

Contribution à la minéralogie des arséniates calciques et calcomagnésiens naturels

PAR R. PIERROT,

Bureaux de Recherches géologiques et minières, Paris.

Résumé. — L'étude des arséniates calciques et calcomagnésiens naturels a été entreprise pour préciser les caractères mal connus des minéraux de cette série.

La recherche des échantillons originaux ainsi que du plus grand nombre possible de spécimens a été la règle générale de ce travail.

Le maximum de précautions a été pris pour assurer l'homogénéité du matériel étudié. Un certain nombre de précisions et de modifications ont été apportées pour les espèces minérales existant dans la nomenclature actuelle. Puis de nouveaux minéraux ont été décrits.

Raenthalite : nouveau minéral déterminé à Sainte-Marie-aux-Mines (massif des Vosges). Triclinique ? Raies intenses du diagramme de poudre : 10,8 (FFF), 3,36 (FF), 2,44 (F), 6,2 (mF). $d_m = 2,36$. Biaxe positif avec $2V = 85^\circ$, $n_g = 1,570$, $n_m = 1,552$, $n_p = 1,540$. L'analyse chimique, en accord avec celle du produit artificiel conduit à la formule $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Sainfeldite : nouveau minéral déterminé à Jachymov et à Sainte-Marie-aux-Mines. Monoclinique C $2/c$, $a = 18,64$, $b = 9,81$, $c = 10,12$, $\beta = 97^\circ$. Raies intenses du diagramme de poudre : 3,37 (FFF), 3,18 (Ff), 4,64 (F), $d_x = 3,00$, $d_m = 3,04$. Biaxe négatif avec $2V = 80^\circ$, $n_p = 1,600$, $n_m = 1,610$, $n_g = 1,616$. L'analyse chimique, en accord avec celle du produit artificiel conduit à la formule : $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Vladimirite : Monoclinique P $2_1/c$, $a = 5,81$, $b = 10,19$, $c = 22,7$, $\beta = 82^\circ 41'$. Raies intenses du diagramme de poudre : 2,79 (FFF), 3,28 (FF), 4,15 (fF), 4,00 (FF). $d_m = 3,14$, $d_x = 3,17$. Biaxe négatif avec $2V = 70^\circ$. Extinction oblique $c \wedge n_g = 36^\circ$, $n_p = 1,650$, $n_m = 1,654$, $n_g = 1,661$. Les nouvelles analyses conduisent à la formule $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Guérinite : monoclinique ? Raies intenses du diagramme de poudre : 14 (FFF), 3,89 (FF), 3,01 (fF), 2,90 (FF), 3,40 (f). $d_m = 2,68$. Biaxe négatif avec $2V = 10^\circ$, $n_p = 1,576$, $n_m = 1,582$, $n_g = 1,584$. Les premières analyses effectuées sur le minéral naturel confirment la formule : $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Les diagrammes de poudre des arséniates de calcium synthétiques bien cristallisés obtenus par H. Guérin sont fournis.

Grâce aux échantillons originaux de *bélovite* et de *talmessite*, l'identité de ces deux minéraux a pu être établie : il s'agit d'une seule et même espèce de formule : $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; triclinique P_1 isomorphe de la bête-rosélite : $a = 5,89$, $b = 7,69$, $c = 5,56$, $\alpha = 112^\circ 38'$, $\beta = 70^\circ 49'$, $\gamma = 119^\circ 25'$. Biaxe avec $2V \sim 90^\circ$, $n_p = 1,672$, $n_m = 1,685$, $n_g = 1,698$.

Trois hypothèses vraisemblables sont fournies au sujet de l'existence de la *wapplérite*, espèce douteuse dont nous n'avons jamais retrouvé de spécimen.

Des essais de déshydratation, de transformations, conduisent à une hypothèse générale de succession naturelle. Les courbes d'analyse thermopondérale sont fournies pour chaque espèce étudiée.

isomorphe de la bêta-rosélite. Le diagramme de poudre indicé est donné.

Propriétés physiques (Nefedov, 1953) (Yakhontova et Sidorenko, 1956) (Bariand et Herpin, 1960).

Les descriptions macroscopiques se complètent $d_{mes} = 3,2 - 3,5$, $d_v = 3,49$.

Propriétés optiques (Nefedov, 1953) (Bariand, 1963).

Biaxe avec $2V \sim 90^\circ$, $n_v = 1,672 \pm 0,002$, $n_m = 1,685 \pm 0,002$, $n_g = 1,698 \pm 0,002$.

Propriétés chimiques (présente étude).

L'analyse effectuée sur des fragments de l'échantillon original conduit à la formule $Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Mais l'étude de la déshydratation et les courbes de thermobalance (Bariand et Herpin, 1960 et présente étude, voir 2^e partie) montrent que ce minéral ne se déshydrate que vers 400-500°; seule une étude de structure pourrait permettre de préciser le rôle de l'eau.

Gisements.

La bélovite a été reconnue dans trois gisements :

- Tuvinskaya, Sibérie (Nefedov, 1953),
- Talmessi, Iran (Bariand et Herpin, 1960),
- Irhtem, région de Bou Azzer, Maroc (Bonnicci et Pierrot, 1963) (fig. 15).



FIG. 15. — Talmessite, Irhtem, Maroc. ($\times 4$).

Les gîtes de la région de Bou Azzer paraissent en outre riches en minéraux intermédiaires de la série bêta-rosélite-bélovite (cf. Permingeat, 1956; Bariand et Herpin, 1960).

LE PROBLÈME DE LA WAPPLÉRITE

D'après les plus récents ouvrages de minéralogie, la wapplérite semble disparaître peu à peu de la nomenclature. Par exemple : les « Mineralogische Tabellen » (Strunz, 1958) ne la citent que dans la table des matières avec la mention : « wapplérite \sim roesslérite ». Le *Dana's*, volume II, 7^e édition (1951), lui consacre seulement quatre lignes et admet qu'il s'agit d'un mélange de pharmacolite et de roesslérite. D'après M. H. Hey (1955), la validité de cette espèce est douteuse. Lorsqu'on reprend les publications concernant ce minéral, on constate un certain nombre de contradictions, qui rendent nécessaire un historique détaillé.

Historique.

En 1874, A. Frenzel, décrit sous le nom de wapplérite un minéral de Joachimsthal se présentant « ...en croûtes cristallines, ressemblant à la hyalite, également en revêtements poudreux, en agrégats dentelés. Ce minéral est blanc et transparent, les cristaux sont clairs comme l'eau ; le système cristallin est probablement monoclinique... ».

A. Frenzel donne deux analyses concordantes (tableau 32), qui conduisent à la formule $CaO \cdot MgO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$ (colonnes 2 et 4). Mais il fournit pour ce minéral la formule $2CaO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$, sans malheureusement préciser s'il utilise la somme $CaO + MgO$ ou s'il considère le magnésium comme provenant d'une impureté. La première hypothèse serait vraisemblable puisque les deux analyses fournissent les mêmes rapports molaires, la seconde ne peut être écartée, car il affirme en outre « ...il y a transformation à 100° comme pour la pharmacolite, en haidingérite... ».

En 1875, A. Schrauf, effectue l'étude morphologique de cristaux fournis par A. Frenzel, et conclut que la wapplérite est monoclinique avec les rapports suivants : $a/b/c = 0,9125/1/0,2660$, $\beta = 95^\circ 25'$.

En 1903, A. de Schulten, reprend l'étude de ce minéral et remarque la similitude des mesures concernant la wapplérite et la roesslérite :

$$\begin{aligned} \text{wapplérite} &= 0,9125 : 1 : 0,2660 \quad \gamma = 84^\circ 35' \\ \text{roesslérite} &= 0,8946 : 1 : 0,2598 \quad \gamma = 85^\circ 34' \end{aligned}$$

Il déclare qu'il est « ...invraisemblable que des composés chimiquement différents aient exactement la même forme cristalline... ». Il tente alors d'effectuer des essais de synthèse qui aboutissent

à la formation de roesslerite, puis de pharmacolite, sans jamais obtenir de sel double. Ses conclusions sont les suivantes : 1) les cristaux de « wapplérite » mesurés par A. Schrauf étaient de la roesslerite ; 2) la « wapplérite » analysée par A. Frenzel était en réalité un mélange.

A. de Schulten termine son article « ...en engageant les minéralogistes qui possèdent des échantillons de wapplérite à vérifier la composition de ce minéral ; vu sa rareté, il sera peut-être difficile de réunir assez de matière bien cristallisée pour

une analyse quantitative ; dans ces conditions on sera obligé de se contenter de démontrer l'absence de calcium par la seule analyse qualitative... ».

Enfin en 1960, E. Fisher pose de nouveau le problème de l'existence de la wapplérite. Il utilise du matériel dénommé « wapplérite » provenant des collections de l'Institut de Minéralogie et de Pétrographie de l'Université Humboldt de Berlin, du Muséum de Minéralogie et de Géologie de Dresde et de la Section de Minéralogie du

TABLEAU 31.

ÉCHANTILLONS DE « WAPPLÉRITE » ÉTUDIÉS.

GÎTES	PROVENANCE ET DÉNOMINATION ORIGINALE DES ÉCHANTILLONS	DÉTERMINATIONS
JACHYMOV (Bohême) (Tchécoslovaquie)	« Wapplérite, Joachimsthal », n° 4072, E. N. S. M. P.	Sainfeldite
	« Wapplérite, Jachymov », n° 1, I. M. P. S.	Picropharmacolite, hoernesite et sainfeldite
	« Wapplérite, Joachimsthal », A. M. N. H.	Picropharmacolite et arséniate de Mg non déterminé (1)
	« Wapplérite and Pharmacolite, Joachimsthal », n° 88043, M. M. C.	Picropharmacolite, weilite et arséniate de Mg non déterminé (1)
	« Wapplérite, Joachimsthal, Bohême », n° 101255, M. M. C.	Weilite et guérinite
	« Wapplérite, Joachimsthal (1874) », n° 20865, E. M. F.	Arséniate de Mg non déterminé (1)
SCHNEEBERG Saxe (Allemagne)	« Wapplérite, Jachymov », n° 2400, M. M.	Picropharmacolite et arséniate de Mg non déterminé (1)
	« Wapplérite, Schneeberg », n° 1081057, M. N. H. N.	Pharmacolite
	« Wapplérite, Schneeberg », Collection Bertrand, n° 757, E. N. S. M. P.	Pharmacolite et picropharmacolite
	« Wapplérite, mine Saint-Georges, Schneeberg », Collection Bertrand, n° M 3131, E. N. S. M. P.	Picropharmacolite
	« Wapplérite, Schneeberg », n° 4073, E. N. S. M. P.	Hoernesite, érythrine weilite
	« Wapplérite, Schneeberg », n° R 5543, U. S. N. M.	Weilite
WHITE CAPE MINE (Nevada)	« Wapplérite, Schneeberg », n° 382168, M. H. N. G.	Pharmacolite
	« Wapplérite, Schneeberg, Saxony », n° 88042, M. M. C.	Hoernesite, gypse
« Wapplérite, White Cape Mine, Nevada » S. C. E. M.	Hoernesite	

(1) Cet arséniate est toujours le même minéral (cf. Discussion).

Musée de Zwickau. Il ne peut caractériser la « wapplérite » comme espèce minérale mais rencontre généralement un mélange de pharmacolite et de roesslerite. Il note que l'échantillon n° 15271 de la collection de Dresde pourrait être considéré comme échantillon type car il porte l'étiquette : « Docteur Frenzel, 1875 » et fut offert à la collection de minéralogie par l'auteur de la « wapplérite ». Or, E. Fisher détermine cet échantillon comme pharmacolite.

Échantillons étudiés.

De nombreuses recherches ont été faites dans les principales collections du monde entier pour retrouver l'échantillon type de la wapplérite et une demande a été adressée, en mai 1963, au Dr Frondel, président de la Commission des Musées de l'Association internationale de Minéralogie, qui l'a aussitôt soutenue de son autorité.

Pendant l'échantillon type de A. Frenzel est resté introuvable mais 15 échantillons, ou fragments d'échantillons, étiquetés « wapplérite », dont 8 provenant du gisement type (Jachymov) ont pu être réunis pour étude. Les arséniates qu'ils renfermaient, souvent intimement mélan-

gés, ont été soigneusement déterminés. Les résultats de ces déterminations et la liste des échantillons examinés sont consignés dans le tableau 31.

Discussion.

A) ÉCHANTILLONS EXAMINÉS.

Le tableau 31 montre qu'aucun des arséniates présents sur les 15 échantillons de « wapplérite » examinés ne peut correspondre au minéral de A. Frenzel. On notera en particulier :

1) que la roesslerite n'a été trouvée sur aucun des échantillons. Par contre, il existe à Jachymov un arséniate de magnésium que nous ne pouvons, pour le moment, déterminer avec certitude faute d'une quantité suffisante de produit. Mais cet arséniate fournit un bon diagramme de poudre identique à celui obtenu avec un produit de déshydratation de la roesslerite artificielle ;

2) que la pharmacolite, souvent confondue avec la « wapplérite » à Schneeberg, ne figure pas dans les échantillons de Jachymov ;

3) que le seul arséniate de calcium et magnésium représenté ici est la micropharmacolite. En fait, le seul autre arséniate double de Ca et Mg actuellement connu (la bélovite) appartient à une paragenèse très différente.

B) ANALYSES PUBLIÉES.

TABLEAU 32.

	1	2	3	4	5	6	7
As ₂ O ₅	47,70	1	47,69	1	1	1	1
CaO.....	14,19	1,22	15,60	1,34	—	2,43	—
MgO.....	8,29	1,00	7,35	0,88	2,56	—	2,56
H ₂ O.....	29,40	7,87	29,49	7,87	12,3	0,86	7,66
Total.....	99,58	—	100,13	—	—	—	—

1) et 3) Analyses de « wapplérite » (Frenzel, 1874).

2) et 4) Rapports molaires des analyses 1) et 3).

5) Rapports molaires déduits de l'analyse 1, après élimination de tout le calcium sous forme de pharmacolite Ca₂H₂(AsO₄)₂·4H₂O.

6) *Idem*, après élimination de tout le magnésium sous forme de roesslerite Mg₂H₂(AsO₄)₂·14H₂O.

7) *Idem*, après élimination de tout le calcium sous forme de « wapplérite » Ca₂H₂(AsO₄)₂·7H₂O.

Pour mieux comprendre le problème, nous avons recalculé dans le tableau 32, les deux analyses originales, les seules existantes, de « wapplérite ». On constate que le rapport $\text{CaO} + \text{MgO} : \text{As}_2\text{O}_5 = 2,22$ est le même pour les deux analyses et qu'il est voisin de la valeur théorique 2, correspondant aux orthoarséniates bicalciques ou bimagnésiens de formule générale $\text{R}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. On est ainsi amené à envisager deux hypothèses sur la nature du matériel analysé par A. Frenzel.

Première hypothèse : la « wapplérite » était monominérale.

A. de Schulten (1903) a rejeté cette possibilité parce que tous ses essais de synthèse d'arséniates doubles avaient échoué. Cette raison n'est évidemment pas suffisante : on le sait d'autant mieux aujourd'hui que l'on connaît effectivement des arséniates doubles naturels, mais aucun de ceux-ci ne peut correspondre aux données analytiques de la « wapplérite ».

Il n'est pas possible, sur la base de nos connaissances actuelles, d'assurer qu'un minéral répondant à la formule $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ca} : \text{Mg} = 1$ à 1,6 ou encore $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ne puisse pas exister dans la nature.

Deuxième hypothèse : la « wapplérite » était un mélange.

Nous avons recalculé les analyses de 1874 de diverses manières pour essayer de faire apparaître la nature éventuelle du mélange qu'aurait analysé A. Frenzel (tableau 32).

1° On peut attribuer tout le calcium à de la pharmacolite. Il reste alors (colonne 5) un arséniate de magnésium à $12\text{H}_2\text{O}$ qui pourrait être malgré un très mauvais rapport $\text{MgO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 2,56$, un produit de déshydratation de la roesslérinite. Cette hypothèse permettrait de concilier toutes les observations antérieures (A. Schrauf, A. de Schulten et E. Fisher) ainsi que la présence fréquente, parmi les échantillons que nous avons étudiés, d'un arséniate de magnésium correspondant à une phase de déshydratation de la roesslérinite.

2° On peut attribuer tout le magnésium à de la roesslérinite. Il reste alors (colonne 6) un arséniate de calcium très pauvre en eau, pour lequel il est possible de penser à une pharmacolite déshydratée ou à la weilite (arséniate bicalcique anhydre). Mais il est bien difficile de concevoir un mélange intime d'un corps aussi hydraté que la roesslérinite (46 % d' H_2O), laquelle se déshydrate d'ailleurs spontanément à l'air, avec un

arséniate de calcium très pauvre en eau surtout si l'on tient compte de la stabilité de la pharmacolite dans les conditions normales.

3° On peut enfin, comme a pu le faire A. Frenzel, attribuer tout le calcium à un minéral de formule $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (« wapplérite »). Il reste alors un arséniate de magnésium (colonne 7) dont les rapports molaires $\text{As}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{H}_2\text{O} = 1/2,56/7,66$ ne sont pas tellement éloignés de ceux (1/3/8) de la hoernesite $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Haideringer 1860).

Conclusions.

On doit de toute façon considérer, comme abusives les assimilations que l'on trouve dans la littérature, de la « wapplérite » à la pharmacolite et surtout à la roesslérinite. Il semble que l'on puisse envisager trois possibilités :

1° le matériel analysé par A. Frenzel était monominéral et la « wapplérite » serait un arséniate double $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, qui n'a encore jamais été retrouvé.

2° Le matériel original était un mélange d'un arséniate de calcium correspondant effectivement à la formule $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ attribuée par A. Frenzel à la wapplérite, et de hoernesite $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

3° Le matériel original était un mélange de pharmacolite $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et d'un produit correspondant à de la roesslérinite partiellement déshydratée.

Cette dernière hypothèse paraît la plus probable, en l'état actuel de nos connaissances, mais les deux premières ne peuvent pas être écartées définitivement avec certitude. En effet, l'échantillon original, analysé par A. Frenzel, n'a jamais été retrouvé ; il ne le sera probablement jamais. L'absence de données optiques rend impossible toute identification autre que l'identification chimique. C'est seulement lorsque tous les échantillons d'arséniates de calcium et de calcium et magnésium existant dans les musées auront été déterminés que l'on pourra, si la wapplérite n'a pas été retrouvée, admettre définitivement et par défaut qu'elle n'a jamais existé.

Pour l'instant il semble que l'attitude la plus raisonnable soit de classer, comme l'a fait le *Dana' System* (1951) et M. H. Hey (1955), la wapplérite parmi les espèces minérales de validité douteuse.

En conséquence, le nom de « wapplérite » ne pourra pas être attribué à un minéral sans une description complète de l'espèce et tout minéral ayant une composition chimique correspondant

à $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ne devra pas recevoir d'autre nom que celui de wapplérite.

* *

DÉSHYDRATATIONS-TRANSFORMATIONS HYPOTHÈSES DE SUCCESSION NATURELLE

GÉNÉRALITÉS

Comme nous l'avons vu au cours de la première partie de ce travail, les minéraux décrits étaient en majorité connus comme composés artificiels et l'étude du système $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ par H. Guérin (1941) permet d'en connaître les conditions de formation et la stabilité. Nous avons cherché à compléter ces données en utilisant différentes méthodes et en les appliquant aux minéraux naturels.

Tout d'abord des analyses thermopondérales ont été effectuées sur chaque espèce minérale. Il est nécessaire de préciser que nous n'avons pas voulu étudier la forme de l'eau dans ces différents composés. Il aurait fallu entreprendre des essais thermodynamiques et thermochimiques, liés à des études de structure, qui sortaient du cadre de notre travail. Les rares expériences que nous avons pu effectuer ne peuvent que nous convaincre de la complexité de ce problème et nous verrons déjà que des déshydratations dynamiques, du type thermobalance, fournissent souvent des résultats sans aucun rapport avec des déshydratations statiques réalisées par exemple en étuve. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à un mode opératoire précis pour réaliser nos courbes de thermobalance. Elles ont toutes été effectuées sur le même poids de minéral ($50 \text{ mg} \pm 0,05$), avec une thermobalance sensible au 1/20 de milligramme et en utilisant une vitesse de chauffe de $10^\circ/\text{minute}$. Ces courbes sont fournies à la même échelle et les principaux points de transformation sont notés ainsi que la température et la perte en poids correspondant. Les pourcentages en poids, calculés sur les courbes, sont parfois différents (2 à 3 % des pourcentages théoriques). L'imprécision des mesures et l'indétermination sur la localisation précise du point de transformation suffisent à expliquer ces variations.

Nous avons complété les observations faites sur les courbes de thermobalance par différents essais de déshydratation, en particulier pour les orthoarséniates bicalciques : pharmacolite, haidingérite et weilite. Nous avons utilisé l'action de SO_4H_2 , en dessiccateur, de P_2O_5 sous vide, du rayonnement infrarouge et de la chaleur en étuve.

La stabilité en milieu aqueux a été étudiée en utilisant de l'eau amenée à $\text{pH} \sim 5$, par l'acide acétique ou à $\text{pH} \sim 8$, par l'ammoniaque.

Nous avons étudié la transformation des différents minéraux en présence de solutions riches en calcium (10 % d'acétate de calcium, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en solution aqueuse) ou en magnésium (10 % d'acétate de magnésium, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en solution aqueuse). Pour les mettre en présence de solutions contenant de l'arsenic, sans amener de dissolution immédiate, nous avons utilisé l'arséniate disodique à 5 % dans l'eau. Tous ces essais ont été effectués à la température ordinaire et à 60° , toujours sous agitation constante.

Les résultats de ces différents traitements, les domaines de stabilité établis par H. Guérin, et une observation attentive des échantillons récoltés à Sainte-Marie-aux-Mines, permettent de proposer un schéma vraisemblable pour la succession naturelle de ces minéraux.

ORTHOARSÉNIATES BICALCIQUES

Les trois orthoarséniates actuellement connus dans la nature sont :

la PHARMACOLITE	$\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
la HAIDINGÉRITE	$\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
la WEILITE	$\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2$

Nous avons tenté par différents modes de déshydratation de passer du plus hydraté au bihydraté et à l'anhydre. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 33.

En étuve à 110° , malgré des prélèvements systématiques de 24 heures en 24 heures, la pharmacolite s'est transformée directement en weilite, sans qu'il nous soit possible de saisir la phase bihydratée. Par contre, les déshydratations lentes, et plus spécialement l'atmosphère « sèche » conduisent à la haidingérite qui elle-même reste stable dans les mêmes conditions pendant un an.

La courbe thermopondérale pour la pharmacolite (fig. 16) présente un point d'inflexion à 190° qui peut correspondre à la phase bihydratée

TABLEAU 33.
DÉSHYDRATATION DE LA PHARMACOLITE ET DE LA HAIDINGÉRITE.

CONDITIONS	TEMPS	PHARMACOLITE	HAIDINGÉRITE
En étuve à 110°.....	8 jours	stable	stable
	30 jours	pharmacolite + weilite	—
	90 jours	weilite	weilite
Sous épiradiateur.....	8 jours	stable	stable
	15 jours	~ haidingérite	—
	90 jours	~ haidingérite	—
Dessiccateur avec SO ₃ H ₂	8 jours	stable	—
	90 jours	—	—
	1 an	haidingérite	—
P ₂ O ₅ sous vide.....	8 jours	stable	—
	90 jours	—	—
Réhydratation de la weilite : abandonnée 90 jours dans l'eau, la weilite ne se réhydrate pas.			

(8 % théorique) et un second point à 260° qui serait la phase anhydre (17 % théorique).

Nous avons maintenu de la pharmacolite à 150° et nous avons effectué des diagrammes de poudre sur ce matériel en augmentant la tempé-

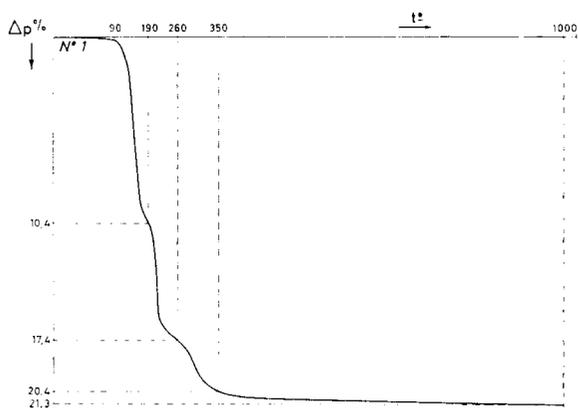


FIG. 16. — Courbe thermopondérale de la pharmacolite.

rature de 10° en 10°, toutes les 12 heures. La première transformation visible s'est manifestée par la présence de raies de weilite dans le diagramme de la pharmacolite, l'augmentation de

température conduisant très vite à la weilite. Là encore, nous n'avons pu déceler le bihydrate.

La courbe obtenue pour la haidingérite (fig. 17) montre un point d'inflexion vers 300° qui correspondrait à sa transformation en weilite. La haidingérite se transforme d'ailleurs en weilite si on l'abandonne pendant 90 jours à 110°.

L'observation des échantillons naturels permet les remarques suivantes :

— la pharmacolite reste très stable dans les collections, même conservée depuis plus d'un siècle ;

— la haidingérite que nous avons pu examiner est toujours pseudomorphique de la pharmacolite et contient parfois un peu de weilite. Nous avons déjà noté que la haidingérite est un minéral très rare et les observations sont de ce fait réduites à quelques spécimens. De plus, nous n'avons jamais rencontré d'haidingérite non pseudomorphique et il est donc difficile de préciser ses conditions d'altération en weilite.

