24 ff	—	—	1,40 ff	3,52 F
—	1,31 f	1,21 f	—	—	1,38 f	3,34 m
—	—	—	—	—	1,35 ff	2,88 f
—	—	—	—	—	1,33 ff	2,68 ff
—	—	—	—	—	—	2,50 f
—	—	—	—	—	—	2,47 f
—	—	—	—	—	—	2,24 f
—	—	—	—	—	—	2,18 fff
—	—	—	—	—	—	2,14 fff
—	—	—	—	—	—	2,04 fff
—	—	—	—	—	—	1,89 ff
—	—	—	—	—	—	1,84 fff
—	—	—	—	—	—	1,77 ff
—	—	—	—	—	—	1,68 fff
—	—	—	—	—	—	1,59 ff
—	—	—	—	—	—	1,57 fff