Par contre, un cristal parfaitement limpide de pharmacolite peut présenter une partie opacifiée qui peut être caractérisée comme weilite. Ce phénomène a été observé assez souvent sur des échantillons de Sainte-Marie-aux-Mines et correspondrait au passage de la pharmacolite à la

weilite, sans phase bihydratée. Les diagrammes de rayons X présentent parfois les raies de la weilite et celles de la pharmacolite, jamais celles de la haidingérite. De la même manière, cette partie opacifiée peut être dans d'autres cas de la haidingérite sans weilite. Le diagramme de

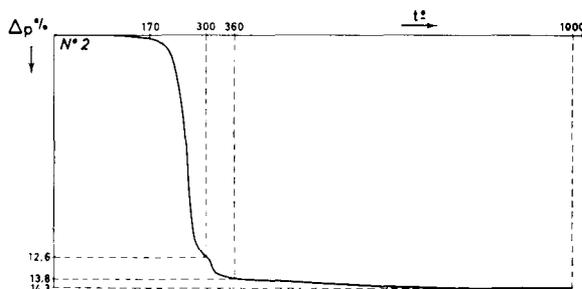


FIG. 17. — Courbe thermopondérale de la haidingérite.

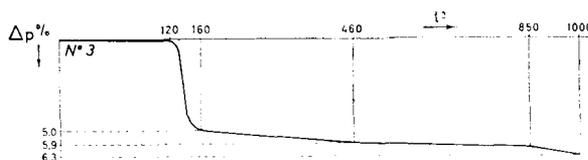


FIG. 18. — Courbe thermopondérale de la weilite.

rayons X montrera alors des raies de la haidingérite associées à celles de pharmacolite résiduelle.

En résumé, dans les conditions naturelles, il semble que l'altération de la pharmacolite conduise, soit au bihydrate : la haidingérite, soit directement à l'anhydre : la weilite. La transformation de la haidingérite en weilite n'a jamais été observée d'une façon certaine.

En milieux aqueux la pharmacolite se transforme en weilite si le pH est acide (et à 30°) et en guérinite si le pH est basique. Nous avons également pu obtenir sa transformation en sainfeldite avec pH voisin de 5 et en opérant à 60° . La haidingérite se transforme en weilite à pH 5 et à 30° , mais reste stable dans les autres conditions.

L'existence d'un hexahydraté instable, décrit par H. Guérin (1941), et conduisant à la pharmacolite si le pH des eaux mères est >6 et à l'haidingérite si le pH est <6 , le domaine restreint d'existence de la weilite (pH 3-5), peuvent expliquer les fréquences relatives de ces trois espèces dans la nature. Le gîte de Sainte-Marie-aux-Mines, en particulier, très riche en carbonates, doit présenter un milieu peu acide, d'où l'abondance de la pharmacolite et la rareté des deux autres orthoarséniates.

Signalons également que les échantillons riches en sainfeldite et en guérinite montraient rarement de la pharmacolite et même dans ce cas, cette dernière espèce semblait « secondaire ». On peut admettre que ces minéraux se sont formés aux dépens de pharmacolite préexistante ; les variations du niveau hydrostatique, du pH des eaux de circulation peuvent également permettre de supposer une seconde génération de pharmacolite, postérieure à la guérinite ou à la sainfeldite.

ORTHOARSÉNIATE TRICALCIQUE

La RAUENTHALITE $3CaO \cdot As_2O_5 \cdot 10H_2O$ est le seul orthoarséniate tricalcique actuellement connu dans la nature.

La courbe de thermobalance (fig. 19) montre un début de déshydratation à très faible température et le premier phénomène visible se manifeste à 200° et correspond à 22 % de perte en poids. La teneur théorique en eau est de 31,2 %. Malgré cette forte hydratation et la facilité du départ de l'eau, les échantillons récoltés en 1957

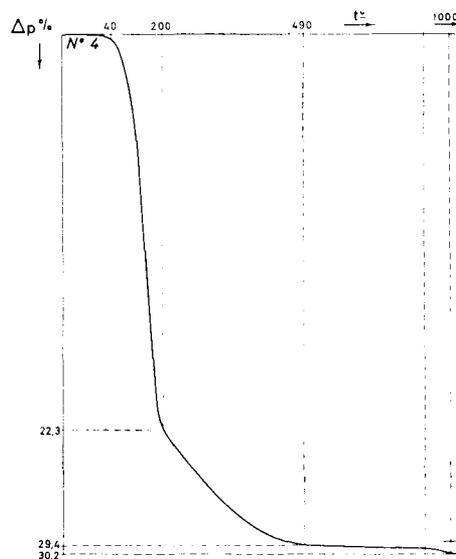


FIG. 19. — Courbe thermopondérale de la rauenthalite.

et conservés dans l'atmosphère du laboratoire, ne se transforment pas. La rauenthalite, prélevée sur ces échantillons en 1962, titre toujours 30 % d' H_2O et fournit toujours le même diagramme de rayons X. En étuve à 110° , ce minéral se transforme en 15 jours en orthoarséniate

tricalcique bihydraté. Ce dernier composé ne change plus de structure si l'on prolonge ce traitement pendant deux mois.

Sous rayonnement infrarouge et en quelques jours, la rauenthalite donne un diagramme difficilement interprétable, très pauvre en réflexion, mais qui pourrait être assimilé à l'orthoarséniate tricalcique anhydre. Le même traitement, prolongé pendant trois mois (même en augmentant la température), n'apporte aucune modification supplémentaire et tendrait donc, malgré la mauvaise qualité des diagrammes obtenus, à admettre la transformation en orthoarséniate tricalcique anhydre.

En milieu aqueux, la rauenthalite ne subit que peu de transformation. En présence d'arséniate disodique à 60°, on obtient de la sainfeldite.

Les domaines d'existence de la rauenthalite, d'après H. Guérin (1941), montrent des limites de pH nettement basiques. Au cours de la première partie, nous avons vu que les échantillons récoltés en 1957, étaient pauvres en rauenthalite. Par contre, sur des halles très riches en carbonates, situées à — 40 m, nous l'avons rencontrée en abondance en 1962. Il est donc probable que la rauenthalite soit de formation très actuelle et qu'elle se soit formée aux dépens d'arséniate préexistants. Il semble de plus que parmi les arséniate étudiés, la rauenthalite soit le minéral le plus récent. Il est même possible qu'elle puisse se former dans les galeries de mine et son existence sur des boisages par exemple ne serait pas étonnante, si les conditions de pH du milieu ne sont pas incompatibles.

BIARSENATES PENTALCALCIQUES

Les trois biarséniate pentacalciques naturels actuellement connus sont, par ordre d'hydratation décroissante :

la GUÉRINITE	$5\text{CaO } 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
la VLADIMIRITE	$5\text{CaO } 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
la SAINFELDITE	$5\text{CaO } 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Bien que très hydratée, la guérinite est assez stable et les différents traitements que nous avons effectués ne modifient pas sa structure. Les tentatives de déshydratation pour obtenir l'hexahydraté ou le pentahydraté n'ont donné aucun résultat. La courbe de thermobalance (fig. 20) montre pourtant vers 210° une transformation, par perte de 7,25 % d'eau (4 molécules), qui peut correspondre à l'hexahydraté (théorique

7,8 %). Nous n'avons jamais saisi cette phase en abandonnant la guérinite en étuve vers 210°. On obtient, soit un très faible changement de structure, soit directement le biarséniate anhydre : $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$. En présence d'une solution d'arséniate disodique, la guérinite se transforme en sainfeldite à 60°.

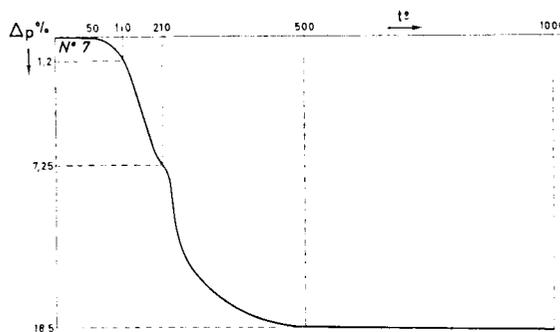


FIG. 20. — Courbe thermopondérale de la guérinite.

La courbe de thermobalance de la vladimirite (fig. 21) montre une eau beaucoup plus liée, des transformations par paliers nets et pas de chute brutale de la teneur en eau caractéristique des autres minéraux.

On note à 230° une transformation correspondant à la perte d'une molécule d'eau (théorique 2,1 %) qui conduirait à la sainfeldite. Nous avons pu en effet obtenir à partir de vladimirite en étuve, un changement de structure et l'apparition de quelques raies de sainfeldite ; en augmen-

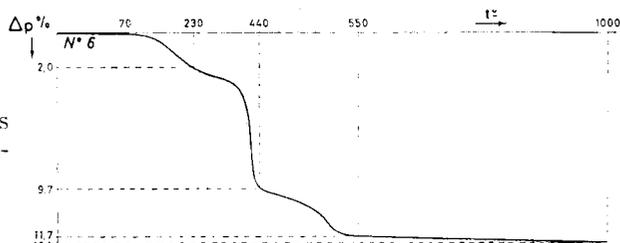


FIG. 21. — Courbe thermopondérale de la vladimirite.

tant la température ou le temps, nous n'avons pas précisé ce phénomène, ni obtenu de diagramme net de sainfeldite. La vladimirite est très stable en milieu aqueux et nous n'avons pas obtenu de transformation même en opérant en tube scellé.

La sainfeldite fournit une courbe de thermobalance (fig. 22) montrant, comme pour la vla-

dimirite, une eau nettement liée par rapport aux autres minéraux de cette série. Si l'on exclut la vladimirite de formation très différente, la saintfeldite est donc l'arséniat hydraté le plus stable quant à la liaison des molécules d'eau.

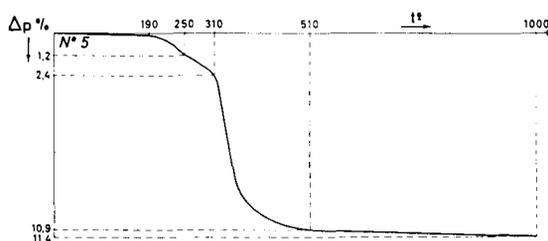


FIG. 22. — Courbe thermopondérale de la saintfeldite.

ARSÉNIATES DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM

Actuellement, deux arsénites calcomagnésiens sont connus dans la nature. L'un, la picroparmacolite se rencontre dans les mêmes paragenèses que les arsénites précédemment étudiés, l'autre, la bélovite a un mode de formation tout à fait différent et se rapproche de la vladimirite avec laquelle elle est d'ailleurs souvent associée. Les courbes de thermobalance (fig. 23 et 24) manifestent bien ces différences.

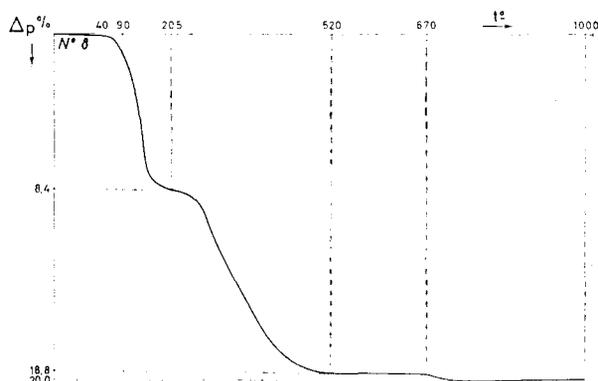


FIG. 23. — Courbe thermopondérale de la picroparmacolite.

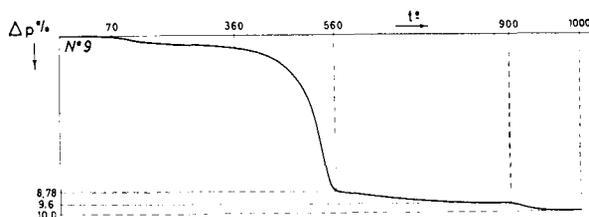


FIG. 24. — Courbe thermopondérale de bélovite.

Nous avons vu que les essais de synthèse de la picroparmacolite se sont souvent heurtés à des échecs. En particulier, par arrosage intermittent de calcite par As_2O_5 en solution, nous avons obtenu facilement de la pharmacolite. En introduisant du magnésium, c'est-à-dire en utilisant la dolomite, nous avons toujours obtenu la pharmacolite, jamais de sel double. Cependant, dans les conditions naturelles, la picroparmacolite se forme avec facilité ; elle est probablement plus abondante dans la nature que la pharmacolite.

Tous les arsénites étudiés, mis en présence d'un fort excès de magnésium, passent directement à la hoernesite et jamais au sel double. Il faut admettre que la précipitation de l'arsénite de calcium et de magnésium est régie par des limites étroites de stabilité ; nous n'avons jamais pu transformer la picroparmacolite.

La bélovite se rencontre dans une paragenèse différente et l'allure de la courbe thermopondérale ne peut que confirmer cette constatation. La déshydratation se manifeste en effet à haute température. Ce minéral est très stable en milieu aqueux.

Nous pouvons essayer de schématiser les observations et les résultats obtenus (Planche I) et envisager les conditions probables de formation de ces minéraux.

Dans les gisements, l'oxydation des minéraux hypogènes contenant de l'arsenic, provoque la libération de H_3AsO_4 et la lixiviation met donc en circulation des eaux acides. Les sels de l'acide arsénique ne peuvent précipiter que dans certaines conditions, en particulier celles qui permettent de diminuer fortement l'acidité et même de la neutraliser. Une gangue carbonatée favorisera donc la précipitation des arsénites. Si la proportion de métaux lourds (Cu et Pb en particulier) est faible et si la gangue est calcaire, ce sont essentiellement des arsénites de calcium qui se formeront. Une gangue dolomitique sera plus favorable aux arsénites doubles, et on peut penser que la rareté des arsénites magnésiens soit liée à la rareté des gangues carbonatées, purement magnésiennes dans ces gisements.

Les arsénites étudiés sont relativement instables au contact de l'eau et des solutions faiblement acides, car à l'exception de l'arsénite tricalcique, ils sont tous hydrolysables ; en conséquence, on ne les rencontrera pas, ou très rarement, sur les affleurements ou dans la partie superficielle de la zone d'oxydation. Seules la vladimirite et la bélovite peuvent exister dans cette zone, leur grande stabilité les différenciant

des autres arséniate. Vladimiritte et bélovite ont en effet été déterminées sur des échantillons très oxydés contenant encore des résidus de minéraux primaires et associés avec l'érythrite, l'hétérogénite, etc.

parois des galeries et sur des tas de minerais situés à -40 m. Leurs conditions d'existence, en excluant tous travaux miniers antérieurs, ne peuvent donc être envisagées qu'avec les plus grandes réserves.

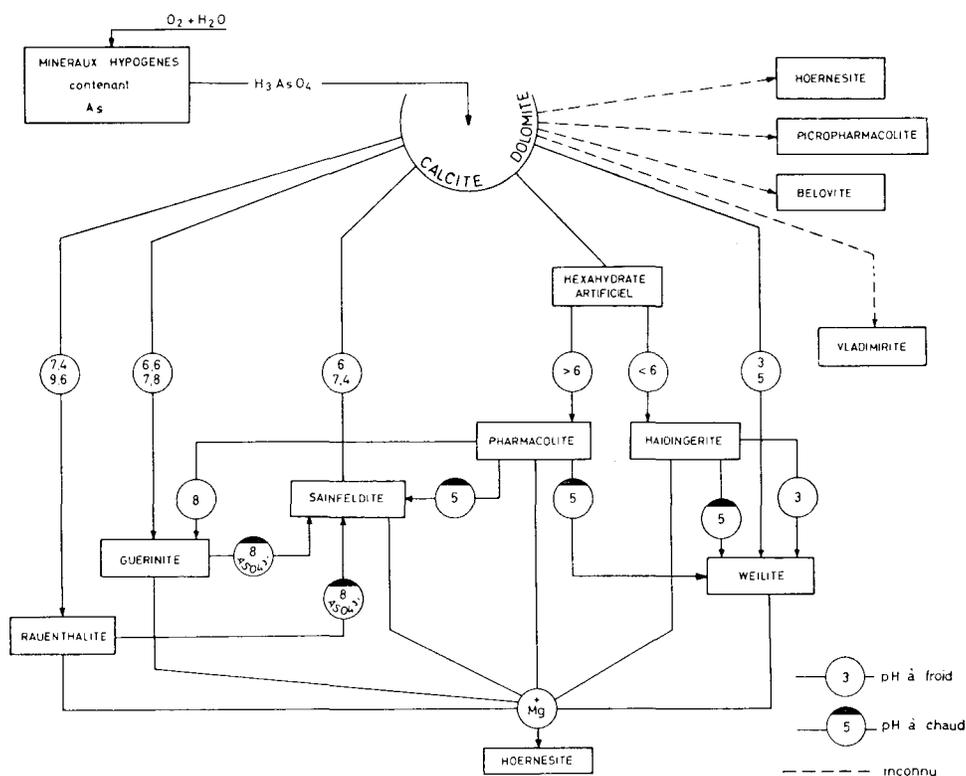


FIG. 25. — Schéma des conditions probables de formation des arséniate calciques et calcomagnésiens.

Nous pensons également que la haidingérite et la weilite pourraient être rencontrées dans ces conditions ; toutefois, la rareté de ces deux espèces ne permet pas suffisamment d'observations pour assurer cette hypothèse.

La pharmacolite se rencontre aussi bien dans les cavités de dissolution des minéraux primaires, que sous une forme nettement plus secondaire et plus tardive. La picropharmacolite et la saintfeldite se présentent dans les mêmes conditions que la pharmacolite.

Pharmacolite et saintfeldite assureraient une « liaison » entre les minéraux du type vladimiritte et ceux qu'il est possible de qualifier de vraiment néogènes : la guérinite et surtout la rauenthalite.

Il faut d'ailleurs souligner que la majorité de ces minéraux ont été rencontrés dans des travaux miniers ; c'est le cas en particulier à Sainte-Marie-aux-Mines où ils ont été collectés sur les

En résumé, la vladimiritte et la bélovite peuvent se rencontrer dans les zones d'oxydation et peut-être même dans les affleurements :

— la haidingérite et la weilite doivent être exclues des affleurements mais leur existence dans les zones d'oxydation n'est pas impossible ;

— on peut admettre la présence de pharmacolite, de saintfeldite et de picropharmacolite dans ces mêmes zones sous réserve que celles-ci ne soient pas soumises à un lessivage trop important et ne contiennent pas, ou très peu, d'éléments métalliques qui donneraient des composés plus basiques et donc moins solubles ;

— enfin, la guérinite et la rauenthalite trouveront les conditions les plus favorables à leur formation dans des zones où auront été effectués des travaux miniers.

*
*
*

CONCLUSIONS

Le groupe des arséniates calciques et calcomagnésiens, tout en ne comportant que très peu de minéraux, était particulièrement riche en espèces mal définies. Nous avons été amenés à en faire la description en utilisant toutes les ressources de la minéralogie.

La **pharmacolite** et la **haidingérite**, les seules espèces minérales parfaitement caractérisées, n'ont pas donné lieu à modifications importantes des propriétés publiées.

Par contre, la **vladimirite** était considérée comme un orthoarséniate tricalcique hydraté. Nous avons montré que ce minéral est en réalité un biarséniate pentacalcique hexahydraté, de formule $H_2Ca_5(AsO_4)_4 \cdot 5H_2O$. Nous avons vérifié les valeurs des paramètres monocliniques en indiquant le diagramme de poudre obtenu avec un fragment de l'échantillon original. La vladimirite était seulement connue dans le gisement de Kovouaksi, mais nous l'avons déterminée dans celui d'Irhem (Maroc), qui devient ainsi le second gisement de cette espèce.

Nous avons fourni la première analyse de **guérinite** naturelle et confirmé ainsi sa composition chimique. Contrairement aux données publiées nous avons obtenu un bon diagramme de poudre de ce minéral ainsi que le paramètre suivant l'allongement des cristaux.

Nous signalons trois nouveaux gisements : Jachymov, Wittichen et Sainte-Marie-aux-Mines.

Pour la **picroparmacolite** nous avons montré que les mesures optiques mentionnées dans la littérature, avaient été effectuées sur de la barytine. Les nouvelles données apportées (rayons X, composition chimique, valeurs et orientation optiques) permettent de caractériser cette espèce sans ambiguïté.

Nous avons établi l'identité de la **bélovite** et de la « **talmessite** » ; il s'agit d'un seul et même minéral de formule $Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Un nou-

veau gisement, celui d'Irhem (Maroc) est signalé.

N'ayant jamais rencontré d'espèce minérale pouvant être caractérisée comme de la **wapplérite**, nous nous sommes attachés à faire une étude bibliographique détaillée et critique. Nous montrons ainsi que les conclusions actuelles de la littérature sont souvent abusives. Nous avons pu ainsi fournir trois hypothèses vraisemblables quant à la nature de la « wapplérite ».

Après avoir précisé les caractères des espèces existantes, nous avons décrit trois nouveaux minéraux. Ces arséniates étaient déjà connus comme composés artificiels.

Ainsi la **weilite** $Ca_2H_2(AsO_4)_2$ est venue compléter la série des orthoarséniates bicalciques naturels. Les trois formes d'hydratation sont donc représentées sous les noms de pharmacolite, haidingérite et weilite.

Il n'existait pas d'orthoarséniate tricalcique dans la nature, mais la découverte de la **rauenthalite** $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ montre la possibilité de formation de ces sels dans les conditions naturelles.

Les biarséniates pentacalciques n'étaient représentés que par la guérinite ; nous avons montré l'existence du pentahydrate, la **sainfeldite** $Ca_5H_2(AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$.

Ces trois espèces ont été décrites en restant aussi près que possible des règles adoptées par la « Commission Internationale des Nouveaux Noms et des Noms de Minéraux ».

L'observation des associations naturelles, les essais de transformation et les domaines de stabilité nous ont conduits à un schéma des conditions probables de succession de ces minéraux dans leur milieu naturel.

Nous devons remarquer enfin (vladimirite et bélovite étant mises à part) que **tous** les minéraux étudiés : pharmacolite, haidingérite, weilite, rauenthalite, sainfeldite, guérinite et picroparmacolite sont représentés dans le gîte de Sainte-Marie-aux-Mines. Celui-ci peut donc être considéré comme un gisement type des arséniates calciques et calcomagnésiens.

BIBLIOGRAPHIE

- BARIAND, P. et HERPIN, P. (1960). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 118.
- BARIAND, P. (1963). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 17.
- BONNICI, J. P. et PIERROT, R. (1964). — *Notes mém. Serv. géol. Maroc, Rabat, sous presse.*
- BORODIN, L. S. et KAZAKOVA, M. E. (1954). — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 96, 613.
- Dana's System of Mineralogy* (1951), 2.
- EFIMOV, A. S., KRAVCHENKO, S. M. et VASILEVA, Z. V. (1962). — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 142, 439.
- ELLER, J. P. VON et WEIL, R. (1962). — *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 15, fasc. 2, 69.
- FISCHER, E. (1960). — *Chem. d. Erde, Dtsch.*, 20, fasc. 3, 162.
- FLEISCHER, M. (1957). — *Amer. Mineral.*, 42, 580.
- FRENZEL, A. (1873). — *Jb. Mineralog., Dtsch.*, 786.
- FRENZEL, A. (1874). — *Mitt. Mitt.*, 279.
- FRIEDRICH, O. M. et ROBITSH, J. (1939). — *Zbl. Miner. Geol. Palaönt., Abt. A*, 142.
- FRONDEL, C. (1955). — *Amer. Mineral.*, 40, 828.
- GENTH (1890). — *Amer. J. Sci.*, n° 49, 40.
- GUÉRIN, H. (1941). — *Ann. Chim. Fr.*, 16, 101.
- GUILLEMIN, C. (1953). — *Publication B. R. G. M., Paris*, n° 13.
- GUILLEMIN, C. et PERMINGEAT, F. (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 208 et 215.
- GUILLEMIN, C. et PERMINGEAT, F. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 593.
- HEY, M. H. (1955). — *Chemical Index of Minerals*.
- HINTZE, C. (1958). — *Supplément*, 637.
- HINTZE, C. (1959). — *Supplément*, 665.
- HERPIN, P. et PIERROT, R. (1963). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 368.
- JOURAVSKY, G. (1952). — *Notes Mém. Serv. géol. Maroc, Rabat*, n° 87, ch. 4.
- LARSEN (1921). — *U. S. Geol. Survey Bull.*, 679.
- MAC LENNAN, G. et BEEVERS, C. A. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 579.
- MOKIEWSKY, W. A. (1953). — *Zap. vsesojuzn. mineral. obshchest., S. S. S. R.*, 82, 317.
- NEFEDOV, E. I. (1953). — *Zap. vsesojuzn. Mineral., obshchest., S. S. S. R.*, 82, n° 4, 311.
- NEFEDOV, E. I. (1955). — *Geologie, Dtsch.*, 4, 528.
- NEFEDOV, E. I. (1961). — *Mater Vsegei, n. Serv.* n° 45 (mineral Sborn n° 2), 113.
- PERMINGEAT, F. (1956). — *Notes Mém. Serv. géol. Maroc, Rabat*, 14, 141.
- PIERROT, R. (1961). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 84, 391.
- RAY, B. C. (1937). — *Thèse Wursburg.*
- ROSE, A. J. (1948). — *Thèse Paris, série A* 2216, n° 3087.
- SAINFELD, P. (1959). — *Rapport B. R. G. M., Paris*, n° A 1465.
- SAINFELD, P. et WEIL, R. (1960). — *Feuilles « Vosges », Carte des gîtes minéraux de la France.*
- STROMEYER (1819). — *Ann. Phys., Dtsch.*, 61, 177.
- STRUNZ, H. (1957). — *Mineralogische Tabellen.*
- SCHRAUF, A. (1875). — *Jb. Mineralog., Dtsch.*, 290.
- SCHRAUF, A. (1880). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 4, 281.
- SCHULTEN, A. DE (1903). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 26, 99.
- WEIL, R. (1937). — *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, n° 6.
- WEIL, R. et JAROVY, M. (1950). — *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, n° 6.
- YAKHONTOVA, L. K. et SIDORENKO, G. A. (1956). — *Zap. vsesojuzn. mineral. obshchest., S. S. S. R.*, 85, n° 3, 297.

INTRODUCTION

Les arsénates de calcium et les arsénates de calcium et de magnésium présentent un certain nombre de caractères communs qui sont loin de faciliter la tâche du minéralogiste.

Leur faciès est assez uniforme. Ils sont tous incolores ou blancs, leur éclat est brillant, nacré ou terne. Ils se présentent en croûtes poudreuses, en efflorescences, en touffes de cristaux aciculaires ou lamellaires sans que l'un de ces aspects puisse s'appliquer spécialement à une espèce déterminée. Ce sont des minéraux typiquement secondaires qui se présentent dans les zones d'oxydation des gîtes riches en arsenic. Chaque échantillon rassemble en général un grand nombre d'espèces minérales étroitement associées, que la première observation ne permet pas de différencier.

La conséquence immédiate de cette homogénéité de faciès apparaît dès que l'on recherche les espèces conservées dans les collections des musées nationaux ou étrangers. Le libellé des étiquettes est très souvent erroné et il n'est pas rare de ne rencontrer qu'une seule dénomination exacte sur dix ou vingt échantillons examinés.

Les données de la littérature se ressentent également de cette constatation. Après examen, certaines valeurs fournies pour un minéral s'avèrent correspondre à un autre minéral très différent ; en effet, les « nouvelles données », parfois établies sur un tout autre minéral que celui décrit à l'origine, constituent une source supplémentaire de confusions. Il est alors indispensable de reprendre les données de la description originale et de faire un véritable travail d'historien. Là encore on se heurte à de très anciennes descriptions, souvent succinctes, presque toujours insuffisantes. En particulier, si l'on excepte la pharmacolite et la haidingérite qui ont été très étudiées, et la guérinite de description récente, aucun diagramme de poudre et souvent aucune donnée cristallographique ne sont fournis pour ces espèces. On se trouve presque toujours en présence d'« espèces chimiques », avec l'aléa des analyses effectuées sur des mélanges.

L'échantillon original prend alors une importance considérable. Lorsqu'on peut l'obtenir, il convient tout d'abord de retrouver les propriétés et les valeurs fournies par l'auteur pour cette espèce. Il est alors possible, grâce aux moyens actuels, de donner les caractéristiques de l'échantillon type. Mais il est souvent difficile, voire même impossible, de retrouver le spécimen origi-

nal ; de nombreux échantillons anciens ont en effet disparu au cours des deux dernières guerres mondiales.

Il faut donc s'orienter vers des spécimens correspondant exactement à la description d'origine et aux descriptions postérieures, et provenant autant que possible de la localité type. La description est alors complétée par de nouvelles données.

Toutes ces recherches ont nécessité de longs délais et une volumineuse correspondance, mais elles ont apporté une bonne certitude, les valeurs que nous fournissons correspondant bien au minéral décrit lors de la création de l'espèce.

Après avoir reconnu et déterminé les espèces existant dans la nomenclature, nous sommes restés en présence de quelques minéraux jusqu'alors inconnus et que nous avons pu étudier et décrire. Nous nous en sommes alors tenus aux règles adoptées par la « Commission Internationale des Nouveaux Noms et des Noms de Minéraux ». Les nouveaux minéraux créés ont tous été acceptés par cette commission avant toute publication.

Cette étude de minéralogie descriptive a mis à contribution toutes les ressources de cette discipline. Nous avons eu, de plus, l'heureuse fortune de pouvoir utiliser les travaux de H. Guérin, sur les arsénates alcalino-terreux. L'identité des minéraux naturels et des composés artificiels a pu être établie.

Différents essais d'hydrolyse, de déshydratation, de transformation, ont été effectués sur ces minéraux en vue d'obtenir quelques indications sur leurs conditions de formation dans la nature.

Le plan suivant sera adopté :

LES ARSÉNATES DE CALCIUM.

A. *Orthoarsénates bicalciques* :

pharmacolite,
haidingérite,
weilite.

B. *Orthoarsénate tricalcique* :

rauenthalite.

C. *Biarsénates pentacalciques* :

sainfeldite,
vladimirite,
guérinite.

LES ARSÉNIATES DE CALCIUM ET MAGNÉSIUM.

picropharmacolite,
bélovite = talmessite,
 « **wapplérite** ».

TRANSFORMATIONS-PARAGENÈSE.

Déshydratation, analyses thermpondérales, hydrolyse, action du pH et de la température, action des solutions riches en ions Ca, Mg, As, paragenèse.

MÉTHODES

I) PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Pratiquement, aucune donnée cristallographique n'était fournie pour ces minéraux. Nous nous sommes tout d'abord attachés à obtenir pour chacun d'eux, un diagramme de poudre dans les meilleures conditions de précision. Ils ont été effectués par la méthode Seeman Bohlin, en utilisant la radiation $k\alpha$ du cuivre, un double monochromateur et une chambre de 180 mm de circonférence (Rose, 1948) (1). Des diagrammes de produits artificiels ont également été effectués dans les mêmes conditions opératoires pour faciliter les comparaisons.

Lorsque le minéral présentait des monocristaux, les paramètres de la maille élémentaire ont été déterminés, les diagrammes de poudre ont été indicés et les groupes spatiaux précisés dans la mesure du possible. La densité, calculée à partir du contenu de la maille élémentaire, a été comparée à la densité mesurée.

Aucun des arséniate étudiés (hormis la pharmacolite) ne nous a fourni de cristaux mesurables au goniomètre ; nous avons cherché à palier cette lacune par des mesures goniométriques sur le composé artificiel et par des mesures à la platine de Fedorov sur les minéraux naturels.

II) PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les caractères physiques classiques ont été soigneusement observés (faciès, couleur, éclat, clivage, etc.). Les densités ont été obtenues par

(1) Les intensités sont données par comparaison visuelle avec la légende suivante : FFF : très très forte ; FF : très forte ; F : forte ; mF : moyenne forte ; mf : moyenne faible ; f : faible ; ff : très faible ; fff : très très faible.

immersion du minéral dans des liqueurs de densité connue, en particulier des mélanges d'iodure de méthylène et de benzène pour les densités comprises entre 2,9 et 3,3 et des mélanges de bromoforme et d'alcool pour les densités inférieures à 2,9. La densité du liquide employé a été vérifiée par pesée en fiole jaugée. Cette méthode, moins élégante que la méthode hydrostatique, a été la seule possible. En effet, elle utilise peu de matériel et permet ainsi d'en assurer l'homogénéité.

Les propriétés optiques ont été étudiées par les méthodes classiques : les indices de réfraction ont été mesurés par comparaison avec les liqueurs d'indice connu des séries Cargille. Il a été vérifié que leurs valeurs n'étaient pas incompatibles avec la composition chimique et la densité du minéral par application de la loi de Gladstone et

Dale : $\frac{n - 1}{d} = k \frac{p}{100} + k' \frac{p'}{100} + \dots$ en utilisant les valeurs suivantes pour k : $\text{As}_2\text{O}_5 = 0,169$; $\text{CaO} = 0,225$; $\text{MgO} = 0,200$; $\text{H}_2\text{O} = 0,335$.

III) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

La difficulté majeure, pour établir la composition chimique, est de se procurer une quantité suffisante de matériel monominéral correspondant exactement à l'espèce décrite. Nous n'avons pas hésité à multiplier les précautions en employant parfois des méthodes fastidieuses dont il sera question plus loin.

La méthode analytique, applicable à de très petites quantités a été soigneusement mise au point.

a) CHOIX DES ÉCHANTILLONS.

Il a été fait de la façon suivante :

— recherche à la loupe binoculaire de fragments paraissant parfaitement homogènes ;
 — prélèvement à la pince de ces fragments sous loupe binoculaire ;

— vérification aux rayons X de l'identité des différents prélèvements, chaque petit nodule ou gerbe de cristaux (de l'ordre du millimètre) a été scindé en deux parties ; sur l'une un diagramme de poudre a été effectué, l'autre étant conservée pour l'analyse. Nous avons ensuite regroupé ces fractions dans la mesure où leurs diagrammes correspondaient bien à l'espèce étudiée. Cela nous a conduits à faire un très grand nombre de clichés de rayons X et il a fallu un temps très important pour réunir les 60 ou 100 mg nécessaires pour chaque analyse ;

— contrôle en frottis sous le microscope à transmission de la pureté du matériel destiné à l'analyse.

Nous pensons avoir ainsi éliminé tout risque d'erreur sur la nature du minéral analysé.

b) ESSAIS MICROCHIMIQUES QUALITATIFS.

Les essais effectués en grand nombre ont permis d'orienter l'analyse quantitative et d'apporter l'assurance qu'aucun constituant essentiel n'a été omis dans les dosages. Nous avons appliqué la méthode microchimique préconisée par C. Guillemain (1953).

c) ANALYSE QUANTITATIVE.

Méthode employée : attaque à froid par l'acide chlorhydrique et dosage de l'insoluble éventuel.

1) *Dosage de l'arsenic* : sur une partie aliquote, amenée à pH 7 par l'ammoniaque et l'acétate d'ammonium, ajouter de l'acétate de thallium de façon à avoir 1 Tl pour 4 As. Puis ajouter, goutte à goutte, une solution à 1 % de nitrate d'argent. Revenir à pH 7 avec de l'ammoniaque très diluée. Peser le précipité d'Ag₂ Tl AsO₄. Effectuer toutes ces opérations sous agitation constante.

2) *Dosage de la somme calcium + magnésium* : sur une partie aliquote amenée à pH 11 avec un tampon, ajouter du noir-bleu au chrome qui donne une coloration rose en présence des ions Ca et Mg. Effectuer le dosage avec l'EDTA N/10, le virage fournissant une coloration bleue persistante.

3) *Dosage du calcium* : amener la partie aliquote à pH 13 par la potasse. Quelques gouttes de calcéine (solution fraîche à 0,2 % dans NaOH N/10) et un peu de bleu de thymol donnent un fond violet phosphorescent avec les ions calcium. Effectuer le dosage par l'EDTA N/10 jusqu'à disparition de la phosphorescence (EDTA = complexe 3 = sel dissodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique).

4) *Dosage de l'eau* : il est effectué directement sur le minéral par la microméthode de Penfield, en utilisant Pb₃O₄ pour fixer un éventuel dégagement d'arsenic. Le problème de l'eau est le plus délicat dans cette série de minéraux. Il est très difficile de distinguer l'eau de constitution de l'eau adsorbée et il faut noter que la texture des minéraux est favorable à une telle adsorption. Les analyses thermopondérales apportent de précieuses indications à ce sujet.

ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS

Les échantillons étudiés comportent d'une part les échantillons « anciens », d'autre part des échantillons recueillis récemment.

De très nombreux échantillons « anciens » nous ont été aimablement fournis par la plupart des collections de minéralogie, tant françaises qu'étrangères, et nous tenons à rendre hommage à tous les conservateurs de ces collections pour leur extrême obligeance, sans laquelle ce travail eût été impossible. Parmi ces échantillons sont représentés, semble-t-il, tous les gîtes d'arséniates signalés dans la littérature, en particulier les gîtes célèbres de : Jachymov, Bieber, Freiberg, Schneeberg, Wittichen, Andreasberg, Sainte-Marie-aux-Mines, etc.

Un lot très important d'échantillons, récoltés à Sainte-Marie-aux-Mines, en 1957, par le Service de Conservation des Espèces Minérales, du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, a été mis à notre disposition. De plus, grâce à ce même Service, nous avons pu effectuer, en novembre 1962, un échantillonnage au niveau — 40 m du filon de Gabe-Gottes. Nous avons pu également en 1961 et 1963 enrichir le lot d'échantillons de Bou Azzer que nous avait procuré la Division de la Géologie du Maroc.

Pour chaque espèce minérale étudiée, nous fournissons la liste des échantillons en reproduisant fidèlement, pour les échantillons anciens, le libellé des étiquettes des collections.

Pour éviter des redites et pour simplifier l'écriture au cours de ce travail, nous résumerons ici la légende de tous les sigles utilisés pour caractériser les différents musées de minéralogie qui ont bien voulu nous fournir des échantillons :

M. N. H. N.	Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris,
E. N. S. M. P.	École Nationale supérieure des Mines de Paris,
L. M. C. F. S.	Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris,
I. M. P. S.	Institut de Minéralogie et de Pétrographie de Strasbourg,
S. C. E. M.	Service de Conservation des Espèces Minérales (B. R. G. M. Paris),
U. S. N. M.	United States National Museum de Washington,
A. M. N. H.	American Museum of Natural History, New-York,

M. M. C.	Mineralogical Museum, Cambridge, Massachusetts,
M. M. I. M.	Musée de Minéralogie de l'Institut des Mines, Leningrad,
E. M. F.	École des Mines de Freiberg, Saxe,
M. M.	Moravske Museum, Brno,
M. H. N. G.	Muséum d'Histoire Naturelle de Genève.

Noire, où l'on observe des minéralisations analogues (Wittichen), les filons de Sainte-Marie sont de type mésothermal et seraient liés à des phénomènes de plutonisme granitique.

Tous les échantillons de cette étude, et en particulier les échantillons originaux des espèces nouvelles, sont conservés dans les collections de Minéralogie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

APERÇU SUR LE GITE DE SAINTE-MARIE-AUX-MINES

Les filons de Rauenthal sont situés à la terminaison sud-ouest du champ filonien de Sainte-Marie-aux-Mines, de réputation séculaire en Alsace.

La géologie de la région est localement simple : tous les filons métallifères sont encaissés dans les gneiss de Sainte-Marie, à peu de distance de l'importante dislocation de la Petite Liepvre, limitant le « granite des Crêtes ». Dans ce district on observe deux directions filoniennes principales : l'une, à tendance est-ouest et prédominance de cuivre, l'autre, nord-est et à plomb dominant. Le Rauenthal appartient au premier système et le cuivre y est accompagné d'arsenic, d'argent et d'un peu de nickel-cobalt. Il comporte deux filons principaux : celui de Saint-Guillaume et celui de Gabe Gottes (parallèle au précédent et à 300 m au sud). C'est ce dernier filon qui nous a fourni la plupart des échantillons étudiés dans ce travail.

D'après les travaux de J. P. von Eller et R. Weil (1962) et les études inédites de P. Picot (B. R. G. M. 1962), le filon de Gabe Gottes présente la paragenèse suivante :

- 1^e temps : quartz avec chalcopyrite, quartz avec tétraédrite ; bismuthinite avec bismuth et cubanite.
- 2^e temps : barytine (pseudomorphosée en quartz) très peu de fluorine, calcite en scalénoèdres.
- 3^e temps : arsenic natif et arséniures (skuttéridite, rammelsbergite, nickelite, lollingite), argent natif, proustite, calcite ankéritique compacte et fluorescente, blende, tétraédrite, galène, chalcopyrite, argentopyrite, ankérite, pyrargyrite, xanthoconite et calcite en prismes non fluorescents.

Cette paragenèse évoque le gisement de Saint-Andreasberg (Hartz). Comme dans la Forêt

* * *

LES ARSÉNIATES DE CALCIUM

PHARMACOLITE



Historique.

Dans la série des arsénates de calcium étudiés, la pharmacolite a été le premier minéral décrit. Créé en 1800 par Karsten, le nom de pharmacolite n'a eu qu'un seul synonyme : l'arsénicite de Beudant (1832).

Les propriétés optiques et les formes cristallines sont bien définies depuis 1888 (Dufet, Des Cloizeaux...) et la formule établie à la même époque (Jannettaz) n'a jamais été contestée. Les paramètres de la maille cristalline ont été mesurés par Gossner en 1937, et E. Fisher (1960) n'apporte que peu de variations en publiant les mesures suivantes : monoclinique : $a_0 = 6,001 \text{ \AA}$, $b_0 = 15,58 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,316 \text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ 43'$.

Les « Mineralogische Tabellen » (Strunz, 1957) donnent comme groupe de symétrie : $C_2^2 - A_2$ et E. Fisher propose $C_{2h}^2 - C_2^2$ ou bien $C_4^2 - C_2$.

La pharmacolite est donc un minéral bien connu et bien déterminé et les analyses et mesures que nous avons effectuées sur cette espèce sont en très bonne concordance avec les valeurs publiées dans le *Dana's System of Mineralogy*, volume II. Nous fournirons seulement le diagramme de poudre de la pharmacolite (tableau I) de Sainte-Marie-aux-Mines, semblable à celui du produit artificiel obtenu par différentes méthodes de synthèse qui seront exposées plus loin. On trouvera également la courbe d'analyse thermopondérale dans la seconde partie de ce travail.

Échantillons.

C'est l'arséniate de calcium le plus commun et le plus abondant ; il a été rencontré dans tous les gîtes classiques riches en arsenic.

TABLEAU I.
DIAGRAMME DE POUDRE.
PHARMACOLITE DE SAINTE-MARIE-AUX-MINES.

Seeman-Bohlin par transmission,
chambre de 180 mm de circonférence.
Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051$.

<i>d</i> mesuré	I	<i>d</i> mesuré	I
7,7	FF	1,960	fff
5,3	ff	1,920	mf
5,1	mF	1,908	f
4,30	FFF	1,901	mf
4,01	fff	1,857	mf
3,84	ff	1,829	mf
3,70	fff	1,812	mf
3,08	F	1,752	mf
3,05	ff	1,668	ff
3,02	F	1,658	fff
2,92	ff	1,640	fff
2,84	ff	1,614	fff
2,70	FF	1,605	f
2,66	FF	1,588	fff
2,56	f	1,564	f
2,48	mf	1,553	ff
2,43	mf	1,538	fff
2,30	fff	1,521	fff
2,21	f	1,506	fff
2,18	fff	1,432	fff
2,13	fff	1,468	f
2,00	f		
1,980			

La pharmacolite présente des formes et un faciès très variables. Le gîte de Sainte-Marie-aux-Mines nous a fourni de beaux échantillons de ce minéral (fig. 1). On le rencontre en placages de grands cristaux lamellaires, pouvant atteindre 1 cm dans leur plus grande dimension, en croûtes cryptocristallines, en touffes de fins cristaux aciculaires, indifféremment sur le quartz, la calcite, la dolomie, directement au contact des arséniures métalliques et même dans les fissures de l'arsenic natif.

Bien que ses caractères soient définis, la pharmacolite a souvent été confondue avec d'autres espèces minérales. Beaucoup d'échantillons, en

particulier ceux étiquetés « haidingérite », se sont révélés être, après examen, de la pharmacolite. Le tableau 2 montre quelques échantillons provenant des collections de minéralogie qui portaient diverses dénominations et qui étaient, en réalité, de la pharmacolite.

Cette espèce étant très bien représentée dans les collections, les spécimens portant la mention « pharmacolite », déterminés effectivement comme telle ou comme toute autre espèce minérale ne peuvent pas être mentionnés, la liste en serait beaucoup trop longue.



FIG. 1. — Pharmacolite, Sainte-Marie-aux-Mines. ($\times 6$).

Signalons que la pharmacolite reste parfaitement stable dans les collections comme le prouvent des cristaux datant de plus d'un siècle, restés limpides, sans trace d'altération.

Synthèse.

Nous avons utilisé les méthodes préconisées par les différents auteurs qui nous ont toutes donné de bons résultats.

La méthode de A. de Schulten (1903) en particulier permet d'obtenir des cristaux très bien formés de pharmacolite (fig. 1 bis).

Nous l'avons également obtenue très souvent au cours d'essais de synthèse des arséniates mixtes de calcium et magnésium. En particulier par arrosage intermittent de calcite, d'aragonite ou de dolomie avec une solution à 1 % d' As_2O_5 ; la pharmacolite s'est formée en fines efflorescences sur le support minéral utilisé. La facilité de sa formation en laboratoire et sa stabilité dans les conditions ordinaires peuvent expliquer son abondance dans la nature.

TABLEAU 2.
ÉCHANTILLONS DE PHARMACOLITE
(qui ont été confondus avec d'autres arsénites).

GÎTES	PROVENANCE ET DÉNOMINATION ORIGINALE DES ÉCHANTILLONS	DÉTERMINATIONS
JACHYMOV Bohême (Tchécoslovaquie)	« Haidingérite et wapplérite, Joachimsthal », n° 755, E. N. S. M. P.	Pharmacolite
	« Haidingérite, Joachimsthal », n° 97867, M. N. H. N.	Pharmacolite avec pi- cropharmacolite et sainfeldite
	« Haidingérite, Joachimsthal », n° 15560, A. M. N. H.	Pharmacolite
	« Haidingérite, Joachimsthal », n° C 4298, U. S. N. M.	—
	« Picropharmacolite, Bohême », n° 20957, E. M. F.	—
	« Haidingérite, Jachymov », n° 1316, M. M.	—
SCHNEEBERG Saxe (Allemagne)	« Wapplérite, Schneeberg », n° 3131, E. N. S. M. P.	Pharmacolite avec pi- cropharmacolite
	« Wapplérite, Schneeberg », n° 1081057, M. N. H. N.	Pharmacolite
WITTICHEN Bade-Wurttemberg (Allemagne)	« Chaux arsénitée sur un granite, Wittichen », n° 75, E. N. S. M. P.	Pharmacolite avec pi- cropharmacolite et weilite

HAIDINGERITE



Historique.

Décrite par Turner, en 1827, la haidingérite a bénéficié, comme la pharmacolite, d'un apport successif de données qui permettent de bien la caractériser. En particulier, les cristaux artificiels obtenus par A. de Schulten (1903) ont permis de compléter la description.

Les paramètres de la maille cristalline ont été mesurés par E. Fisher (1960) ; les valeurs en sont les suivantes : orthorhombique : $a_0 = 6,946 \text{ \AA}$, $b_0 = 16,14 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,930 \text{ \AA}$. Le groupe de symétrie est D_{2h}^{11} Pcmb ou C_{2v}^5 Pc 2₁b.

Le *Dana's System of Mineralogy*, volume II, mentionne toutes les valeurs concernant ce minéral. En liaison avec notre travail, l'étude de la structure de la haidingérite est actuellement en cours au laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Sorbonne.

La courbe d'analyse thermopondérale sera fournie pour cette espèce. Le diagramme de poudre est donné dans le tableau 3.

TABLEAU 3.

DIAGRAMME DE POUDRE.
HAIDINGÉRITE ARTIFICIELLE
(méthode de Schulten).

Seeman Bohlin par transmission,
chambre de 180 mm de circonférence.
Radiation CuK α . $\lambda_{K\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

d mesuré	I	d mesuré	I
8,1	F	2,61	mf
5,24	FF	2,76	fff
1,03	f	2,50	ff
3,96	ff	2,44	fff
3,85	mF	2,38	fff
3,54	fff	2,36	fff
3,36	fff	2,24	fff
2,19	F	2,08	fff
3,16	f	2,05	ff
3,12	mf	1,950	fff
2,96	FFF	1,937	ff
2,90	fff	1,890	mF
2,83	ff	1,857	fff
2,74	fff	1,826	fff
2,68	fff	1,789	fff

Échantillons.

Bien que très connue, la haidingérite est vraiment une espèce très rare. Les collections ne comportent que quelques spécimens et parmi ceux-ci (et les autres arséniates que nous avons examinés), deux seulement se sont révélés être réellement de la haidingérite.

De plus nous n'avons jamais rencontré, même sur des échantillons récoltés récemment, de cristaux de haidingérite de formation directe. Les cristaux examinés pseudomorphosent toujours l'arséniat le plus hydraté (pharmacolite) et renferment souvent l'arséniat anhydre (weilite).

A Sainte-Marie-aux-Mines, nous avons pu recueillir des monocristaux limpides de pharmacolite montrant, par exemple, un angle opacifié formé de haidingérite. Le tableau 4 donne la liste des échantillons étiquetés « haidingérite » que nous avons pu réunir et déterminer.

Synthèse.

Comme pour la pharmacolite, les méthodes préconisées dans la littérature nous ont donné



Fig. 2. — Haidingérite artificielle ($\times 6$).

TABLEAU 4.

ÉCHANTILLONS DE HAIDINGÉRITE ÉTUDIÉS.

GÎTES	PROVENANCE ET DÉNOMINATION ORIGINALE DES ÉCHANTILLONS	DÉTERMINATIONS
JACHYMOV Bohême (Tchécoslovaquie)	« Haidingérite et wapplérite, Joachimsthal », n° 755, E. N. S. M. P.	Pharmacolite
	« Haidingérite, Joachimsthal », n° 97867, M. N. H. N.	Pharmacolite, picropharmacolite et sainfeldite
	« Haidingérite, Joachimsthal », n° 15560, A. M. N. H.	Pharmacolite
	« Haidingérite, Joachimsthal », n° C 4298, U. S. N. M.	---
	« Haidingérite, Jachymov », n° 1316, M. M.	---
	« Haidingérite, Jachymov », nos 1, 2, 3 et 4, I. M. P. S.	---
WITTICHEN Bade-Wurtemberg (Allemagne)	« Haidingérite, Baden, Germany », n° 15561, A. M. N. H. « Arséniat de chaux », n° 4058, E. N. S. M. P.	<i>Haidingérite avec weilite</i> <i>Haidingérite</i>
WHITE CAPE MINE (Nevada)	« Haidingérite, White Cape Mine, Nevada », n° 95066, U. S. N. M.	Picropharmacolite
SAINTE-MARIE-AUX-MINES (Haut-Rhin)	Divers échantillons récents présentent de la haidingérite pseudomorphosant partiellement des cristaux de pharmacolite.	

de bons résultats. La méthode de A. de Schulten, en particulier, permet d'obtenir des cristaux bien formés (fig. 2).

WEILITE



Nous avons décrit très récemment ce nouveau minéral (Herpin et Pierrot, 1963). C'est l'arséniat anhydre de calcium isomorphe de la monéte $\text{CaH}(\text{PO}_4)$. Nous n'ajouterons rien à la description antérieure si ce n'est un mode opératoire nouveau qui nous a fourni de bons cristaux artificiels ($1 \times 1 \text{ mm}$) (fig. 3).

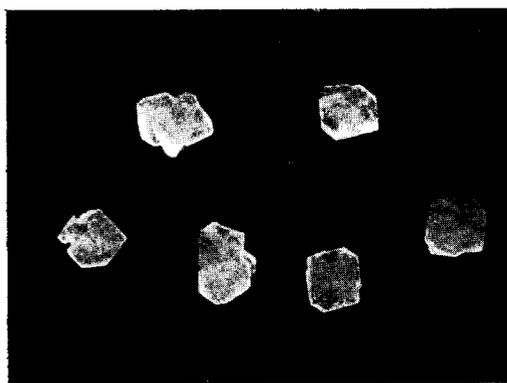
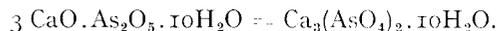


FIG. 3. — Weilite artificielle. ($\times 6$).

Peser 102 g de $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 35 g de CaCl_2 . Dissoudre dans 200 cm^3 d'eau et 40 cm^3 d' HCl concentré. La solution doit être limpide. Chauffer au bain-marie et lorsqu'elle est chaude, ajouter, goutte à goutte, sous agitation constante, NH_4OH concentré. Un précipité apparaît, il se redissout de moins en moins vite. Lorsqu'un louche ne se redissout plus : filtrer. Maintenir au bain-marie : les cristaux apparaissent lentement au bout de quelques jours.

RAUENTHALITE

Un nouveau minéral



Historique et étymologie.

Parmi les spécimens collectés en 1957 à Sainte-Marie-aux-Mines, un minéral peu abondant avait attiré notre attention par son faciès assez diffé-

rent de celui des arsénites que nous avons déjà étudiés (fig. 4). Les quelques essais que nous avons pu effectuer sur ce matériel ont montré qu'il s'agissait très probablement d'un nouveau minéral ; mais sa trop faible quantité ne permettait pas d'envisager une description.

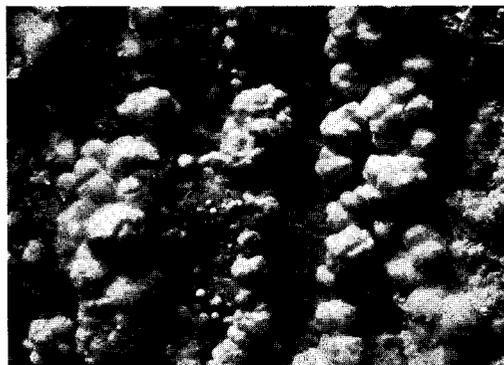


FIG. 4. — Rauenthalite, Sainte-Marie-aux-Mines, 1^{er} faciès. ($\times 10$).

Par contre, sur les échantillons récoltés en novembre 1962, dans le filon de Gabe Gottes, ce même minéral se révélait très abondant en petites boules poudreuses, sans cristaux individualisés. Cependant, l'examen attentif du matériel recueilli nous a permis de trouver de fines aiguilles cristallines (fig. 5) qui, bien que très petites

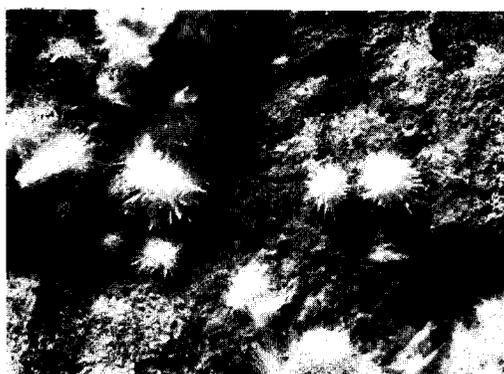


FIG. 5. — Rauenthalite, Sainte-Marie-aux-Mines, 2^e faciès. ($\times 10$).

($1/10$ de millimètre), pouvaient compléter nos observations. Comme nous l'avons déjà exposé, le gîte de Sainte-Marie-aux-Mines fait partie des

filons de Raenthal très connu en Alsace, et le nom de raenthalite est proposé pour ce nouveau minéral.

Le gisement type de la raenthalite est plus spécialement le niveau — 40 m du filon de Gabe Gottes à Sainte-Marie-aux-Mines. Nous n'avons jamais rencontré ce minéral sur les nombreux échantillons provenant d'autres gîtes que nous avons examinés.

Description du minéral.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les tentatives effectuées pour définir les paramètres de la maille cristalline se sont heurtées à

de nombreuses difficultés dues à la taille des cristaux. De plus, les fragments de cristaux inférieurs au 1/10^e de millimètre se révèlent encore polycristallins aux rayons X et les diagrammes obtenus ne permettent de ce fait aucune mesure.

Nous avons seulement déterminé le paramètre suivant l'allongement qui est égal à $6,18 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Le système est probablement triclinique. Le diagramme de poudre de la raenthalite est donné dans le tableau 5 et comparé à celui de l'orthoarséniat tricalcique décahydraté artificiel, dont le cliché de rayons X, assez mauvais, permet cependant la lecture des réflexions les plus intenses et la comparaison avec le diagramme du minéral naturel.

TABLEAU 5.

DIAGRAMME DE POUDRE.

RAUENTHALITE DE SAINTE-MARIE-AUX-MINES
ET ORTHOARSÉNIAT TRICALCIQUE DÉCAHYDRATÉ ARTIFICIEL.

Seeman-Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence. Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

RAUENTHALITE SAINTE-MARIE		$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ARTIFICIEL		RAUENTHALITE (suite)		$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (suite)	
<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
10,8	FFF	11,0	FF	2,80	f	—	—
10,6	ff	—	—	2,69	mf	—	—
6,7	fff	6,7	f	2,58	mF	2,70	mf
6,2	mF	6,2	mF	2,47	fff	—	—
6,1	ff	—	—	2,44	F	2,45	F
5,50	fff	—	—	2,34	fff	—	—
5,40	mf	5,40	mf	2,28	fff	—	—
5,32	ff	—	—	2,22	fff	—	—
5,11	fff	—	—	2,10	ff	—	—
5,03	fff	—	—	2,06	mF	2,08	mf
4,79	mf	—	—	2,03	fff	—	—
4,56	fff	—	—	1,925	f	1,930	mf
4,30	ff	—	—	1,852	ff	—	—
4,95	mf	—	—	1,830	fff	—	—
3,79	f	—	—	1,774	fff	—	—
3,65	fff	—	—	1,760	f	—	—
3,56	fff	—	—	1,729	fff	—	—
3,39	f	—	—	1,700	fff	—	—
3,36	FF	3,34	FF	1,647	f	—	—
3,29	ff	—	—	1,577	ff	—	—
3,17	f	—	—	1,504	f	—	—
3,09	ff	—	—	1,479	f	—	—
2,97	f	3,00	f	1,457	f	—	—
2,91	mf	2,83	mF	1,339	ff	—	—
2,85	ff	—	—	—	—	—	—

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

La rauenthalite se présente sous deux faciès très différents. Le plus caractéristique est celui où le minéral se présente en petites boules irrégulières, associées en chapelets, en sphérules aplaties d'un blanc de neige (fig. 4). Par comparaison les autres arséniate semblent grisâtres. Ces petites boules sont composées de microcristaux et la cassure (ou plutôt la « coupure ») est typiquement poudreuse. La rauenthalite ne présente jamais la texture radiée assez commune pour les autres arséniate.

Le second faciès (fig. 5) est assez proche de celui de la picopharmacolite. Ce sont les mêmes sphérules irrégulières que précédemment mais elles sont hérissées de très fins cristaux fragiles, transparents et incolores, sans orientation précise. Là encore on ne remarque pas de texture radiée ce qui permet la différenciation avec la picopharmacolite. Parfois ces baguettes sont isolées et reposent directement sur le support, quartz ou calcite ; elles sont alors très difficiles à distinguer de certains cristaux aciculaires de pharmacolite. Beaucoup d'échantillons présentent une association qui peut être schématisée par la fig. 6. La densité est $d = 2,36$.

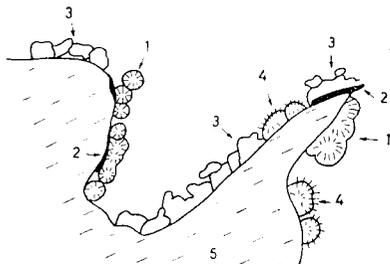


FIG. 6. — Association schématique de la rauenthalite : 1 = picopharmacolite. 2 = rauenthalite en baguettes. 3 = rauenthalite blanc de neige. 4 = rauenthalite en cristaux aciculaires. 5 = support.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Au microscope, la rauenthalite se présente en très fines aiguilles allongées dont le plan d'aplatissement contient les axes n_m et n_p et donne une figure de lumière convergente centrée montrant un grand angle d'axe. L'orientation et les mesures à la platine de Fedorov traduisent une biaxie positive avec $2V = 85^\circ \pm 2^\circ$, et n_p perpendiculaire à l'aplatissement des aiguilles. L'axe n_m fait, avec l'allongement du cristal, un angle

θ de 5 à 10° (maximum). Les indices de réfraction, mesurés dans le plan d'aplatissement, sont : $n_p = 1,570 \pm 0,002$, $n_m = 1,552 \pm 0,002$, n_g (calculé) = 1,540. La moyenne des indices (1,554) est en bon accord avec la valeur calculée par la loi de Gladstone et Dale en utilisant la densité 2,36. n (calculé) = 1,559. Ces propriétés optiques indiquent une symétrie monoclinique ou triclinique.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Nous avons pu effectuer plusieurs analyses de rauenthalite et le Tableau 6 donne les résultats de deux analyses comparées à la composition théorique $3\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. La courbe d'analyse thermopondérale (voir deuxième partie) a donné une perte de poids totale de 30,2 %, en bon accord avec les dosages de l'eau. Les rapports molaires déduits des analyses concordent bien avec la formule $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU 6.
ANALYSES DE RAUENTHALITE.

	1	2	3
As ₂ O ₅	39,67	40,21	39,80
CaO.....	28,43	29,42	29,00
MgO.....	0,00	0,00	—
H ₂ O.....	31,89	30,20	31,20
Totaux.....	99,99	99,83	100,00
CaO/As ₂ O ₅	2,94	3,01	3
H ₂ O/As ₂ O ₅	10,2	9,6	10

- 1) Rauenthalite de Sainte-Marie-aux-Mines, échantillon n° 21081, analyse sur 180 mg.
- 2) Rauenthalite de Sainte-Marie-aux-Mines, échantillon n° 3605, analyse sur 140 mg.
- 3) Composition théorique pour $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Synthèse.

Nous avons obtenu l'orthoarséniate tricalcique décahydraté par la méthode préconisée par H. Guérin (1941) : « ...à un lait de chaux, obtenu en agitant pendant 10 heures, dans un flacon

d'un litre, 700 cm³ d'eau distillée et 8,5 g de chaux, on ajoute 50 cm³ d'acide arsénique 6 N. On agite et dose de 24 heures en 24 heures la chaux dans la solution. Quand cette teneur apparaît constante on laisse reposer. Le précipité obtenu est lavé par décantation jusqu'à ce qu'il soit possible de déceler la présence de l'ion AsO₄ dans les eaux de lavage. On le filtre, l'essore et le sèche à l'air... ». La cristallisation de ce sel est assez délicate à obtenir ; il semble que la vitesse et le temps d'agitation aient une influence très importante sur le degré de cristallinité du corps obtenu, qui se traduit sur les diagrammes de poudre par une netteté plus ou moins grande des raies.

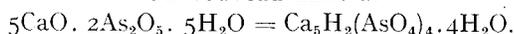
Comparaisons avec les arséniates connus.

Les caractères de la rauenthalite, diagramme de poudre et composition chimique en particulier, sont très différents de ceux des autres arséniates de calcium connus.

La rauenthalite a été approuvée par le Comité français de Nomenclature (séance du 13 février 1964) puis soumise à la Commission internationale des nouveaux Noms et des Noms de Minéraux qui l'a, à son tour, approuvée par 14 voix contre 0.

SAINFELDITE

Un nouveau minéral



Historique et étymologie.

Ce minéral a été remarqué pour la première fois par F. Permingeat, en 1958, sur des échantillons très anciens provenant de Jachymov (Bohême). Les diagrammes de poudre obtenus correspondaient à celui fourni par le biarséniat pentacalcique pentahydraté artificiel étudié par H. Guérin (1941). La très petite quantité de matériel disponible ne pouvait permettre une description détaillée.

Au cours de l'examen systématique d'échantillons prélevés au niveau - 40 m du filon de Gabe Gottes à Sainte-Marie-aux-Mines, en 1957, nous avons pu caractériser ce même minéral et en obtenir une quantité suffisante pour envisager une description.

Le nom de saintfeldite est proposé en l'honneur de P. Saintfeld, qui a récolté le matériel ayant servi à cette étude, à l'occasion des recherches minières effectuées par le B. R. G. M.

en Alsace. On lui doit également de très beaux spécimens d'arséniates divers reconnus dans cette mine.

Échantillons étudiés.

Le gisement type de la saintfeldite est le gîte de Rauenthal à Sainte-Marie-aux-Mines. Elle a également été reconnue sur des échantillons riches en picropharmacolite provenant de Jachymov (tableau 7).

Description du minéral.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

La saintfeldite est monoclinique, groupe spatial C 2/c. Les paramètres de la maille cristalline, mesurés sur des diagrammes de cristaux oscillants et de Weissenberg sont :

$$\begin{aligned} a &= 18,64 \pm 0,08 \text{ \AA} & \beta &= 97 \pm 1^\circ \\ b &= 9,81 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 10,12 \pm 0,04 \text{ \AA} & V &= 1840 \pm 25 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

La densité, calculée pour Z = 4 est $d_c = 3,00 \pm 0,04$. Le diagramme de poudre correspond exactement à celui fourni par le composé synthétique comme le montre le tableau 8 ; les premières raies ont été indicées.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

La saintfeldite se présente en petites rosettes radiées, aplaties, généralement très régulières, d'environ 1 mm de diamètre (fig. 7). L'association de plusieurs rosettes forme souvent un en-

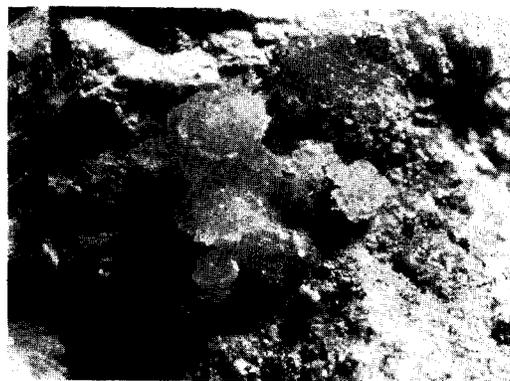


Fig. 7. — Saintfeldite, Sainte-Marie-aux-Mines. ($\times 6$).

TABLEAU 7.
ÉCHANTILLONS DE SAINFELDITE.

GÎTE	PROVENANCE ET DÉNOMINATION ORIGINALE DES ÉCHANTILLONS	DÉTERMINATION
JACHYMOV Bohême (Tchécoslovaquie)	« Wapplérite et pharmacolite, Joachimsthal », n° 4072, E. N. S. M. P. « Wapplérite Jachymov », n° 5, I. M. P. S. « Haidingérite, Joachimsthal », n° 97867, M. N. H. N.	Sainfeldite et micro- pharmacolite Sainfeldite, hoernésite et micropharmacolite Sainfeldite, pharmaco- lite et micropharma- colite

TABLEAU 8.

DIAGRAMME DE POUDRE.

SAINFELDITE DE SAINTE-MARIE-AUX-MINES ET BIARSÉNIATE PENTACALCIQUE PENTAHYDRATÉ ARTIFICIEL.

Seeman-Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence. Radiation CuK α .

$$\lambda_{K\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA.}$$

SAINFELDITE, SAINTE-MARIE-AUX-MINES				2 As ₂ O ₅ .5CaO.5H ₂ O ARTIFICIEL	
<i>d mesuré</i>	I	<i>hkl</i>	<i>d_{hkl} calculé</i>	<i>d mesuré</i>	I
9,2	ff	200	9,25	9,3	fff
8,7	F	110	8,67	8,7	F
6,8	ff	111	6,75	6,8	ff
6,4	ff	111	6,38	6,4	ff
4,86	mF	020	4,90	4,87	mF
4,64	F	400-202	4,62-4,65	4,65	F
4,45	mF	112	4,45	4,47	mF
4,23	fff	202-112	4,20-4,24	4,21	fff
4,04	f	401-221	4,02-4,06	4,06	ff
3,88	f	221	3,89	3,89	f
3,50	f	022	3,50	3,51	ff
3,45	fff	510-312	3,46-3,44	—	—
3,37	FFF	420-222	3,36-3,37	3,38	FFF
3,27	fff	421	3,28	3,27	fff
3,18	FF	402-222	3,21-3,19	3,19	FF
3,06	F	600	3,08	3,07	F
2,90	fff	122	2,91	—	—
2,80	f	602	2,78	2,81	f
2,75	fff	023	2,76	—	—
2,71	f	512-223	2,71-2,72	2,72	f
2,59	ff	620	2,61	2,60	ff
2,51	ff	004-204	2,51-2,50	2,51	ff
2,46	fff	621	2,46	2,46	fff
2,43	fff	114-622	2,44-2,42	—	—
2,40	f	712	2,39	2,41	f
2,33	f	800-204-404	2,31-2,35-2,33	—	—
2,28	fff	622	2,22	—	—
2,15	f	603-514-713	2,14-2,15-2,15	2,10	f
2,10	f	404-220	2,10-2,09	2,10	ff
2,05	ff	—	—	2,06	ff
1,904	f	—	—	1,915	f
1,860	ff	—	—	1,863	fff
1,820	fff	—	—	1,828	fff
1,744	mF	415	1,740	1,748	mF
1,685	f	—	—	1,687	f

semble solidaire atteignant 2 à 3 mm. Elles sont constituées de cristaux (fig. 8) allongés suivant l'axe c , aplatis sur h^1 (100) et tronqués par deux facettes g^1 (010); ils sont terminés par une face p (001) et un dôme e^1 (011) assez développé. Les

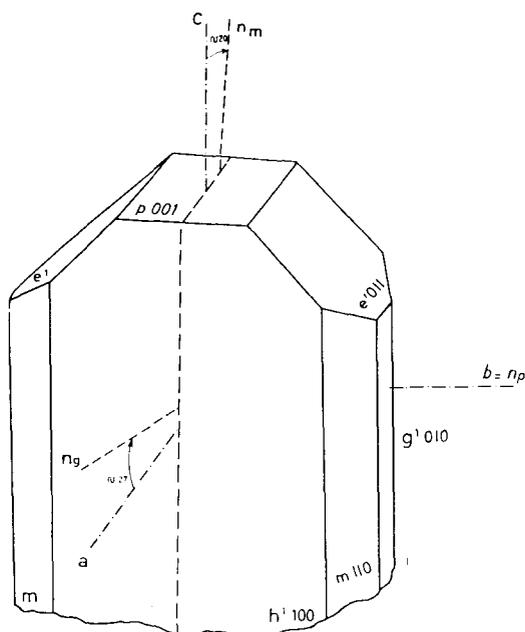


Fig. 8. — Cristal de sainfeldite avec orientation optique.

faces prismatiques réfléchissantes provoquent un scintillement des rosettes. Les cristaux sont très transparents, incolores ou parfois teintés de rose tendre par un peu de cobalt.

La sainfeldite se distingue bien des autres arsénates de calcium ou de magnésium, car elle ne présente pas leur caractère assez général d'efflorescence; de plus, la variété rose se repère facilement au milieu des autres arsénates d'un blanc laiteux ou incolores.

La densité est $d = 3,04 \pm 0,02$ pour le minéral naturel, $d = 3,06 \pm 0,02$ pour le produit artificiel.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Au microscope, en frottis, la sainfeldite se résout en petites baguettes transparentes ou faiblement teintées de rose et non pléochroïques. Dans la majorité des cas, les cristaux reposent sur la face h^1 (100); ils ont alors une extinction droite et un allongement positif; les figures de lumière convergente montrent des hyperboles non centrées avec $2V$ (-) grand. Dans les autres cas, l'extinction est oblique et atteint environ 20° : l'allongement est alors négatif.

L'orientation optique et l'angle des axes ont été obtenus à la platine de Fedorov (fig. 8 et tableau 9). L'application de la loi de Gladstone et Dale fournit un indice moyen $n = 1,618$, valeur qui n'est pas incompatible avec les indices mesurés.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le tableau 10 donne les résultats d'une analyse chimique effectuée sur 80 mg de sainfeldite incolore de Sainte-Marie-aux-Mines, soigneusement triée; le léger excès d'eau s'explique sans

TABEAU 9.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE LA SAINFELDITE.

	1	2	3
Orientation de n_p	—	sur b	sur b
Angle de n_m avec c	oblique	$\sim 20^\circ$	$\sim 20^\circ$
n_p	—	$1,600 \pm 0,002$	$1,600 \pm 0,002$
n_m	1,613	$1,609 \pm 0,002$	$1,610 \pm 0,002$
n_g	1,615	$1,617 \pm 0,002$	$1,616 \pm 0,002$
$2V$	—	grand	$80^\circ \pm 2^\circ$
Signe optique.....	—	négatif	négatif

1) Biarséniate pentacalcique pentahydraté, d'après H. Guérin (1941).

2) *Idem*, présente étude.

3) Sainfeldite incolore de Sainte-Marie-aux-Mines.

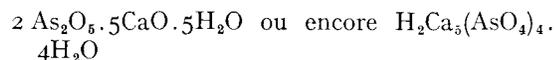
doute par la présence d'un peu d'eau adsorbée. Par comparaison, les résultats d'une nouvelle analyse, effectuée sur le produit artificiel, ainsi que la composition théorique sont fournis.

TABLEAU 10.
ANALYSE CHIMIQUE DE LA SAINFELDITE.

	1	2	3
As ₂ O ₅	54,7	55,40	55,42
CaO.....	33,4	34,50	33,73
H ₂ O.....	11,5	10,95	10,85
Totaux.....	99,6	100,85	100,00
CaO/As ₂ O ₅	2,5	2,56	2,50
H ₂ O/As ₂ O ₅	2,7	2,52	2,50

- 1) Sainfeldite incolore de Sainte-Marie-aux-Mines.
- 2) Biarséniate pentacalcique pentahydraté artificiel.
- 3) Composition théorique pour 2As₂O₅.5CaO.5H₂O.

Nous pouvons donc admettre, d'après les résultats analytiques, que la formule empirique de la sainfeldite est :



Synthèse.

Nous avons obtenu de fins cristaux de biarséniate pentacalcique pentahydraté en suivant la méthode décrite par H. Guérin (1941).

« On le prépare aisément en agitant, à la température de 60°, la solution filtrée et de pH voisin de 7,2, résultant de l'addition de 2 g de chaux et 10 cm³ d'acide arsénique dans 1 800 cm³ d'eau ».

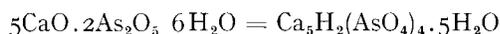
Nous avons également obtenu de très bons résultats en utilisant 3,57 g de CO₂Ca et 3,76 g d'As₂O₃ peroxydé par l'eau oxygénée.

Comparaison avec les arséniates de calcium connus.

Aucun diagramme publié d'espèce minérale ou de produit artificiel ne correspond à celui obtenu

pour la sainfeldite. En outre, par sa composition chimique et par ses propriétés optiques, la sainfeldite est différente des autres arséniates de calcium actuellement signalés comme espèce minérale. *La sainfeldite a été approuvée par le Comité Français de Nomenclature (séance du 25 novembre 1963) puis soumise à la Commission internationale des nouveaux Noms et des Noms de Minéraux qui l'a, à son tour, approuvée par 13 voix contre 0.*

VLADIMIRITE



Historique.

En 1953, dans un long article de W. A. Mokiewsky, figure une liste de nouveaux minéraux étudiés en U. R. S. S., parmi lesquels apparaît la vladimirite : « ... 3CaO.As₂O₅.4H₂O, monoclinique (?). En aiguilles radiées, incolore, fragile, clivage parfait. Soluble dans les acides, difficilement soluble dans l'eau ; dureté 3½, $d = 3,21$, $2V(-) = 70^\circ$, $n_p = 1,560$, $n_m = 1,656$, $n_g = 1,661$ dans la zone oxydée des gisements métalliques... ».

E. I. Nefedov (1953) publie les valeurs obtenues pour les paramètres monocliniques : $a_o = 5,80 \pm 0,05$, $b_o = 10,17 \pm 0,05$, $c_o = 22,7 \pm 0,1$ en Kx), sans aucune donnée complémentaire si ce n'est une remarque : « ... $n_p = 1,650$ et non pas 1,560... ».

Lorsque paraît le supplément du Hintze, en 1960, les valeurs précédentes sont mentionnées et l'auteur observe que la description est incomplète, en particulier, aucune analyse chimique n'est publiée et l'étymologie n'est pas fournie.

En décembre 1958, à l'occasion d'un échange de correspondance entre M^{me} Bohnstedt-Koupletskaia et F. Permingeat, certaines précisions sont apportées, en particulier une analyse chimique de la vladimirite est mentionnée.

En septembre 1960, une communication personnelle du professeur E. I. Nefedov nous fournit les mêmes chiffres analytiques, conduisant à la formule 3CaO.As₂O₅.5H₂O, ainsi que quelques dizaines de milligrammes du minéral type.

Échantillons.

Nous n'avions jamais rencontré de vladimirite au cours de l'examen de nos échantillons lorsque, étudiant des arséniates de cobalt provenant

TABLEAU II.
 DIAGRAMME DE POUDRE.
 VLADIMIRITE DE KOVOUAKSI
 (Seeman-Bohlin par transmission,
 chambre de 180 mm de circonférence.
 Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.)

<i>d</i> mesuré	I	<i>hkl</i>	<i>d hkl</i> calculé
9,3	f	011	9,27
7,6	f	012-003	7,54-7,50
6,08	fff	013	6,04
5,43	fff	111-102	5,41-5,40
5,09	mF	020	5,08
5,03	fff	110-111	5,00-5,00
4,91	fff	014-102	4,92-4,87
4,80	mF	111	4,78
4,64	fff	022	4,63
4,33	f	104	4,30
4,15	FF	015	4,12
4,00	FF	113-114	3,97-3,96
3,81	mf	120-121	3,81-3,80
3,78	f	104-024	3,78-3,77
3,56	mf	114	3,55
3,52	f	016-123	3,52-3,52
3,36	mf	031-025	3,35-3,37
3,28	FF	123-124	3,28-3,28
3,25	f	032	3,25
3,20	mF	007	3,21
3,04	F	125-124	3,04-3,03
2,92	fff	130-131	2,92-2,92
2,87	mF	200-202-131	2,87-2,87-2,87
2,84	fff	116-117	2,85-2,85
2,80	ff	008	2,81
2,79	FFF	211-125-210	2,79-2,79-2,78
2,73	f	027	2,72
2,67	mF	-133-134	-2,66-2,66
2,62	fff	212	2,61
2,59	mF	-117-118	-2,58-2,58
2,52	f	221-122-041	2,52-2,52-2,52
2,50	fff	009-220	2,50-2,50
2,48	f	042-213	2,48-2,49
2,45	mF	221-204	2,45-2,44
2,43	fff	019	2,43
2,39	fff	224	2,39
2,35	fff	127	2,36
2,32	fff	140-141	2,32-2,32
2,30	fff	141	2,30
2,29	mf		
2,25	f		
2,18	mf		
2,15	f		
2,11	mf		
2,02	f		
1,99	fff		
1,93	fff		
1,910	fff		
1,902	f		
1,875	f		
1,861	mf		
1,839	fff		

d'Irhtem (région de Bou Azzer, Maroc), nous avons pu la déterminer associée à de la bélovite et à de l'érythrine (Bonnici et Pierrot, 1963). Ce matériel, ainsi que celui aimablement fourni par E. I. Nefedov, nous a permis de compléter la description de cette espèce.

L'échantillon original provient du « ...gisement de Kovouaksi, dans la république autonome de Touva... », il porte le n° 513 *b* de la collection générale du Musée de Minéralogie de l'Institut des Mines de Leningrad.

Nouvelles données.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

La vladimirite est monoclinique. Les paramètres de la maille cristalline, mesurés sur des diagrammes de Weissenberg, sont en bon accord avec ceux obtenus par E. I. Nefedov (1953) :

$$a = 5,81 \pm 0,05 \text{ \AA} ; b = 10,19 \pm 0,05 \text{ \AA} ; c = 22,7 \pm 0,1 \text{ \AA} ; \beta = 82^{\circ}41'$$

Aucune mesure n'a été possible sur la vladimirite d'Irhtem, beaucoup trop fibreuse, mais la vladimirite de Kovouaksi a permis de préciser le groupe spatial : $P 2_1/C$ et son diagramme de poudre a pu être indicé à partir de la valeur des paramètres monocliniques fournis par E. I. Nefedov (tableau II).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'échantillon n° 513 *b* nous a été fourni préalablement isolé et soigneusement trié. La vladimirite se présente en fragments de rosettes ra-

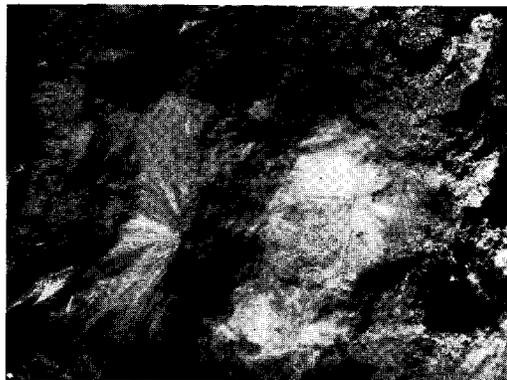


FIG. 9. — Vladimiritite d'Irhtem, Maroc. ($\times 5$).

diées, sans aucun monocristal, mais seulement des groupements triangulaires incolores et transparents de cristaux accolés, durs et cassants.

La vladimirite d'Irhtem forme des rosaces blanches, opaques, constituées de cristaux aciculaires très serrés, rappelant l'aspect de certaines wawellites (fig. 9). Elle existe également en très fins cristaux et en baguettes cristallines aplaties et transparentes de quelques fractions de millimètre dans les fissures du quartz ou sur de la bélovite mamelonnée associée à de l'érythrine. La densité est $d = 3,14 \pm 0,02$; la valeur publiée par E. I. Nefedov est $d = 3,21$.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Nous avons pu effectuer une lame mince dans un échantillon d'Irhtem. La vladimirite apparaît en touffes de fibres allongées, subparallèles atteignant 2 à 3 mm de longueur et présentant un allongement positif avec un angle d'extinction $\theta = 35^\circ$ à 38° . La réfringence est de l'ordre de 1,65 et la biréfringence de l'ordre de 0,010.

La vladimirite de Kovouaksi montre des cristaux accolés, en éventail; l'extinction par rapport à l'allongement est $\theta = 36^\circ \pm 1^\circ$. En frottis elle se résout en petits fragments peu biréfringents qui correspondent probablement à un bon clivage, bien que l'extinction montre toujours une structure partiellement fibreuse. Sur ces fragments, les figures de lumière convergente

donnent une branche d'hyperbole presque centrée. Certains d'entre eux, perpendiculaires à un axe optique, ont permis la mesure de $n_m = 1,654 \pm 0,002$. L'angle optique mesuré à la platine de Fedorov donne $2V(-) = 70^\circ \pm 2^\circ$. Le tableau 12 résume les propriétés optiques de la vladimirite.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Le tableau 13 donne l'analyse chimique de la vladimirite type citée dans les communications personnelles de M^{me} Bohnstedt Koupletskaia (1958) et E. I. Nefedov (1960) et deux nouvelles analyses, l'une de la vladimirite type, l'autre de la vladimirite d'Irhtem. Les résultats obtenus nécessitent une discussion au sujet de la formule de ce minéral.

L'analyse de E. I. Nefedov (col. 1) conduit à un orthoarséniate tricalcique pentahydraté de formule $3CaO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$ (col. 2). Lorsqu'on la compare à nos analyses (col. 3 et 6), on constate que les teneurs en CaO concordent bien mais de nettes divergences apparaissent pour les teneurs en As_2O_5 et en H_2O . Nos analyses conduisent à un biarséniate pentacalcique hexahydraté $5CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 6H_2O$ (col. 5) plutôt qu'à un orthoarséniate tricalcique trihydraté $3CaO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$ (col. 4) (pour lequel il faudrait admettre un mauvais rapport $CaO/As_2O_5 = 2,6$).

Nous ne disposons pas de données nécessaires

TABLEAU 12.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE LA VLADIMIRITE.

	1	2	3
Signe.....	négatif	négatif	négatif
$2V$	70°	$70^\circ-80^\circ$	$70^\circ \pm 2^\circ$
Allongement.....	—	—	positif
Biréfringence.....	0,011	0,011	0,010
Orientation n_m	—	b	—
Orientation n_g	—	$c \wedge n_g = 37^\circ$	$\theta = 36^\circ \pm 2^\circ$
Observation.....	—	axe optique ~ 1 plan de clivage	axe optique ~ 1 plan de clivage
Dispersion.....	—	$r > v$	forte : $r > v$
n_g	1,661	1,661	—
n_m	1,656	1,656	$1,654 \pm 0,002$
n_p	1,650	1,650	—

- 1) Description originale (1953) et communication personnelle (1960).
- 2) BOHNSTEDT KOUPLETSKAIA (1958), communication personnelle.
- 3) Présente étude. Vladimirite type et vladimirite d'Irhtem (Maroc).

TABLEAU 13.

ANALYSES CHIMIQUES DE VLADIMIRITE.

	1	2	3	4	5	6
As ₂ O ₅	48,30	47,14	53,3	50,88	54,25	52,1
CaO.....	34,26	34,43	34,0	37,17	33,02	33,2
MgO.....	0,00	—	0,00	—	—	—
H ₂ O.....	17,87	18,43	12,1	11,95	12,73	12,1
Totaux.....	100,43	100,00	99,4	100,00	100,00	97,4
CaO/As ₂ O ₅	2,91	3,00	2,62	3,00	2,50	2,61
H ₂ O/As ₂ O ₅	4,72	5,00	2,90	3,00	3,00	2,97

- 1) Vladimirite type de Kovouaksi, communication personnelle E. I. NEFEDOV (1960).
- 2) Composition théorique pour 3CaO.As₂O₅.5H₂O.
- 3) Vladimirite type de Kovouaksi, analyse sur 90 mg.
- 4) Composition théorique pour 3CaO.As₂O₅.3H₂O.
- 5) Composition théorique pour 5CaO.2As₂O₅.6H₂O.
- 6) Vladimirite d'Irthem, analyse sur 36 mg de produit préalablement chauffé à 1 000° à la thermobalance qui a donné la teneur en H₂O.

pour rechercher une erreur analytique dans l'analyse de E. I. Nefedov. Par contre, nous pouvons préciser le degré de certitude qu'il est possible d'attendre de nos propres analyses.

— La teneur en eau a été obtenue par la méthode de Penfield sur la vladimirite type, par perte de poids à la thermobalance sur celle d'Irthem (voir 2^e partie). La concordance des chiffres (12,1 % dans les deux cas), obtenus par deux méthodes très différentes, incite à une bonne confiance dans leur exactitude.

— Les teneurs en As₂O₅ sur le minéral type et sur la vladimirite d'Irthem déshydratée sont voisines (53,3 % et 52,1 %), nettement supérieures à celle (48,30 %) donnée par E. I. Nefedov. Il faut ajouter que l'analyse effectuée sur la vladimirite type est plus précise que celle effectuée sur le matériel d'Irthem pour lequel

nous ne possédions que 35 mg. Or, elle est en bonne concordance avec une composition théorique s'exprimant par la formule : 5CaO.2As₂O₅.6H₂O (col. 5).

Si nous considérons maintenant les trois formules les plus proches des résultats analytiques :
 3CaO.As₂O₅.5H₂O — 3CaO.As₂O₅.3H₂O —
 5CaO.2As₂O₅.6H₂O

nous pouvons calculer les densités théoriques de ces trois composés :

— à partir des dimensions de la maille élémentaire fournies par les rayons X,

— à partir de l'indice de réfraction moyen

$$n = \frac{n_p + n_m + n_g}{3} = 1,655 \text{ par la loi de Gladstone et Dale.}$$

stone et Dale.

Le tableau 14 donne le résultat de ces calculs.

TABLEAU 14.

FORMULES ENVISAGÉES (contenu de la maille)	<i>d</i> CALCULÉE PAR LA LOI DE GLADSTONE ET DALE avec <i>n</i> = 1,655	<i>d</i> CALCULÉE A PARTIR DU VOLUME ET DU CONTENU DE LA MAILLE
6 [3CaO.As ₂ O ₅ .5H ₂ O]	2,99	3,61
6 [3CaO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O]	3,13	3,38
3 [5CaO.2As ₂ O ₅ .6H ₂ O]	3,14	3,17
		} ± 0,04

La densité mesurée est $d = 3,14 \pm 0,02$, E. I. Nefedov donnant $d = 3,21$. La seule valeur de d_x qui convient est fournie par la formule $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, qui donne aussi, par la loi de Gladstone et Dale, une densité calculée ($d = 3,14$) en très bon accord avec la valeur mesurée. On est ainsi conduit à admettre pour nouvelle formule de la vladimirite : $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Comme nous le verrons au cours de la seconde partie, de nouveaux arguments, en faveur de cette formule, sont apportés par l'analyse thermodéterminale.

La courbe de déshydratation de la vladimirite comporte un palier correspondant au départ d'une molécule d'eau vers 150° , qui serait le passage à la sainfeldite $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Nous avons trop peu de matériel pour effectuer des déshydratations systématiques, mais le produit de déshydratation de la vladimirite en étuve à 150° fournit un diagramme de poudre où apparaissent quelques raies de sainfeldite. De plus, par déshydratation complète on obtient le diagramme du biarséniate pentacalcique anhydre : $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$ identique à celui du produit artificiel obtenu par H. Guérin.

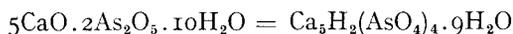
Gisements.

Le gisement type de la vladimirite est le gisement de Kovouaksi, dans la république autonome de Touva.

Le second gisement est celui d'Irhtem (région de Bou Azzer, Maroc) qui a été décrit par G. Jouravsky (1952). La vladimirite a été déterminée sur des échantillons collectés en avril 1963 dans les déblais récents de la mine (Bonnici et Pierrot, 1963). Très oxydés, ils ne renferment plus que des résidus de minerais primaires : skuttéridite avec un peu de chalcosine et de covelline, très rare bornite et quelques paillettes de molybdénite disséminées dans l'ensemble. Les minéraux d'oxydation sont, par contre, abondants, surtout l'hétérogénite et l'érythrine. La vladimirite est associée à la bélovite et à l'érythrine ; elle semble s'être formée postérieurement à la bélovite.

* * *

GUÉRINITE



Historique et étymologie.

Ce minéral a été décrit en 1961 par E. I. Nefedov qui l'avait rencontré sur des échantillons

anciens conservés dans les collections de l'École des Mines de l'Université de Leningrad et provenant de Schneeberg (« wapplérite », n° 499/1) et de Riechelsdorf (« pharmacolite », n° 513/1-K).

L'auteur a publié des mesures optiques détaillées et un diagramme de poudre sur «...une poudre relativement grossière, après une série de tentatives infructueuses sur le minéral finement broyé...». Le manque de matériel ne lui a pas permis d'effectuer d'analyse.

La composition chimique est donnée grâce à l'identité du diagramme de poudre du minéral avec celui du biarséniate pentacalcique décahydraté. Ce corps avait été synthétisé et étudié par H. Guérin (1941), professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay et c'est en son honneur que le nouveau minéral fut appelé guérinite.

Échantillons.

Nous avons tout d'abord rencontré la guérinite à Sainte-Marie-aux-Mines dans les cavités du quartz ou de la calcite où elle présentait un faciès très proche de celui de la picroparmacolite. Un examen plus attentif a permis, peu à peu, de la différencier de cette dernière espèce, en particulier grâce à un éclat plus nacré. Par la suite nous l'avons déterminée sous un faciès différent, beaucoup plus tabulaire que le précédent et elle s'est alors révélée assez abondante dans ce gîte. Nous l'avons également reconnue sur des échantillons provenant de Jachymov et de Wittichen. D'après nos observations, la guérinite doit être assez répandue dans la nature et bien représentée dans les collections de minéralogie, mais sous des dénominations différentes (picroparmacolite, pharmacolite, etc.).

Nouvelles données.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les cristaux de guérinite sont toujours polycristallins et certaines baguettes, d'aspect monocristallin, se sont révélées, même après fractionnement jusqu'au $1/10$ de millimètre, toujours constituées de plusieurs individus. La valeur du paramètre suivant l'allongement est $6,69 \pm 0,03$ Å. Les cristaux de guérinite (monoclinique?) n'ont pas permis de préciser les autres paramètres de la maille cristalline.

Par contre, contrairement à E. I. Nefedov, nous avons pu obtenir un bon diagramme de

TABLEAU 15.

DIAGRAMMES DE POUDRE.

GUÉRINITE DE WITTICHEN ET BIARSÉNIATE PENTACALCIQUE DÉCAHYDRATÉ ARTIFICIEL.

Seeman-Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence.

Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

GUÉRINITE		$5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		GUÉRINITE		$5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	
<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
14	FFF	14	FFF	3,17	fff	3,15	ff
11,7	mF	11,7	mF	3,11	fff	3,11	fff
8,7	mf	8,7	f	3,01	FF	3,00	FF
7,0	fff	7,0	ff	2,90	FF	2,92	F
6,5	fff	6,5	fff	2,83	fff	2,83	fff
6,0	fff	6,1	f	2,79	f	2,79	f
5,8	f	5,7	f	2,75	ff	2,73	ff
5,67	fff	5,67	fff	2,72	fff	2,70	fff
5,53	fff	5,53	fff	2,60	ff	2,59	ff
5,32	fff	5,31	fff	2,44	f	2,43	f
5,21	mf	5,20	mf	2,31	fff	2,31	fff
5,08	fff	—	—	2,20	fff	—	—
4,84	mF	4,84	mF	2,07	fff	2,06	fff
4,10	f	4,10	mf	2,01	f	2,00	f
3,89	FF	3,89	F	1,972	ff	1,968	ff
3,75	fff	3,75	fff	1,905	ff	1,900	ff
3,64	ff	3,62	ff	1,869	mf	1,871	mf
3,49	F	3,48	F	1,845	f	1,851	f
3,32	ff	3,30	ff	1,780	f	1,782	f
3,20	fff	3,20	ff	1,755	fff	1,750	fff

poudre de ce minéral. Il est donné dans le tableau 15 et comparé à celui du biarséniate pentacalcique décahydraté artificiel.

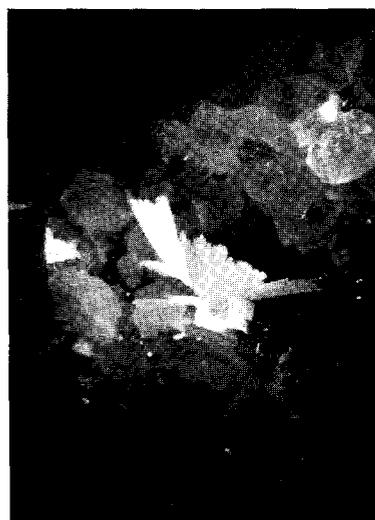
teindre 2 mm d'épaisseur et sont souvent groupés en rosaces irrégulières. Ce faciès peut se rappro-

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

La guérinite se présente sous deux faciès distincts :

— on la rencontre dans des géodes, en très fins cristaux aciculaires, blancs, translucides à opaques, généralement groupés en « plumet » (fig. 10) et dans des zones à quartz dominant, sur des échantillons très pauvres en arsénates. Elle est alors très difficile à distinguer de la picroparmacolite mais elle présente cependant un éclat plus nacré et les groupements de cristaux de guérinite n'ont pas le caractère d'efflorescence presque typique de la picroparmacolite ;

— le second type est beaucoup plus caractéristique. La guérinite se présente alors en cristaux aplatis et empilés ; elle est blanche et translucide ou incolore et transparente. L'éclat est très fortement nacré. Les empilements peuvent at-

FIG. 10. — Guérinite, Sainte-Maric-aux-Mines. ($\times 6$).

cher de celui de certaines zéolithes (fig. 11). La dureté est très faible, de l'ordre de 1 1/2. La densité, mesurée par immersion est $d = 2,68 \pm 0,02$ pour le minéral et le composé artificiel, un peu plus faible que celle publiée par E. I. Nefedov (2,76).



Fig. 11. — Guérinite, Wittichen. ($\times 6$).

PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

Au microscope, la guérinite apparaît en baguettes allongées, très peu biréfringentes ; la majorité de ces baguettes est presque éteinte en lumière polarisée et montre l'axe n_g dans la direction d'allongement. En lumière convergente, ces baguettes donnent une figure pseudo-uniaxe négative.

Les valeurs obtenues pour les indices de réfraction sont en bon accord avec les mesures de E. I. Nefedov et sont résumées dans le tableau 16 :

Le calcul de l'indice moyen par la loi de Gladstone et Dale, en utilisant $d = 2,68$, fournit une valeur $n = 1,585$ en bon accord avec la moyenne des valeurs mesurées : $n = 1,580$.

Par contre, avec la densité mesurée par E. I. Nefedov, $d = 2,76$, on obtient $n = 1,603$. Il semble donc que la densité publiée de la guérinite doit être modifiée au profit de la nouvelle densité, $d = 2,68$.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Les résultats analytiques sont résumés dans le tableau 17.

TABLEAU 17.
ANALYSES DE GUÉRINITE.

	1	2	3
As ₂ O ₅	49,76	50,22	50,00
CaO.....	30,06	30,31	30,44
H ₂ O.....	19,18	19,63	19,56
Insoluble.....	0,40	—	—
Totaux.....	99,40	100,16	100,00
CaO/As ₂ O ₅	2,48	2,48	2,50
H ₂ O/As ₂ O ₅	4,90	5,00	5,00

- 1) Analyse de guérinite de Sainte-Marie-aux-Mines sur 90 mg.
- 2) Analyse de biarséniat pentacalcique décahydraté artificiel.
- 3) Composition théorique pour 5CaO . 2As₂O₅ . 10H₂O.

TABLEAU 16.
PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET DENSITÉ DE LA GUÉRINITE.

	1	2
Signe optique.....	négatif	négatif
Allongement.....	positif	positif
Angle d'extinction sur n_g	$\sim 0^\circ$	0 à 5°
— 2 V (—).....	7 à 15°	$\sim 10^\circ$
— n_p	1,574 \pm 0,001	1,576 \pm 0,002
— n_m	1,582 \pm 0,001	1,582 \pm 0,002
— n_g	1,582 \pm 0,001	1,584 \pm 0,002
Densité.....	2,76	2,68 \pm 0,02

1) E. I. Nefedov (1961).

2) Guérinite de Wittichen et de Sainte-Marie-aux-Mines.

Les rapports de l'analyse 1 sont acceptables pour une formule du type $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qui peut encore s'écrire $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La teneur en eau, obtenue par l'analyse thermopondérale, est en bon accord avec la teneur donnée par l'analyse chimique.

Synthèse.

Nous avons obtenu la guérinite synthétique par la méthode de H. Guérin ainsi que par différentes variantes. Celle décrite, ci-après, a également donné de bons résultats.

Deux grammes d' As_2O_3 peroxydé par H_2O_2 sont ajoutés à 6 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et dissous dans 300 cm^3 d'eau distillée. On amène au pH 7,1 et on abandonne la solution pendant 12 heures ; le précipité obtenu est formé de rosettes de cristaux bien individualisés.

Gisements.

Aux gîtes de Riechelsdorf et de Schneeberg, cités par E. I. Nefedov, il faut ajouter ceux de Wittichen et Sainte-Marie-aux-Mines.

DIAGRAMMES DE POUDRE DES ARSÉNIATES DE CALCIUM ARTIFICIELS

Nous avons effectué des diagrammes de rayons X sur les arséniate de calcium synthétiques obtenus et étudiés par H. Guérin (1941). Le matériel nous a été aimablement fourni par l'auteur mais nous sommes limités aux produits donnant de bons spectres de poudre.

Les diagrammes sont fournis pour les corps suivants :

orthoarséniate monocalcique anhydre	= $\text{CaH}_4(\text{AsO}_4)_2$	Tableau 18
orthoarséniate bicalcique anhydre	= $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2$	(voir weilite)
— — bihydraté	= $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(voir pharmacolite)
— — tétrahydraté	= $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(voir haidingérite)
orthoarséniate tricalcique bihydraté	= $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tableau 19
— — tétrahydraté	= $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Tableau 20
— — octohydraté	= $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Tableau 21
— — décahydraté	= $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	(voir rauenthalite)
arséniate tétracalcique pentahydraté	= $4\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(Tableau 22)
biarséniate pentacalcique anhydre	= $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$	Tableau 23
— — pentahydraté	= $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(voir sainfeldite)
— — décahydraté	= $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	(voir guérinite)
pyroarséniate de calcium	= $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Tableau 24
métaarséniate de calcium	= $\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$	Tableau 25

TABLEAU 18.

DIAGRAMME DE POUDRE.

ORTHOARSÉNIATE MONOCALCIQUE ANHYDRE
= $\text{CaH}_4(\text{AsO}_4)_2$.

Seeman-Bohlin par transmission,
chambre de 180 mm de circonférence.
radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

d	I	d	I	d	I
7,49	ff	3,23	fff	2,36	ff
7,13	mf	3,17	fff	2,33	ff
6,55	f	3,10	F	2,32	ff
5,71	fff	3,04	mf	2,28	mf
5,30	ff	3,00	mf	2,24	ff
4,67	mf	2,92	mF	2,21	ff
4,48	FF	2,88	mf	2,18	fff
4,11	F	2,86	mF	2,17	FF
3,96	mF	2,81	mf	2,12	f
3,91	mf	2,73	fff	2,10	fff
3,81	mF	2,70	mf	2,085	fff
3,79	mF	2,69	fff	2,078	fff
3,76	FF	2,67	mF	2,071	fff
3,72	fff	2,63	ff	2,056	fff
3,70	F	2,62	fff	2,001	fff
3,61	fff	2,59	f	1,993	f
3,56	F	2,56	ff	1,987	fff
3,26	mF	2,46	f	1,975	fff

N. B. *Légende des intensités* : FFF = très très forte, FF = très forte, F = forte, mF = moyenne forte, mf = moyenne faible, f = faible, ff = très faible, fff = très très faible.

TABLEAU 19.

ORTHOARSÉNIATE TRICALCIQUE BIHYDRATÉ
 $= \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Seeman-Bohlin par transmission,
 chambre de 180 mm de circonférence.
 Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
11,7	mF	2,82	F
6,53	fff	2,70	fff
6,10	mf	2,67	ff
5,21	ff	2,54	fff
4,99	ff	2,34	fff
4,40	fff	2,28	fff
4,33	f	2,27	fff
3,86	fff	2,20	fff
3,44	ff	2,15	f
3,38	f	1,874	fff
3,31	ff	1,826	fff
3,25	f	1,792	fff
3,20	ff	1,741	mf
3,02	FFF		

TABLEAU 21.

DIAGRAMME DE POUDRE.
 ORTHOARSÉNIATE TRICALCIQUE OCTOHYDRATÉ.
 $= \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Seeman-Bohlin par transmission,
 chambre de 180 mm de circonférence.
 Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
14,9	FF	2,75	fff
8,7	fff	2,74	fff
8,0	F	2,72	ff
5,24	F	2,61	mf
4,04	mf	2,57	fff
3,96	fff	2,49	fff
3,85	mf	2,26	fff
3,44	mf	2,04	fff
3,18	mF	2,02	fff
3,16	fff	1,931	fff
3,11	mf	1,882	ff
3,04	mf	1,872	fff
2,95	FFF	1,746	fff
2,89	mf	1,717	fff
2,82	f		

TABLEAU 20.

DIAGRAMME DE POUDRE.
 ORTHOARSÉNIATE TRICALCIQUE TÉTRAHYDRATÉ
 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Seeman-Bohlin par transmission,
 chambre de 180 mm de circonférence.
 Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
14,0	FFF	3,15	ff
9,50	mf	3,11	fff
6,41	f	3,02	FF
5,48	f	2,97	F
4,67	fff	2,92	fff
4,43	fff	2,86	fff
4,13	ff	2,82	F
4,08	fff	2,71	ff
3,93	fff	2,67	fff
3,61	ff	2,63	ff
3,48	fff	2,60	fff
3,40	fff	2,53	fff
3,27	mF	2,29	fff
3,20	F		

TABLEAU 22.

DIAGRAMME DE POUDRE.
 ARSÉNIATE TÉTRICALCIQUE PENTAHYDRATÉ
 $= 4\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Seeman-Bohlin par transmission,
 chambre de 180 mm de circonférence.
 Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
7,82	FFF	3,25	f	2,47	fff
6,19	ff	3,18	FF	2,44	fff
6,68	mf	3,12	f	2,36	fff
5,67	fff	3,06	fff	2,33	fff
4,79	fff	3,03	ff	2,30	fff
4,70	fff	2,97	mF	2,21	fff
4,18	F	2,95	ff	2,15	fff
4,12	fff	2,91	fff	2,09	ff
4,04	F	2,88	fff	2,06	ff
3,95	ff	2,83	FF	1,967	fff
3,89	ff	2,79	fff	1,937	fff
3,68	fff	2,75	fff	1,912	fff
3,57	f	2,71	mf	1,870	fff
3,48	fff	2,62	fff	1,822	mf
3,37	f	2,57	fff	1,802	f
3,29	fff	2,50	F	1,768	mf

TABLEAU 23.

DIAGRAMME DE POUDRE.
BIARSÉNIATE PENTACALCIQUE ANHYDRE
= $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$.

Seeman-Bohlin par transmission,
chambre de 180 mm de circonférence.
Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
8,34	fff	2,89	fff
6,63	fff	2,82	fff
6,21	fff	2,77	ff
5,37	f	2,71	fff
4,58	ff	2,68	FF
4,50	mf	2,57	fff
4,47	f	2,46	fff
4,17	f	2,19	fff
3,49	f	2,12	ff
3,44	f	1,997	fff
3,29	mF	1,975	fff
3,17	F	1,926	fff
3,12	fff	1,893	fff
3,07	F	1,852	fff
3,00	F	1,827	fff
2,95	F	1,744	fff
2,92	FF	1,699	fff

TABLEAU 24.

DIAGRAMME DE POUDRE.
PYROARSÉNIATE DE CALCIUM = $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Seeman-Bohlin par transmission,
chambre de 180 mm de circonférence.
Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
6,3	ff	2,96	FF	2,13	F
6,19	fff	2,90	ff	2,06	fff
5,82	fff	2,78	mF	2,00	f
4,78	fff	2,59	f	1,953	fff
4,60	mF	2,53	fff	1,931	fff
4,48	mF	2,46	fff	1,926	ff
3,45	F	2,40	fff	1,894	mf
3,28	fff	2,38	fff	1,857	mf
3,19	ff	2,33	fff	1,845	fff
3,18	FF	2,29	fff	1,833	mF
3,13	mF	2,28	fff	1,771	ff
3,07	FF	2,26	ff	1,758	ff
3,05	ff	2,23	fff	1,744	f
3,01	FF	2,22	fff	1,704	mf
2,97	mf	2,20	f		

TABLEAU 25.

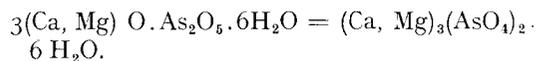
DIAGRAMME DE POUDRE.
MÉTAARSÉNIATE DE CALCIUM = $\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$.

Seeman-Bohlin par transmission,
chambre de 180 mm de circonférence.
Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
7,07	FF	3,65	fff
6,32	fff	3,59	fff
5,98	fff	3,47	fff
5,43	f	3,41	fff
5,34	fff	3,37	fff
5,09	fff	3,16	fff
5,00	fff	3,11	fff
4,82	fff	2,93	ff
4,78	fff	2,76	F
4,67	ff	2,45	F
4,41	ff	2,14	mf
4,29	fff	1,910	FF
4,21	fff	1,745	fff
3,91	FFF	1,689	f
3,73	fff	1,617	mF
3,68	fff		

LES ARSÉNIATES DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM

PICROPHARMACOLITE



Nous avons antérieurement fourni les caractères de cette espèce (Pierrot, 1961). Malgré nos

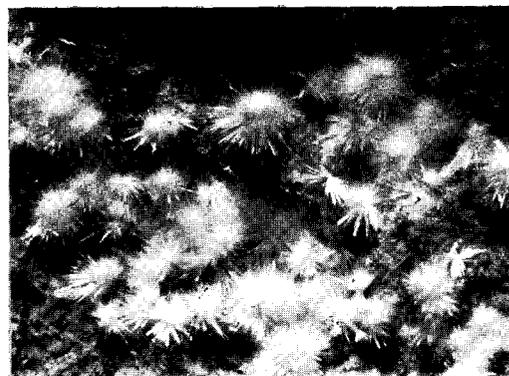


FIG. 12. — Picropharmacolite, Sainte-Marie-aux-Mines. ($\times 6$).

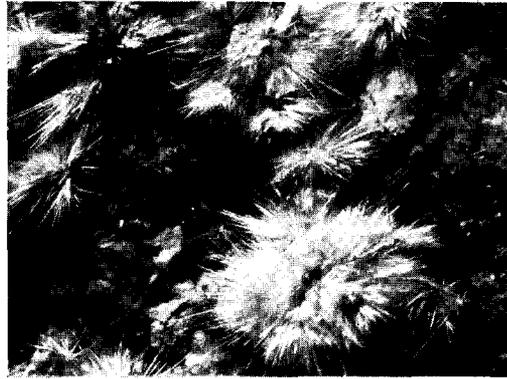
TABLEAU 26.

DIAGRAMMES DE POUDRE.
PICROPHARMACOLITE SAINTE-MARIE-AUX-MINES
ET PICROPHARMACOLITE ARTIFICIELLE.

Méthode Seeman-Bohlin,
chambre de 180 mm de circonférence.
Radiation $\text{CuK}\alpha$. $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$.

PICROPHARMACOLITE STE-MARIE-AUX-MINES		PICROPHARMACOLITE ARTIFICIELLE	
<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
13.7	FFF	13.5	FFF
9.8	ff	9.8	ff
9.28	mF	9.28	mF
6.61	fff	6.60	fff
6.39	fff	6.38	fff
6.13	fff	6.13	fff
5.67	ff	5.68	ff
5.57	fff	5.57	fff
5.37	f	5.37	f
5.18	ff	5.18	ff
4.87	f	4.87	f
4.75	ff	4.72	ff
4.44	f	4.44	f
4.20	fff	—	—
3.79	mf	3.79	mf
3.47	ff	3.45	ff
3.41	fff	3.40	fff
3.39	fff	3.38	fff
3.35	fff	3.35	fff
3.30	fff	3.30	fff
3.19	mF	3.19	mF
3.15	fff	3.15	fff
3.07	F	3.07	F
3.04	fff	3.04	fff
2.93	mf	2.92	mf
2.87	f	2.85	f
2.82	ff	2.80	ff
2.74	f	2.72	f
2.61	fff	2.60	fff
2.52	fff	—	—
2.45	fff	2.44	fff
2.18	fff	2.18	fff
2.12	fff	2.12	fff
1.994	ff	1.994	ff
1.951	fff	1.950	ff
1.907	ff	1.899	ff
1.886	fff	1.880	fff
1.867	fff	1.860	fff
1.843	f	1.847	f
1.787	fff	1.791	fff
1.760	fff	1.765	fff
1.744	fff	1.746	fff
1.718	fff	1.718	fff
1.665	f	1.668	f
1.619	fff	1.616	fff
1.586	fff	1.587	fff
1.545	fff	1.549	fff
1.529	fff	1.527	fff
1.514	fff	1.513	fff

recherches nous n'avons pas pu trouver de monocristaux permettant de préciser les paramètres de la maille cristalline. Le faciès classique de la picropharmacolite est représenté par les fig. 12 et 13.

FIG. 13. — Picropharmacolite Wittichen. ($\times 6$).

Par contre, avec la collaboration du professeur Guérin, nous avons obtenu de la picropharmacolite artificielle fournissant un bon diagramme de poudre identique à celui du minéral naturel (tableau 26).

BELOVITE — TALMESSITE



Historique.

En 1953, E. I. Nefedov donne le nom de bélovite à un arséniate hydraté de calcium et de magnésium ; la description de cette nouvelle espèce minérale est très succincte ; la formule $\text{Ca}_2(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (l'analyse n'est pas publiée), la dureté, la densité et les propriétés optiques sont données. Par contre, aucun caractère cristallographique n'est précisé, mais la bélovite est rattachée aux minéraux du groupe de la rosélite par suite de sa composition chimique.

En 1954, L. S. Borodin et M. E. Kazakova donnent ce même nom de « bélovite » à un minéral du groupe de l'apatite avec strontium prédominant et terres rares.

En 1955, C. Frondel définit la béta-rosélite $\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Mg})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, triclinique, dimorphe de la rosélite monoclinique et la rattache au groupe de la fairfieldite. Il donne le diagramme de poudre, l'analyse chimique, les propriétés

physiques et optiques de la bêta-rosélite de Schneeberg (Saxe), gisement type de la nouvelle espèce minérale. Un second gisement de bêta-rosélite a été signalé par F. Permingeat (1956) à Bou Azzer (Maroc).

En 1956, L. K. Yakhontova et G. A. Sidorenko publient une nouvelle étude de la bélovite de E. I. Nefedov, comportant notamment un diagramme de poudre et une analyse chimique. Ils la considèrent comme isostructurale de la rosélite. De plus, ils essaient de la rapprocher de la bélovite de L. S. Borodin et M. E. Kazakova, donc au groupe de l'apatite, en lui attribuant la formule $H_2Ca_2Mg(AsO_4)_2(OH, F)_2$. Ils proposent de distinguer les deux bélovites en créant les noms de : « arséniate-bélovite » (Nefedov) et « phosphat-bélovite » (Borodin et Kazakova).

En 1960, P. Bariand et P. Herpin décrivent un arséniate hydraté de calcium et de magnésium de Talmessi (Iran), isomorphe de la bêta-rosélite, et lui attribuent le nom de talmessite et la formule $Ca_2(Mg, Ba, Ni)H_2(AsO_4)_2(OH)_2$. Ils étudient simultanément une bêta-rosélite de Bou-Azzer pour laquelle ils établissent la formule $Ca_2(Co, Mg)H_2(AsO_4)_2(OH)_2$. Ils admettent donc l'existence d'une série isomorphe bêta-rosélite \rightarrow talmessite : $Ca_2CoH_2(AsO_4)_2(OH)_2 \rightarrow Ca_2MgH_2(AsO_4)_2(OH)_2$. L'identité des diagrammes de poudre, de cristaux tournants et de Weissenberg de la bêta-rosélite et du minéral d'Iran, leur permet de déterminer la maille triclinique commune à ces deux minéraux.

La présente étude a pour but de montrer que la bélovite n'est pas isostructurale de la rosélite monoclinique mais de la bêta-rosélite triclinique et que la talmessite est identique à la bélovite de Nefedov, les autres propriétés de ces deux minéraux étant similaires.

Comparaison des différentes propriétés de la bélovite et de la talmessite.

A) DIAGRAMMES DE POUDRE.

1° Données publiées.

Il faut remarquer qu'en 1953, la bélovite était considérée comme un minéral du groupe de la rosélite (monoclinique), mais la bêta-rosélite (triclinique) (Frondel, 1955) n'était pas encore décrite. La bélovite fut cependant assimilée, en 1956, par L. K. Yakhontova et G. A. Sidorenko, au groupe de la rosélite.

Le tableau 27 reproduit les données publiées par les différents auteurs pour les diagrammes

de poudre de la talmessite, de la bêta-rosélite, de la bélovite et de la rosélite.

La comparaison des distances interréticulaires et des intensités des raies s'avère délicate par suite de différences dans les conditions opératoires et dans les méthodes utilisées (cf. légende tableau 27).

Il est cependant possible de faire un certain nombre de remarques pour les concordances admises entre la bélovite et la rosélite par L. K. Yakhontova et G. A. Sidorenko. Les raies discutées sont notées par les lettres *a*, *b*, *c*... dans la première colonne du tableau 27.

a) la raie à 5,02 (6) de la bélovite, associée à 4,97 (3) de la rosélite, serait en meilleure concordance avec 5,03 (8) de la bêta-rosélite,

b) la raie à 4,6-4,7 commune à la talmessite, la bêta-rosélite et la bélovite n'apparaît pas pour la rosélite,

c) la raie 3,57 (6) de la bélovite est inexistante sur le diagramme de la rosélite, mais apparaît à 3,37 (8) sur celui de la bêta-rosélite,

e, *g*) les raies à 2,07 (8) et 1,79 (8) de la rosélite sont nettement plus intenses que les raies qui leur correspondent dans les autres diagrammes,

f) la raie à 1,89 (8) de la bélovite, associée à 1,88 (1) de la rosélite est en meilleure concordance d'intensité avec 1,88 (6) de la bêta-rosélite,

h) signalons enfin les raies à 2,29 (6) et 2,23 (7) admises pour la rosélite qui n'apparaissent pas dans la bélovite.

En conséquence, d'après les données publiées, il apparaît déjà nettement que la bélovite est plus proche de la bêta-rosélite que de la rosélite. A ce sujet, rappelons l'opinion de M. Fleischer (1957) concernant l'article de L. K. Yakhontova et G. A. Sidorenko : « ...les données sont insuffisantes pour déterminer si la bélovite appartient au groupe monoclinique de la rosélite ou au groupe triclinique de la fairfieldite... » (groupe de la bêta-rosélite).

E. I. Nefedov écrit d'ailleurs (communication personnelle, 1960) : « la bélovite est triclinique, du groupe de la fairfieldite, et isomorphe de la bêta-rosélite ».

2° Nouvelles données.

Nous avons eu la chance, grâce à l'amabilité des différents auteurs, de pouvoir obtenir des fragments des échantillons originaux de ces espèces. Nous avons effectué un diagramme de poudre pour chacune d'elles, en restant dans les mêmes conditions opératoires. Ces diagrammes

TABLEAU 27.

DIAGRAMMES DE POUUDRE PUBLIÉS PAR LES DIFFÉRENTS AUTEURS (en Å).

	BÉTA-ROSÉLITE TALMESSITE 1		BÉTA-ROSÉLITE 2		BÉLOVITE 3		ROSÉLITE 4	
	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>	I
<i>a</i>	6,43	5	6,40		—	—	6,32	7
	5,15	1	5,66	1	5,62	3	5,51	7
	5,06	8	5,12	3	—	—	—	—
<i>b</i>	5,03	—	—	—	5,02	6	4,97	3
	4,61	6	4,68	1	4,71	4	—	—
<i>c</i>	3,94	4	3,98	4	3,91	3	4,14	5
	3,57	8	3,59	6	3,66	3	—	—
	3,44	7	3,38	3	3,57	6	—	—
	3,29	1	—	—	3,32	5	3,31	6
<i>h</i>	3,19	7	3,22	4	3,20	7	3,18	6
	3,10	10	—	—	—	—	3,11	10
	3,07	10	3,08	9	3,06	10	—	—
	2,82	7	—	—	—	—	2,94	2
	2,77	9	2,75	10	2,77	9	2,73	9
	2,60	5	2,61	2	—	—	2,65	3
	2,57	5	—	—	2,58	5	2,56	5
	2,52	3	2,52	1	—	—	—	—
	2,44	5	2,45	1	2,44	4	2,45	1
	2,32	2	2,33	1	—	—	2,37	2
<i>e</i>	2,30	2	—	—	—	—	2,29	6
	2,16	1	—	—	2,16	7	2,23	7
	2,13	1	2,13	1	—	—	2,14	2
<i>f</i>	2,06	4	2,08	2	2,06	6	2,07	8
	2,03	3	—	—	—	—	—	—
	2,02	1	2,02	1	2,01	7	2,06	1
	2,00	4	—	—	—	—	—	—
<i>g</i>	1,96	1	—	—	—	—	1,97	3
	1,88	6	1,89	4	1,89	8	1,88	1
	1,85	4	1,87	1	1,86	8	—	—
<i>s</i>	1,82	3	—	—	—	—	1,83	2
	1,79	3	—	—	1,78	5	1,79	8
	1,77	4	—	—	—	—	—	—
	1,71	7	1,71	4	1,71	5	1,71	7
	1,69	6	1,70	3	1,69	5	1,68	4
	1,656	1	1,60	1	—	—	—	—

- 1) *Béta-rosélite et talmessite* (Bariand et Herpin, 1960) : méthode Seeman-Bohlin, radiation Cu, chambre de 180 mm de circonférence.
- 2) *Béta-rosélite* (Frondel, 1955) : méthode Debye-Scherrer, radiation Fe avec filtre Mn.
- 3) *Bélovite* (Yakhontova et Sidorenko, 1956) : méthode Debye-Scherrer, radiation Fe non filtrée, chambre de 90 m de diamètre.
- 4) *Rosélite*, *idem* ci-dessus.
Les lettres *a*, *b*, *c*... indiquent les raies qui sont discutées dans le texte.

TABLEAU 28.

DIAGRAMMES DE POUDRE. PRÉSENTE ÉTUDE (en Å).
(voir fig. 14).

REPÈRES	BÉTA-ROSÉLITE		BÉLOVITE		TALMESSITE		ROSÉLITE	
	d	I	d	I	d	I	d	I
<i>a</i>	6,39	ff	6,43	fff	6,43	fff	6,42	ff
	5,07	F	5,08	F	5,09	F	—	—
<i>b</i>	—	—	—	—	—	—	5,04	mf
	4,61	mf	4,62	mF	4,62	mF	—	—
<i>c</i>	—	—	—	—	—	—	4,31	fff
	—	—	—	—	—	—	4,19	fff
<i>d</i>	3,94	fff	3,96	f	3,95	ff	3,74	f
	3,56	F	3,58	F	3,56	F	—	—
<i>e</i>	—	—	3,45	fff	3,44	fff	—	—
	3,33	mF	3,34	mF	3,34	mF	3,36	FF
<i>f</i>	3,20	FF	3,21	FF	3,21	FF	3,23	mF
	3,07	FF	3,07	FFF	3,07	FFF	3,14	mf
<i>g</i>	—	—	—	—	—	—	2,99	FFF
	2,77	FFF	2,78	FFF	2,77	FFF	2,76	FFF
<i>h</i>	—	—	—	—	2,67	fff	2,68	fff
	2,58	mf	2,59	mf	2,58	f	2,59	mF
<i>i</i>	2,51	ff	2,51	fff	2,51	fff	—	—
	2,43	mf	2,44	mf	2,44	f	—	—
<i>j</i>	2,32	f	2,33	fff	2,32	fff	2,32	fff
	—	—	—	—	—	—	2,24	f
<i>k</i>	2,16	mF	2,16	mF	2,16	mF	2,16	fff
	2,12	fff	2,12	fff	2,12	fff	—	—
<i>l</i>	2,06	f	2,07	mf	2,07	ff	2,09	FF
	2,03	ff	2,03	f	2,04	fff	2,05	fff
<i>m</i>	2,00	f	2,00	mf	2,01	f	2,00	fff
	1,89	mf	1,89	mf	1,89	mf	—	—
<i>n</i>	1,86	f	1,87	mf	1,86	f	1,87	fff
	—	—	—	—	—	—	1,84	fff
<i>o</i>	1,825	f	1,829	f	1,829	f	—	—
	1,803	fff	—	—	—	—	1,81	F
<i>p</i>	1,782	f	1,789	mf	1,782	f	—	—
	1,714	F	1,720	F	1,717	F	1,715	F
<i>q</i>	1,694	mF	1,695	F	1,697	mF	1,693	mF
	1,647	fff	1,655	fff	—	—	1,654	fff
<i>r</i>	1,627	fff	1,632	fff	—	—	—	—
	1,600	fff	1,604	ff	1,608	fff	—	—
<i>s</i>	1,578	ff	1,584	f	1,584	ff	—	—
	—	—	—	—	—	—	1,562	ff
<i>t</i>	1,536	ff	1,539	f	1,538	f	1,532	fff

Les lettres *a, b, c...* repèrent les raies caractéristiques discutées dans le texte.

sont reproduits par la figure 14, tandis que le tableau 28 donne les distances interréticulaires et les intensités mesurées.

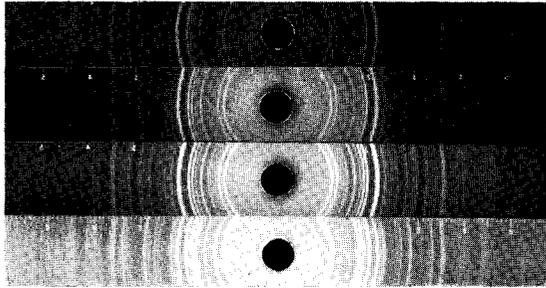


FIG. 14. — Diagramme de poudre :

1) Béta-rosélite de Schneeberg (Saxe). Fragment d'un échantillon type, communiqué par M. E. M'Rose à F. Permingeat, en 1956.

2) Bélovite de Tuvinskaya (Sibérie). Fragment de l'échantillon original n° 494 a) de la collection générale du Musée de Minéralogie de l'Institut des Mines de Leningrad (communiqué par E. I. Nefedov à C. Guillemin, en 1961).

3) Talmessite de Talmessi (Iran). Fragment de l'échantillon original (Faculté des Sciences de Paris), communiqué par P. Bariand, en février 1962.

4) Rosélite de Bou Azzer, Maroc.

Ces quatre diagrammes ont été obtenus dans les mêmes conditions opératoires, méthode Debye-Scherrer, radiation $\text{CuK}\alpha$, filtre Ni, chambre de 240 mm de circonférence, temps de pose : 2 h, voltage : 45 Kv, intensité : 5 MA. Les lettres *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g*, indiquent les raies discutées dans le texte et reportées sur les tableaux 27 et 28.

L'observation de la figure 14 montre l'identité des diagrammes de poudre de la bélovite, de la talmessite et de la béta-rosélite tandis que le diagramme de la rosélite apparaît nettement différent. Les principales différences entre les deux groupes sont notées *a*, *b*, *c*... dans le tableau 28.

On remarque ainsi :

1) les raies intenses *a*) 5,08 (F), *b*) 4,62 (mF)

et *c*) 3,56 (F) communes à la béta-rosélite, la bélovite et la talmessite ne se retrouvent pas dans le diagramme de la rosélite qui comporte seulement à leur voisinage une raie à 5,04 (mf) et une raie à 3,74 (f) ;

2) entre 2,9 et 3,4 (point *d*) le diagramme de la rosélite comporte deux raies très intenses : 2,99 (FFF) et 3,36 (FF) encadrant deux raies un peu moins intenses à 3,14 (mf) et 3,23 (mF), tandis que les diagrammes des trois autres minéraux ne montrent que trois raies intenses à 3,07 (FFF), 3,21 (FF) et 3,34 (mF) ;

3) les raies intenses *e*) à 2,09 (FF) et *g*) à 1,81 (F) de la rosélite ne correspondent à aucune raie intense des autres minéraux ;

4) la raie 1,89 (mf) (point *f*) du groupe de la béta-rosélite ne se retrouve pas dans le diagramme de la rosélite.

Ces observations permettent de conclure que la talmessite et la bélovite ont le même diagramme de poudre. Il correspond au diagramme de la béta-rosélite et se distingue de celui de la rosélite. En fait on peut admettre pour la bélovite les valeurs cristallographiques obtenues par P. Bariand et P. Herpin pour le minéral dénommé talmessite, soit : triclinique.

$$\begin{aligned} a &= 5,89 & b &= 7,69 & c &= 5,56 \text{ (Å)} \\ \alpha &= 112^{\circ}38' & \beta &= 70^{\circ}49' & \gamma &= 119^{\circ}25' \end{aligned}$$

B) PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES.

Le tableau 29 donne les propriétés physiques et optiques publiées par les différents auteurs pour la bélovite et la talmessite. On remarque l'étroite concordance entre les densités et les indices de réfraction de la talmessite et de la bélovite ; il est impossible, surtout en l'absence d'orientation optique, de pousser plus loin les comparaisons.

TABLEAU 29.

	BÉLOVITE (Nefedov, 1953)	BÉLOVITE (Yakhontova Sidorenko, 1956)	TALMESSITE (Bariand Herpin, 1960)	TALMESSITE (Bariand, 1963)
Dureté.....	5	—	—	—
Densité mesurée.....	3,5	—	3,42	—
Densité calculée.....	—	—	3,49	—
Signe optique.....	positif	positif	négatif	négatif
$2V$	90°	—	—	assez ouvert
n_p	1,670	1,678 à 1,697	1,680	$1,672 \pm 0,02$ (sic)
n_m	1,688	—	—	$1,685 \pm 0,02$ (sic)
n_g	1,704	1,698-1,704	1,690	$1,698 \pm 0,02$ (sic)

C) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

TABLEAU 30.

ANALYSES PUBLIÉES ET NOUVELLES ANALYSES DE BELOVITE ET DE TALMESSITE.

	1	2	3	4	5
As ₂ O ₅	52,51	47,7	54,76	54,9	55,02
CaO.....	27,20	29,5	26,97	26,7	26,75
MgO.....	9,39	7,5	8,81	9,5	9,60
MnO.....	0,03	---	---	---	---
Fe ₂ O ₃	0,21	---	---	---	---
Al ₂ O ₃	0,44	---	---	---	---
SiO ₂	0,14	---	---	---	---
BaO.....	---	3,2	---	---	---
NiO.....	---	0,8	---	---	---
SrO.....	---	---	---	0,2	---
F.....	1,12	---	---	---	---
H ₂ O.....	9,19	6,7	9,55	(8,7)	8,63
Total.....	100,23	95,4	100,09	(100,0)	100,00
— O = F ₂	— 0,47=99,76				
CaO + SrO.....	2,10	2,53	2,10	2,00	2,00
As ₂ O ₅					
MgO + NiO.....	1,02	0,95	0,92	1,00	1,00
As ₂ O ₅					
H ₂ O/As ₂ O ₅	2,28	1,79	2,22	2,00	2,00

- 1) Yakhontova et Sidorenko, 1956 (bélovite non localisée).
- 2) Bariand et Herpin, 1960 (talmessite de Talmessi, Iran).
- 3) Bélovite de Tuvinskaya, analyse sur 110 mg. Échantillon original n° 494 a.
- 4) Talmessite d'Anarak. Échantillon original analysé à la microsonde électronique ; l'eau est calculée par différence.
- 5) Composition théorique pour Ca₂Mg(AsO₄)₂ 2H₂O.

Pour discuter les données du tableau 30 il est tout d'abord nécessaire d'examiner la composition qualitative de ces minéraux.

1) *Composition chimique qualitative.*

Tous les auteurs sont d'accord pour considérer la bélovite et la talmessite comme des arséniate hydratés de calcium et de magnésium ; les autres éléments pouvant entrer dans leur constitution étant subordonnés ; l'analyse 1 montre en particulier la présence de fluor. L. K. Yakhontova et G. A. Sidorenko (1956) affirment que cet élément a été décelé et dosé sur plusieurs échantillons de bélovite. Les autres éléments (Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ et MnO) sont par contre considérés par les auteurs comme provenant d'impuretés. Cette

présence de fluor les conduit à faire un rapprochement avec la « bélovite » de L. S. Borodin et M. E. Kazakova (1954) et à rattacher la bélovite de E. I. Nefedov (1953) au groupe de l'apatite, grâce à diverses considérations structurales difficiles à accepter. E. I. Nefedov, au contraire, affirme (communication personnelle, 1960) : « ...la bélovite ne contient pas de fluor contrairement à ce que l'on dit d'une façon erronée dans la littérature. » Un essai microchimique n'a pas décelé de fluor dans la bélovite. Ainsi se trouvent confirmées les données de E. I. Nefedov.

En conclusion les seuls constituants de la bélovite sont bien As, Ca, Mg, H₂O.

L'analyse 2 montre la présence de baryum et d'un peu de nickel dans la talmessite. Étant donnée la faible quantité de matériel dont nous dis-

positions, nous avons eu recours à la microsonde électronique pour effectuer l'analyse. Les seuls éléments déterminés ont été : As, Ca, Mg, en abondance, Sr en faible proportion. Pour les éléments de nombre atomique inférieur à celui du sodium, non décelables à la microsonde, les essais microchimiques effectués n'ont pas mis en évidence d'autres éléments (en particulier F). La teneur en BaO, signalée dans l'analyse 2, ne pouvant être attribuée à la talmessite, il est permis de penser qu'elle provient d'impuretés contenues dans l'échantillon analysé.

Il est plus difficile de se prononcer sur la faible teneur en nickel. Les seuls éléments constitutifs de la talmessite restent donc : As, Ca, Mg, H₂O, auxquels s'ajoutent un peu de Sr.

2) Composition chimique quantitative.

L. K. Yakhontova et G. A. Sidorenko (1956), partant toujours de l'hypothèse que la bélovite appartient au groupe de l'apatite, lui attribuent la formule : H₂Ca₂Mg(AsO₄)₂(OH, F)₂, tout en admettant que la bélovite est isostructurale de la rosélite. Les rapports CaO/MgO/As₂O₅ de leur analyse sont voisins de 2/1/1.

L'analyse de la talmessite, publiée par P. Bariand et P. Herpin (1960), ne donne qu'un total de 95,4 %. Il devient délicat de vouloir établir une formule dans ces conditions. Cependant les auteurs suivent l'exemple de L. K. Yakhontova et G. A. Sidorenko et proposent la formule Ca₂(Mg, Ba, Ni)H₂(AsO₄)₂(OH)₂ admettant ainsi les rapports moléculaires CaO/RO/As₂O₅ de 2/1/1. Ce type de formule est choisi par suite d'analyses thermogravimétriques montrant « un départ d'eau vers 500° qui peut être attribué à des hydroxyles dans la structure plutôt qu'à de l'eau de cristallisation comme l'indiquait la formule donnée par C. Frondel en 1955 ».

Grâce à l'obligeance du professeur E. I. Nefedov pour la bélovite et de P. Bariand pour la talmessite, nous avons pu effectuer de nouvelles analyses.

En ce qui concerne la bélovite (analyse 3), les teneurs en As₂O₅ et CaO sont très proches des teneurs théoriques. On note un léger déficit en MgO et un excès en H₂O. Il ne semble pas que ces écarts soient significatifs. Ils sont tout à fait compatibles avec une formule du type Ca₂Mg(AsO₄)₂·2H₂O.

Pour la talmessite, seule l'analyse à la microsonde a pu être effectuée. Les valeurs obtenues pour As, Ca et Mg sont remarquablement voisines de la composition théorique. La teneur en eau est obtenue par différence. La présence d'un

peu de Sr⁺⁺ remplaçant Ca⁺⁺ peut être considérée comme normale (rayons ioniques 1,12 et 0,99). la formule de la talmessite peut alors s'écrire de la manière généralement admise actuellement Ca₂Mg(AsO₄)₂·2H₂O.

Les données précédentes permettent de conclure sans ambiguïté que la bélovite et la talmessite ont la même composition chimique, hormis la présence en très faibles quantités d'éléments comme Sr, Ni ou Co en remplacement de Ca et Mg.

Conclusions.

La bélovite et la talmessite ont :

— le même diagramme de poudre, correspondant à celui de la béta-rosélite ;

— la même composition chimique pouvant s'exprimer par la formule Ca₂Mg(AsO₄)₂·2H₂O ;

— des propriétés physiques et optiques ne mettant en évidence aucune différence (le signe optique n'ayant pas de signification précise pour un angle de 90°).

Elles sont donc identiques et appartiennent à une seule et même espèce minérale pour laquelle un seul nom peut être justifié. Il s'agit du pôle magnésien triclinique Ca₂Mg(AsO₄)₂·2H₂O et, par extension, de tous les minéraux de la série isomorphe de la béta-rosélite Ca₂(Co, Mg)(AsO₄)₂·2H₂O avec 0,5 > Co/Co + Mg ≥ 0. Ce minéral a bénéficié de trois noms différents : bélovite (Nefedov, 1953) = arseniat-bélovite (Yakhontova et Sidorenko, 1956) = talmessite (Bariand et Herpin, 1960).

Le Comité français de Nomenclature, réuni le 25 novembre 1963, a donné sa préférence, en fonction de la règle de priorité, au nom de bélovite ; ce problème de nomenclature a été soumis à la Commission internationale des Nouveaux Noms et des Noms de Minéraux qui par 8 voix contre 7, a retenu le nom de bélovite.

Le problème de nomenclature doit être soumis à la prochaine réunion de l'I. M. A. à New Delhi en décembre 1964. Dans l'attente de cette décision nous nous conformerons au choix du Comité français

La bélovite devient une espèce minérale bien définie. Ses propriétés, établies par les différents auteurs peuvent se résumer ainsi :

Propriétés cristallographiques (Bariand et Herpin, 1960).

triclinique P₁ :

$$a = 5,89 ; \quad b = 7,69 ; \quad c = 5,56 \text{ \AA.}$$

$$\alpha = 112^{\circ}38' ; \quad \beta = 70^{\circ}49' ; \quad \gamma = 119^{\circ}25'$$

isomorphe de la bêta-rosélite. Le diagramme de poudre indicé est donné.

Propriétés physiques (Nefedov, 1953) (Yakhontova et Sidorenko, 1956) (Bariand et Herpin, 1960).

Les descriptions macroscopiques se complètent $d_{mes} = 3,2 - 3,5$, $d_v = 3,49$.

Propriétés optiques (Nefedov, 1953) (Bariand, 1963).

Biaxe avec $2V \sim 90^\circ$, $n_v = 1,672 \pm 0,002$, $n_m = 1,685 \pm 0,002$, $n_g = 1,698 \pm 0,002$.

Propriétés chimiques (présente étude).

L'analyse effectuée sur des fragments de l'échantillon original conduit à la formule $Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Mais l'étude de la déshydratation et les courbes de thermobalance (Bariand et Herpin, 1960 et présente étude, voir 2^e partie) montrent que ce minéral ne se déshydrate que vers 400-500°; seule une étude de structure pourrait permettre de préciser le rôle de l'eau.

Gisements.

La bélovite a été reconnue dans trois gisements :

- Tuvinskaya, Sibérie (Nefedov, 1953),
- Talmessi, Iran (Bariand et Herpin, 1960),
- Irhtem, région de Bou Azzer, Maroc (Bonnici et Pierrot, 1963) (fig. 15).

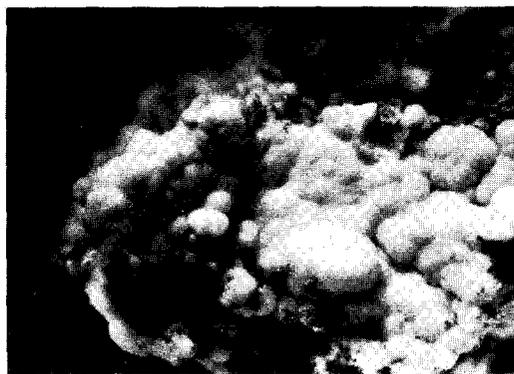


FIG. 15. — Talmessite, Irhtem, Maroc. ($\times 4$).

Les gîtes de la région de Bou Azzer paraissent en outre riches en minéraux intermédiaires de la série bêta-rosélite-bélovite (cf. Permingeat, 1956; Bariand et Herpin, 1960).

LE PROBLÈME DE LA WAPPLÉRITE

D'après les plus récents ouvrages de minéralogie, la wapplérite semble disparaître peu à peu de la nomenclature. Par exemple : les « Mineralogische Tabellen » (Strunz, 1958) ne la citent que dans la table des matières avec la mention : « wapplérite \sim roesslélite ». Le *Dana's*, volume II, 7^e édition (1951), lui consacre seulement quatre lignes et admet qu'il s'agit d'un mélange de pharmacolite et de roesslélite. D'après M. H. Hey (1955), la validité de cette espèce est douteuse. Lorsqu'on reprend les publications concernant ce minéral, on constate un certain nombre de contradictions, qui rendent nécessaire un historique détaillé.

Historique.

En 1874, A. Frenzel, décrit sous le nom de wapplérite un minéral de Joachimsthal se présentant « ...en croûtes cristallines, ressemblant à la hyalite, également en revêtements poudreux, en agrégats dentelés. Ce minéral est blanc et transparent, les cristaux sont clairs comme l'eau ; le système cristallin est probablement monoclinique... ».

A. Frenzel donne deux analyses concordantes (tableau 32), qui conduisent à la formule $CaO \cdot MgO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$ (colonnes 2 et 4). Mais il fournit pour ce minéral la formule $2CaO \cdot As_2O_5 \cdot 8H_2O$, sans malheureusement préciser s'il utilise la somme $CaO + MgO$ ou s'il considère le magnésium comme provenant d'une impureté. La première hypothèse serait vraisemblable puisque les deux analyses fournissent les mêmes rapports molaires, la seconde ne peut être écartée, car il affirme en outre « ...il y a transformation à 100° comme pour la pharmacolite, en haidingérite... ».

En 1875, A. Schrauf, effectue l'étude morphologique de cristaux fournis par A. Frenzel, et conclut que la wapplérite est monoclinique avec les rapports suivants : $a/b/c = 0,9125/1/0,2660$, $\beta = 95^\circ 25'$.

En 1903, A. de Schulten, reprend l'étude de ce minéral et remarque la similitude des mesures concernant la wapplérite et la roesslélite :

$$\begin{aligned} \text{wapplérite} &= 0,9125 : 1 : 0,2660 \quad \gamma = 84^\circ 35' \\ \text{roesslélite} &= 0,8946 : 1 : 0,2598 \quad \gamma = 85^\circ 34' \end{aligned}$$

Il déclare qu'il est « ...invraisemblable que des composés chimiquement différents aient exactement la même forme cristalline... ». Il tente alors d'effectuer des essais de synthèse qui aboutissent

à la formation de roesslerite, puis de pharmacolite, sans jamais obtenir de sel double. Ses conclusions sont les suivantes : 1) les cristaux de « wapplérite » mesurés par A. Schrauf étaient de la roesslerite ; 2) la « wapplérite » analysée par A. Frenzel était en réalité un mélange.

A. de Schulten termine son article « ...en engageant les minéralogistes qui possèdent des échantillons de wapplérite à vérifier la composition de ce minéral ; vu sa rareté, il sera peut-être difficile de réunir assez de matière bien cristallisée pour

une analyse quantitative ; dans ces conditions on sera obligé de se contenter de démontrer l'absence de calcium par la seule analyse qualitative... ».

Enfin en 1960, E. Fisher pose de nouveau le problème de l'existence de la wapplérite. Il utilise du matériel dénommé « wapplérite » provenant des collections de l'Institut de Minéralogie et de Pétrographie de l'Université Humboldt de Berlin, du Muséum de Minéralogie et de Géologie de Dresde et de la Section de Minéralogie du

TABLEAU 31.

ÉCHANTILLONS DE « WAPPLÉRITE » ÉTUDIÉS.

GÎTES	PROVENANCE ET DÉNOMINATION ORIGINALE DES ÉCHANTILLONS	DÉTERMINATIONS
JACHYMOV (Bohême) (Tchécoslovaquie)	« Wapplérite, Joachimsthal », n° 4072, E. N. S. M. P.	Sainfeldite
	« Wapplérite, Jachymov », n° 1, I. M. P. S.	Picropharmacolite, hoernesite et sainfeldite
	« Wapplérite, Joachimsthal », A. M. N. H.	Picropharmacolite et arséniate de Mg non déterminé (1)
	« Wapplérite and Pharmacolite, Joachimsthal », n° 88043, M. M. C.	Picropharmacolite, weilite et arséniate de Mg non déterminé (1)
	« Wapplérite, Joachimsthal, Bohême », n° 101255, M. M. C.	Weilite et guérinite
	« Wapplérite, Joachimsthal (1874) », n° 20865, E. M. F. « Wapplérite, Jachymov », n° 2400, M. M.	Arséniate de Mg non déterminé (1) Picropharmacolite et arséniate de Mg non déterminé (1)
SCHNEEBERG Saxe (Allemagne)	« Wapplérite, Schneeberg », n° 1081057, M. N. H. N.	Pharmacolite
	« Wapplérite, Schneeberg », Collection Bertrand, n° 757, E. N. S. M. P.	Pharmacolite et picropharmacolite
	« Wapplérite, mine Saint-Georges, Schneeberg », Collection Bertrand, n° M 3131, E. N. S. M. P.	Picropharmacolite
	« Wapplérite, Schneeberg », n° 4073, E. N. S. M. P.	Hoernesite, érythrine weilite
	« Wapplérite, Schneeberg », n° R 5543, U. S. N. M.	Weilite
	« Wapplérite, Schneeberg », n° 382168, M. H. N. G. « Wapplérite, Schneeberg, Saxony », n° 88042, M. M. C.	Pharmacolite Hoernesite, gypse
WHITE CAPE MINE (Nevada)	« Wapplérite, White Cape Mine, Nevada » S. C. E. M.	Hoernesite

(1) Cet arséniate est toujours le même minéral (cf. Discussion).

Musée de Zwickau. Il ne peut caractériser la « wapplérite » comme espèce minérale mais rencontre généralement un mélange de pharmacolite et de roesslerite. Il note que l'échantillon n° 15271 de la collection de Dresde pourrait être considéré comme échantillon type car il porte l'étiquette : « Docteur Frenzel, 1875 » et fut offert à la collection de minéralogie par l'auteur de la « wapplérite ». Or, E. Fisher détermine cet échantillon comme pharmacolite.

Échantillons étudiés.

De nombreuses recherches ont été faites dans les principales collections du monde entier pour retrouver l'échantillon type de la wapplérite et une demande a été adressée, en mai 1963, au Dr Frondel, président de la Commission des Musées de l'Association internationale de Minéralogie, qui l'a aussitôt soutenue de son autorité.

Pendant l'échantillon type de A. Frenzel est resté introuvable mais 15 échantillons, ou fragments d'échantillons, étiquetés « wapplérite », dont 8 provenant du gisement type (Jachymov) ont pu être réunis pour étude. Les arséniates qu'ils renfermaient, souvent intimement mélan-

gés, ont été soigneusement déterminés. Les résultats de ces déterminations et la liste des échantillons examinés sont consignés dans le tableau 31.

Discussion.

A) ÉCHANTILLONS EXAMINÉS.

Le tableau 31 montre qu'aucun des arséniates présents sur les 15 échantillons de « wapplérite » examinés ne peut correspondre au minéral de A. Frenzel. On notera en particulier :

1) que la roesslerite n'a été trouvée sur aucun des échantillons. Par contre, il existe à Jachymov un arséniate de magnésium que nous ne pouvons, pour le moment, déterminer avec certitude faute d'une quantité suffisante de produit. Mais cet arséniate fournit un bon diagramme de poudre identique à celui obtenu avec un produit de déshydratation de la roesslerite artificielle ;

2) que la pharmacolite, souvent confondue avec la « wapplérite » à Schneeberg, ne figure pas dans les échantillons de Jachymov ;

3) que le seul arséniate de calcium et magnésium représenté ici est la picropharmacolite. En fait, le seul autre arséniate double de Ca et Mg actuellement connu (la bélovite) appartient à une paragenèse très différente.

B) ANALYSES PUBLIÉES.

TABLEAU 32.

	1	2	3	4	5	6	7
As ₂ O ₅	47,70	1	47,69	1	1	1	1
CaO.....	14,19	1,22	15,60	1,34	—	2,43	—
MgO.....	8,29	1,00	7,35	0,88	2,56	—	2,56
H ₂ O.....	29,40	7,87	29,49	7,87	12,3	0,86	7,66
Total.....	99,58	—	100,13	—	—	—	—

1) et 3) Analyses de « wapplérite » (Frenzel, 1874).

2) et 4) Rapports molaires des analyses 1) et 3).

5) Rapports molaires déduits de l'analyse 1, après élimination de tout le calcium sous forme de pharmacolite Ca₂H₂(AsO₄)₂·4H₂O.

6) *Idem*, après élimination de tout le magnésium sous forme de roesslerite Mg₂H₂(AsO₄)₂·14H₂O.

7) *Idem*, après élimination de tout le calcium sous forme de « wapplérite » Ca₂H₂(AsO₄)₂·7H₂O.

Pour mieux comprendre le problème, nous avons recalculé dans le tableau 32, les deux analyses originales, les seules existantes, de « wapplérite ». On constate que le rapport $\text{CaO} + \text{MgO} : \text{As}_2\text{O}_5 = 2,22$ est le même pour les deux analyses et qu'il est voisin de la valeur théorique 2, correspondant aux orthoarséniates bicalciques ou bimagnésiens de formule générale $\text{R}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. On est ainsi amené à envisager deux hypothèses sur la nature du matériel analysé par A. Frenzel.

Première hypothèse : la « wapplérite » était monominérale.

A. de Schulten (1903) a rejeté cette possibilité parce que tous ses essais de synthèse d'arséniates doubles avaient échoué. Cette raison n'est évidemment pas suffisante : on le sait d'autant mieux aujourd'hui que l'on connaît effectivement des arséniates doubles naturels, mais aucun de ceux-ci ne peut correspondre aux données analytiques de la « wapplérite ».

Il n'est pas possible, sur la base de nos connaissances actuelles, d'assurer qu'un minéral répondant à la formule $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ca} : \text{Mg} = 1$ à 1,6 ou encore $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ne puisse pas exister dans la nature.

Deuxième hypothèse : la « wapplérite » était un mélange.

Nous avons recalculé les analyses de 1874 de diverses manières pour essayer de faire apparaître la nature éventuelle du mélange qu'aurait analysé A. Frenzel (tableau 32).

1° On peut attribuer tout le calcium à de la pharmacolite. Il reste alors (colonne 5) un arséniate de magnésium à $12\text{H}_2\text{O}$ qui pourrait être malgré un très mauvais rapport $\text{MgO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 2,56$, un produit de déshydratation de la roesslérite. Cette hypothèse permettrait de concilier toutes les observations antérieures (A. Schrauf, A. de Schulten et E. Fisher) ainsi que la présence fréquente, parmi les échantillons que nous avons étudiés, d'un arséniate de magnésium correspondant à une phase de déshydratation de la roesslérite.

2° On peut attribuer tout le magnésium à de la roesslérite. Il reste alors (colonne 6) un arséniate de calcium très pauvre en eau, pour lequel il est possible de penser à une pharmacolite déshydratée ou à la weilite (arséniate bicalcique anhydre). Mais il est bien difficile de concevoir un mélange intime d'un corps aussi hydraté que la roesslérite (46 % d' H_2O), laquelle se déshydrate d'ailleurs spontanément à l'air, avec un

arséniate de calcium très pauvre en eau surtout si l'on tient compte de la stabilité de la pharmacolite dans les conditions normales.

3° On peut enfin, comme a pu le faire A. Frenzel, attribuer tout le calcium à un minéral de formule $2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (« wapplérite »). Il reste alors un arséniate de magnésium (colonne 7) dont les rapports molaires $\text{As}_2\text{O}_5/\text{MgO}/\text{H}_2\text{O} = 1/2,56/7,66$ ne sont pas tellement éloignés de ceux (1/3/8) de la hoernesite $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Haidinger 1860).

Conclusions.

On doit de toute façon considérer, comme abusives les assimilations que l'on trouve dans la littérature, de la « wapplérite » à la pharmacolite et surtout à la roesslérite. Il semble que l'on puisse envisager trois possibilités :

1° le matériel analysé par A. Frenzel était monominéral et la « wapplérite » serait un arséniate double $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, qui n'a encore jamais été retrouvé.

2° Le matériel original était un mélange d'un arséniate de calcium correspondant effectivement à la formule $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ attribuée par A. Frenzel à la wapplérite, et de hoernesite $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

3° Le matériel original était un mélange de pharmacolite $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et d'un produit correspondant à de la roesslérite partiellement déshydratée.

Cette dernière hypothèse paraît la plus probable, en l'état actuel de nos connaissances, mais les deux premières ne peuvent pas être écartées définitivement avec certitude. En effet, l'échantillon original, analysé par A. Frenzel, n'a jamais été retrouvé ; il ne le sera probablement jamais. L'absence de données optiques rend impossible toute identification autre que l'identification chimique. C'est seulement lorsque tous les échantillons d'arséniates de calcium et de calcium et magnésium existant dans les musées auront été déterminés que l'on pourra, si la wapplérite n'a pas été retrouvée, admettre définitivement et par défaut qu'elle n'a jamais existé.

Pour l'instant il semble que l'attitude la plus raisonnable soit de classer, comme l'a fait le *Dana' System* (1951) et M. H. Hey (1955), la wapplérite parmi les espèces minérales de validité douteuse.

En conséquence, le nom de « wapplérite » ne pourra pas être attribué à un minéral sans une description complète de l'espèce et tout minéral ayant une composition chimique correspondant

à $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ne devra pas recevoir d'autre nom que celui de wapplérite.

* *

DÉSHYDRATATIONS-TRANSFORMATIONS HYPOTHÈSES DE SUCCESSION NATURELLE

GÉNÉRALITÉS

Comme nous l'avons vu au cours de la première partie de ce travail, les minéraux décrits étaient en majorité connus comme composés artificiels et l'étude du système $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ par H. Guérin (1941) permet d'en connaître les conditions de formation et la stabilité. Nous avons cherché à compléter ces données en utilisant différentes méthodes et en les appliquant aux minéraux naturels.

Tout d'abord des analyses thermopondérales ont été effectuées sur chaque espèce minérale. Il est nécessaire de préciser que nous n'avons pas voulu étudier la forme de l'eau dans ces différents composés. Il aurait fallu entreprendre des essais thermodynamiques et thermochimiques, liés à des études de structure, qui sortaient du cadre de notre travail. Les rares expériences que nous avons pu effectuer ne peuvent que nous convaincre de la complexité de ce problème et nous verrons déjà que des déshydratations dynamiques, du type thermobalance, fournissent souvent des résultats sans aucun rapport avec des déshydratations statiques réalisées par exemple en étuve. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à un mode opératoire précis pour réaliser nos courbes de thermobalance. Elles ont toutes été effectuées sur le même poids de minéral ($50 \text{ mg} \pm 0,05$), avec une thermobalance sensible au 1/20 de milligramme et en utilisant une vitesse de chauffe de $10^\circ/\text{minute}$. Ces courbes sont fournies à la même échelle et les principaux points de transformation sont notés ainsi que la température et la perte en poids correspondant. Les pourcentages en poids, calculés sur les courbes, sont parfois différents (2 à 3 % des pourcentages théoriques). L'imprécision des mesures et l'indétermination sur la localisation précise du point de transformation suffisent à expliquer ces variations.

Nous avons complété les observations faites sur les courbes de thermobalance par différents essais de déshydratation, en particulier pour les orthoarséniates bicalciques : pharmacolite, haidingérite et weilite. Nous avons utilisé l'action de SO_4H_2 , en dessiccateur, de P_2O_5 sous vide, du rayonnement infrarouge et de la chaleur en étuve.

La stabilité en milieu aqueux a été étudiée en utilisant de l'eau amenée à $\text{pH} \sim 5$, par l'acide acétique ou à $\text{pH} \sim 8$, par l'ammoniaque.

Nous avons étudié la transformation des différents minéraux en présence de solutions riches en calcium (10 % d'acétate de calcium, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en solution aqueuse) ou en magnésium (10 % d'acétate de magnésium, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en solution aqueuse). Pour les mettre en présence de solutions contenant de l'arsenic, sans amener de dissolution immédiate, nous avons utilisé l'arséniat disodique à 5 % dans l'eau. Tous ces essais ont été effectués à la température ordinaire et à 60° , toujours sous agitation constante.

Les résultats de ces différents traitements, les domaines de stabilité établis par H. Guérin, et une observation attentive des échantillons récoltés à Sainte-Marie-aux-Mines, permettent de proposer un schéma vraisemblable pour la succession naturelle de ces minéraux.

ORTHOARSÉNIATES BICALCIQUES

Les trois orthoarséniates actuellement connus dans la nature sont :

la PHARMACOLITE	$\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
la HAIDINGÉRITE	$\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
la WEILITE	$\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2$

Nous avons tenté par différents modes de déshydratation de passer du plus hydraté au bihydraté et à l'anhydre. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 33.

En étuve à 110° , malgré des prélèvements systématiques de 24 heures en 24 heures, la pharmacolite s'est transformée directement en weilite, sans qu'il nous soit possible de saisir la phase bihydratée. Par contre, les déshydratations lentes, et plus spécialement l'atmosphère « sèche » conduisent à la haidingérite qui elle-même reste stable dans les mêmes conditions pendant un an.

La courbe thermopondérale pour la pharmacolite (fig. 16) présente un point d'inflexion à 190° qui peut correspondre à la phase bihydratée

TABLEAU 33.
DÉSHYDRATATION DE LA PHARMACOLITE ET DE LA HAIDINGÉRITE.

CONDITIONS	TEMPS	PHARMACOLITE	HAIDINGÉRITE
En étuve à 110°.....	8 jours	stable	stable
	30 jours	pharmacolite + weilite	—
	90 jours	weilite	weilite
Sous épiradiateur.....	8 jours	stable	stable
	15 jours	~ haidingérite	—
	90 jours	~ haidingérite	—
Dessiccateur avec SO ₃ H ₂	8 jours	stable	—
	90 jours	—	—
	1 an	haidingérite	—
P ₂ O ₅ sous vide.....	8 jours	stable	—
	90 jours	—	—
Réhydratation de la weilite : abandonnée 90 jours dans l'eau, la weilite ne se réhydrate pas.			

(8 % théorique) et un second point à 260° qui serait la phase anhydre (17 % théorique).

Nous avons maintenu de la pharmacolite à 150° et nous avons effectué des diagrammes de poudre sur ce matériel en augmentant la tempé-

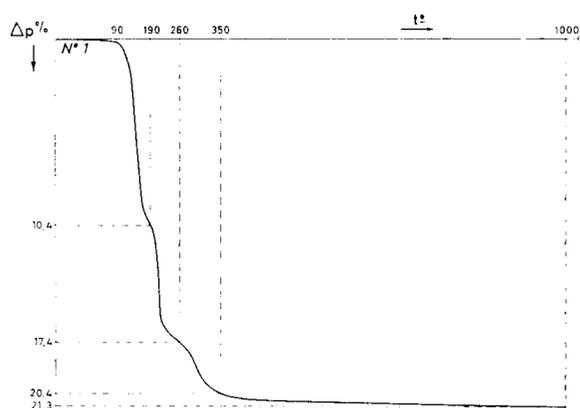


FIG. 16. — Courbe thermopondérale de la pharmacolite.

rature de 10° en 10°, toutes les 12 heures. La première transformation visible s'est manifestée par la présence de raies de weilite dans le diagramme de la pharmacolite, l'augmentation de

température conduisant très vite à la weilite. Là encore, nous n'avons pu déceler le bihydrate.

La courbe obtenue pour la haidingérite (fig. 17) montre un point d'inflexion vers 300° qui correspondrait à sa transformation en weilite. La haidingérite se transforme d'ailleurs en weilite si on l'abandonne pendant 90 jours à 110°.

L'observation des échantillons naturels permet les remarques suivantes :

— la pharmacolite reste très stable dans les collections, même conservée depuis plus d'un siècle ;

— la haidingérite que nous avons pu examiner est toujours pseudomorphique de la pharmacolite et contient parfois un peu de weilite. Nous avons déjà noté que la haidingérite est un minéral très rare et les observations sont de ce fait réduites à quelques spécimens. De plus, nous n'avons jamais rencontré d'haidingérite non pseudomorphique et il est donc difficile de préciser ses conditions d'altération en weilite.

Par contre, un cristal parfaitement limpide de pharmacolite peut présenter une partie opacifiée qui peut être caractérisée comme weilite. Ce phénomène a été observé assez souvent sur des échantillons de Sainte-Marie-aux-Mines et correspondrait au passage de la pharmacolite à la

weilite, sans phase bihydratée. Les diagrammes de rayons X présentent parfois les raies de la weilite et celles de la pharmacolite, jamais celles de la haidingérite. De la même manière, cette partie opacifiée peut être dans d'autres cas de la haidingérite sans weilite. Le diagramme de

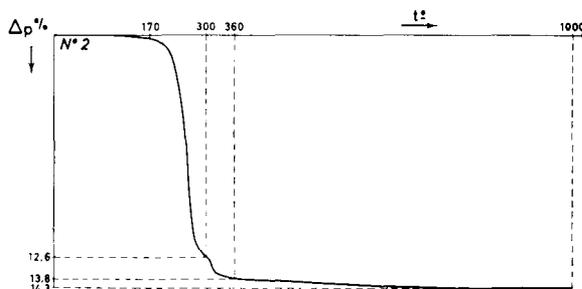


FIG. 17. — Courbe thermopondérale de la haidingérite.

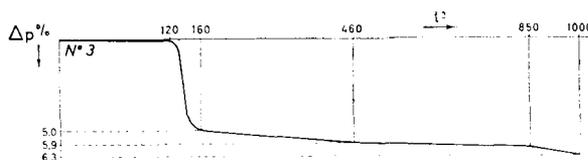


FIG. 18. — Courbe thermopondérale de la weilite.

rayons X montrera alors des raies de la haidingérite associées à celles de pharmacolite résiduelle.

En résumé, dans les conditions naturelles, il semble que l'altération de la pharmacolite conduise, soit au bihydrate : la haidingérite, soit directement à l'anhydre : la weilite. La transformation de la haidingérite en weilite n'a jamais été observée d'une façon certaine.

En milieux aqueux la pharmacolite se transforme en weilite si le pH est acide (et à 30°) et en guérinite si le pH est basique. Nous avons également pu obtenir sa transformation en saintfeldite avec pH voisin de 5 et en opérant à 60° . La haidingérite se transforme en weilite à pH 5 et à 30° , mais reste stable dans les autres conditions.

L'existence d'un hexahydraté instable, décrit par H. Guérin (1941), et conduisant à la pharmacolite si le pH des eaux mères est >6 et à l'haidingérite si le pH est <6 , le domaine restreint d'existence de la weilite (pH 3-5), peuvent expliquer les fréquences relatives de ces trois espèces dans la nature. Le gîte de Sainte-Marie-aux-Mines, en particulier, très riche en carbonates, doit présenter un milieu peu acide, d'où l'abondance de la pharmacolite et la rareté des deux autres orthoarséniates.

Signalons également que les échantillons riches en saintfeldite et en guérinite montraient rarement de la pharmacolite et même dans ce cas, cette dernière espèce semblait « secondaire ». On peut admettre que ces minéraux se sont formés aux dépens de pharmacolite préexistante ; les variations du niveau hydrostatique, du pH des eaux de circulation peuvent également permettre de supposer une seconde génération de pharmacolite, postérieure à la guérinite ou à la saintfeldite.

ORTHOARSÉNIATE TRICALCIQUE

La RAUENTHALITE $3CaO \cdot As_2O_5 \cdot 10H_2O$ est le seul orthoarséniate tricalcique actuellement connu dans la nature.

La courbe de thermobalance (fig. 19) montre un début de déshydratation à très faible température et le premier phénomène visible se manifeste à 200° et correspond à 22 % de perte en poids. La teneur théorique en eau est de 31,2 %. Malgré cette forte hydratation et la facilité du départ de l'eau, les échantillons récoltés en 1957

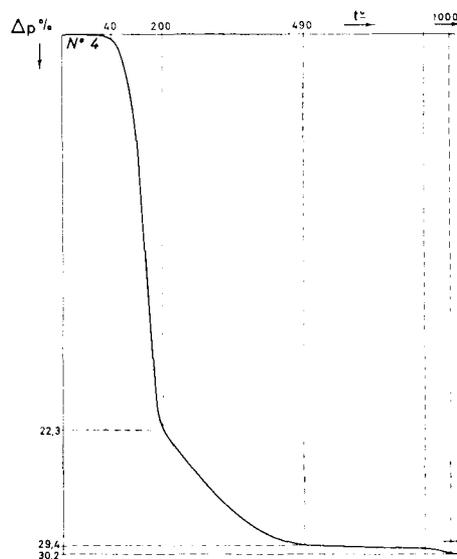


FIG. 19. — Courbe thermopondérale de la rauenthalite.

et conservés dans l'atmosphère du laboratoire, ne se transforment pas. La rauenthalite, prélevée sur ces échantillons en 1962, titre toujours 30 % d' H_2O et fournit toujours le même diagramme de rayons X. En étuve à 110° , ce minéral se transforme en 15 jours en orthoarséniate

tricalcique bihydraté. Ce dernier composé ne change plus de structure si l'on prolonge ce traitement pendant deux mois.

Sous rayonnement infrarouge et en quelques jours, la rauenthalite donne un diagramme difficilement interprétable, très pauvre en réflexion, mais qui pourrait être assimilé à l'orthoarséniate tricalcique anhydre. Le même traitement, prolongé pendant trois mois (même en augmentant la température), n'apporte aucune modification supplémentaire et tendrait donc, malgré la mauvaise qualité des diagrammes obtenus, à admettre la transformation en orthoarséniate tricalcique anhydre.

En milieu aqueux, la rauenthalite ne subit que peu de transformation. En présence d'arséniate disodique à 60°, on obtient de la sainfeldite.

Les domaines d'existence de la rauenthalite, d'après H. Guérin (1941), montrent des limites de pH nettement basiques. Au cours de la première partie, nous avons vu que les échantillons récoltés en 1957, étaient pauvres en rauenthalite. Par contre, sur des halles très riches en carbonates, situées à — 40 m, nous l'avons rencontrée en abondance en 1962. Il est donc probable que la rauenthalite soit de formation très actuelle et qu'elle se soit formée aux dépens d'arséniate préexistants. Il semble de plus que parmi les arséniate étudiés, la rauenthalite soit le minéral le plus récent. Il est même possible qu'elle puisse se former dans les galeries de mine et son existence sur des boisages par exemple ne serait pas étonnante, si les conditions de pH du milieu ne sont pas incompatibles.

BIARSENATES PENTALCALCIQUES

Les trois biarséniate pentacalciques naturels actuellement connus sont, par ordre d'hydratation décroissante :

la GUÉRINITE	$5\text{CaO } 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
la VLADIMIRITE	$5\text{CaO } 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
la SAINFELDITE	$5\text{CaO } 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Bien que très hydratée, la guérinite est assez stable et les différents traitements que nous avons effectués ne modifient pas sa structure. Les tentatives de déshydratation pour obtenir l'hexahydraté ou le pentahydraté n'ont donné aucun résultat. La courbe de thermobalance (fig. 20) montre pourtant vers 210° une transformation, par perte de 7,25 % d'eau (4 molécules), qui peut correspondre à l'hexahydraté (théorique

7,8 %). Nous n'avons jamais saisi cette phase en abandonnant la guérinite en étuve vers 210°. On obtient, soit un très faible changement de structure, soit directement le biarséniate anhydre : $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$. En présence d'une solution d'arséniate disodique, la guérinite se transforme en sainfeldite à 60°.

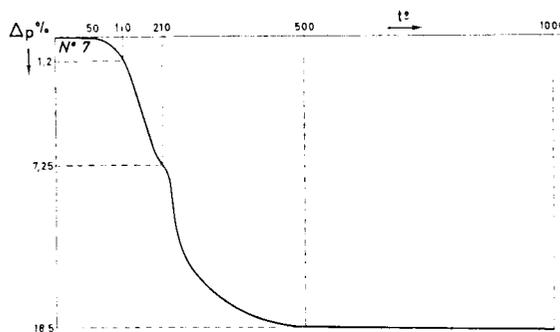


FIG. 20. — Courbe thermopondérale de la guérinite.

La courbe de thermobalance de la vladimirite (fig. 21) montre une eau beaucoup plus liée, des transformations par paliers nets et pas de chute brutale de la teneur en eau caractéristique des autres minéraux.

On note à 230° une transformation correspondant à la perte d'une molécule d'eau (théorique 2,1 %) qui conduirait à la sainfeldite. Nous avons pu en effet obtenir à partir de vladimirite en étuve, un changement de structure et l'apparition de quelques raies de sainfeldite ; en augmen-

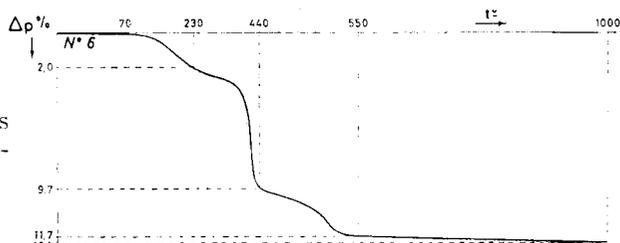


FIG. 21. — Courbe thermopondérale de la vladimirite.

tant la température ou le temps, nous n'avons pas précisé ce phénomène, ni obtenu de diagramme net de sainfeldite. La vladimirite est très stable en milieu aqueux et nous n'avons pas obtenu de transformation même en opérant en tube scellé.

La sainfeldite fournit une courbe de thermobalance (fig. 22) montrant, comme pour la vla-

dimirite, une eau nettement liée par rapport aux autres minéraux de cette série. Si l'on exclut la vladimirite de formation très différente, la saintfeldite est donc l'arséniat hydraté le plus stable quant à la liaison des molécules d'eau.

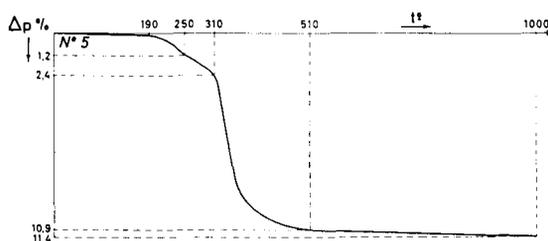


FIG. 22. — Courbe thermopondérale de la saintfeldite.

ARSÉNIATES DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM

Actuellement, deux arsénites calcomagnésiens sont connus dans la nature. L'un, la picroparmacolite se rencontre dans les mêmes paragenèses que les arsénites précédemment étudiés, l'autre, la bélovite a un mode de formation tout à fait différent et se rapproche de la vladimirite avec laquelle elle est d'ailleurs souvent associée. Les courbes de thermobalance (fig. 23 et 24) manifestent bien ces différences.

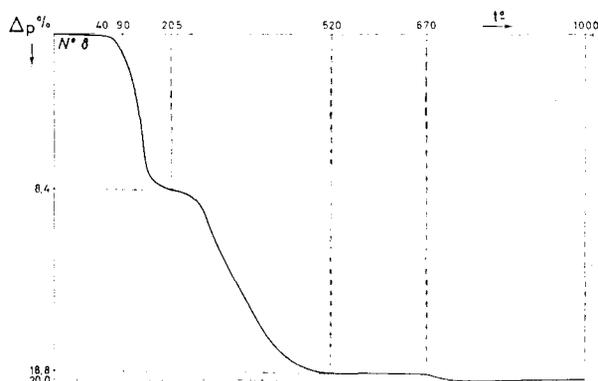


FIG. 23. — Courbe thermopondérale de la picroparmacolite.

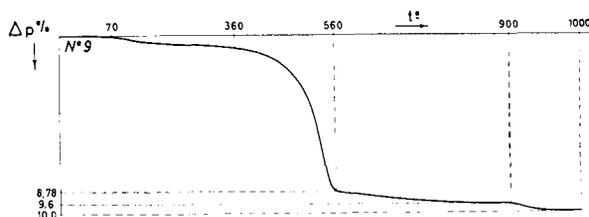


FIG. 24. — Courbe thermopondérale de bélovite.

Nous avons vu que les essais de synthèse de la picroparmacolite se sont souvent heurtés à des échecs. En particulier, par arrosage intermittent de calcite par As_2O_5 en solution, nous avons obtenu facilement de la pharmacolite. En introduisant du magnésium, c'est-à-dire en utilisant la dolomite, nous avons toujours obtenu la pharmacolite, jamais de sel double. Cependant, dans les conditions naturelles, la picroparmacolite se forme avec facilité ; elle est probablement plus abondante dans la nature que la pharmacolite.

Tous les arsénites étudiés, mis en présence d'un fort excès de magnésium, passent directement à la hoernesite et jamais au sel double. Il faut admettre que la précipitation de l'arsénite de calcium et de magnésium est régie par des limites étroites de stabilité ; nous n'avons jamais pu transformer la picroparmacolite.

La bélovite se rencontre dans une paragenèse différente et l'allure de la courbe thermopondérale ne peut que confirmer cette constatation. La déshydratation se manifeste en effet à haute température. Ce minéral est très stable en milieu aqueux.

Nous pouvons essayer de schématiser les observations et les résultats obtenus (Planche I) et envisager les conditions probables de formation de ces minéraux.

Dans les gisements, l'oxydation des minéraux hypogènes contenant de l'arsenic, provoque la libération de H_3AsO_4 et la lixiviation met donc en circulation des eaux acides. Les sels de l'acide arsénique ne peuvent précipiter que dans certaines conditions, en particulier celles qui permettent de diminuer fortement l'acidité et même de la neutraliser. Une gangue carbonatée favorisera donc la précipitation des arsénites. Si la proportion de métaux lourds (Cu et Pb en particulier) est faible et si la gangue est calcaire, ce sont essentiellement des arsénites de calcium qui se formeront. Une gangue dolomitique sera plus favorable aux arsénites doubles, et on peut penser que la rareté des arsénites magnésiens soit liée à la rareté des gangues carbonatées, purement magnésiennes dans ces gisements.

Les arsénites étudiés sont relativement instables au contact de l'eau et des solutions faiblement acides, car à l'exception de l'arsénite tricalcique, ils sont tous hydrolysables ; en conséquence, on ne les rencontrera pas, ou très rarement, sur les affleurements ou dans la partie superficielle de la zone d'oxydation. Seules la vladimirite et la bélovite peuvent exister dans cette zone, leur grande stabilité les différenciant

CONCLUSIONS

Le groupe des arséniates calciques et calcomagnésiens, tout en ne comportant que très peu de minéraux, était particulièrement riche en espèces mal définies. Nous avons été amenés à en faire la description en utilisant toutes les ressources de la minéralogie.

La **pharmacolite** et la **haidingérite**, les seules espèces minérales parfaitement caractérisées, n'ont pas donné lieu à modifications importantes des propriétés publiées.

Par contre, la **vladimirite** était considérée comme un orthoarséniate tricalcique hydraté. Nous avons montré que ce minéral est en réalité un biarséniate pentacalcique hexahydraté, de formule $H_2Ca_5(AsO_4)_4 \cdot 5H_2O$. Nous avons vérifié les valeurs des paramètres monocliniques en indiquant le diagramme de poudre obtenu avec un fragment de l'échantillon original. La vladimirite était seulement connue dans le gisement de Kovouaksi, mais nous l'avons déterminée dans celui d'Irhem (Maroc), qui devient ainsi le second gisement de cette espèce.

Nous avons fourni la première analyse de **guérinite** naturelle et confirmé ainsi sa composition chimique. Contrairement aux données publiées nous avons obtenu un bon diagramme de poudre de ce minéral ainsi que le paramètre suivant l'allongement des cristaux.

Nous signalons trois nouveaux gisements : Jachymov, Wittichen et Sainte-Marie-aux-Mines.

Pour la **picroparmacolite** nous avons montré que les mesures optiques mentionnées dans la littérature, avaient été effectuées sur de la barytine. Les nouvelles données apportées (rayons X, composition chimique, valeurs et orientation optiques) permettent de caractériser cette espèce sans ambiguïté.

Nous avons établi l'identité de la **bélovite** et de la « **talmessite** » ; il s'agit d'un seul et même minéral de formule $Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Un nou

veau gisement, celui d'Irhem (Maroc) est signalé.

N'ayant jamais rencontré d'espèce minérale pouvant être caractérisée comme de la **wapplérite**, nous nous sommes attachés à faire une étude bibliographique détaillée et critique. Nous montrons ainsi que les conclusions actuelles de la littérature sont souvent abusives. Nous avons pu ainsi fournir trois hypothèses vraisemblables quant à la nature de la « wapplérite ».

Après avoir précisé les caractères des espèces existantes, nous avons décrit trois nouveaux minéraux. Ces arséniates étaient déjà connus comme composés artificiels.

Ainsi la **weilite** $Ca_2H_2(AsO_4)_2$ est venue compléter la série des orthoarséniates bicalciques naturels. Les trois formes d'hydratation sont donc représentées sous les noms de pharmacolite, haidingérite et weilite.

Il n'existait pas d'orthoarséniate tricalcique dans la nature, mais la découverte de la **rauenthalite** $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ montre la possibilité de formation de ces sels dans les conditions naturelles.

Les biarséniates pentacalciques n'étaient représentés que par la guérinite ; nous avons montré l'existence du pentahydrate, la **sainfeldite** $Ca_5H_2(AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$.

Ces trois espèces ont été décrites en restant aussi près que possible des règles adoptées par la « Commission Internationale des Nouveaux Noms et des Noms de Minéraux ».

L'observation des associations naturelles, les essais de transformation et les domaines de stabilité nous ont conduits à un schéma des conditions probables de succession de ces minéraux dans leur milieu naturel.

Nous devons remarquer enfin (vladimirite et bélovite étant mises à part) que **tous** les minéraux étudiés : pharmacolite, haidingérite, weilite, rauenthalite, sainfeldite, guérinite et picroparmacolite sont représentés dans le gîte de Sainte-Marie-aux-Mines. Celui-ci peut donc être considéré comme un gisement type des arséniates calciques et calcomagnésiens.

BIBLIOGRAPHIE

- BARIAND, P. et HERPIN, P. (1960). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 118.
- BARIAND, P. (1963). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 17.
- BONNICI, J. P. et PIERROT, R. (1964). — *Notes mém. Serv. géol. Maroc, Rabat, sous presse.*
- BORODIN, L. S. et KAZAKOVA, M. E. (1954). — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 96, 613.
- Dana's System of Mineralogy* (1951), 2.
- EFIMOV, A. S., KRAVCHENKO, S. M. et VASILEVA, Z. V. (1962). — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 142, 439.
- ELLER, J. P. VON et WEIL, R. (1962). — *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 15, fasc. 2, 69.
- FISCHER, E. (1960). — *Chem. d. Erde, Dtsch.*, 20, fasc. 3, 162.
- FLEISCHER, M. (1957). — *Amer. Mineral.*, 42, 580.
- FRENZEL, A. (1873). — *Jb. Mineralog., Dtsch.*, 786.
- FRENZEL, A. (1874). — *Mitt. Mitt.*, 279.
- FRIEDRICH, O. M. et ROBITSH, J. (1939). — *Zbl. Miner. Geol. Palaönt., Abt. A*, 142.
- FRONDEL, C. (1955). — *Amer. Mineral.*, 40, 828.
- GENTH (1890). — *Amer. J. Sci.*, n° 49, 40.
- GUÉRIN, H. (1941). — *Ann. Chim. Fr.*, 16, 101.
- GUILLEMIN, C. (1953). — *Publication B. R. G. M., Paris*, n° 13.
- GUILLEMIN, C. et PERMINGEAT, F. (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 208 et 215.
- GUILLEMIN, C. et PERMINGEAT, F. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 593.
- HEY, M. H. (1955). — *Chemical Index of Minerals*.
- HINTZE, C. (1958). — *Supplément*, 637.
- HINTZE, C. (1959). — *Supplément*, 665.
- HERPIN, P. et PIERROT, R. (1963). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 368.
- JOURAVSKY, G. (1952). — *Notes Mém. Serv. géol. Maroc, Rabat*, n° 87, ch. 4.
- LARSEN (1921). — *U. S. Geol. Survey Bull.*, 679.
- MAC LENNAN, G. et BEEVERS, C. A. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 579.
- MOKIEWSKY, W. A. (1953). — *Zap. vsesojuzn. mineral. obshchest., S. S. S. R.*, 82, 317.
- NEFEDOV, E. I. (1953). — *Zap. vsesojuzn. Mineral., obshchest., S. S. S. R.*, 82, n° 4, 311.
- NEFEDOV, E. I. (1955). — *Geologie, Dtsch.*, 4, 528.
- NEFEDOV, E. I. (1961). — *Mater Vsegei, n. Serv.* n° 45 (mineral Sborn n° 2), 113.
- PERMINGEAT, F. (1956). — *Notes Mém. Serv. géol. Maroc, Rabat*, 14, 141.
- PIERROT, R. (1961). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 84, 391.
- RAY, B. C. (1937). — Thèse Wursburg.
- ROSE, A. J. (1948). — Thèse Paris, série A 2216, n° 3087.
- SAINFELD, P. (1959). — *Rapport B. R. G. M., Paris*, n° A 1465.
- SAINFELD, P. et WEIL, R. (1960). — *Feuilles « Vosges », Carte des gîtes minéraux de la France.*
- STROMEYER (1819). — *Ann. Phys., Dtsch.*, 61, 177.
- STRUNZ, H. (1957). — *Mineralogische Tabellen.*
- SCHRAUF, A. (1875). — *Jb. Mineralog., Dtsch.*, 290.
- SCHRAUF, A. (1880). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 4, 281.
- SCHULTEN, A. DE (1903). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 26, 99.
- WEIL, R. (1937). — *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, n° 6.
- WEIL, R. et JAROVY, M. (1950). — *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, n° 6.
- YAKHONTOVA, L. K. et SIDORENKO, G. A. (1956). — *Zap. vsesojuzn. mineral. obshchest., S. S. S. R.*, 85, n° 3, 297.