

La brassite, $MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$, une nouvelle espèce minérale

par FRANÇOIS FONTAN, MARCEL ORLIAC, FRANÇOIS PERMINGEAT,

Laboratoire de minéralogie et cristallographie, associé au C. N. R. S., Université Paul Sabatier, Toulouse.

ROLAND PIERROT,

Service géologique national, B. R. G. M., Orléans.

et RÉJANE STAHL,

Laboratoire du professeur H. Guérin, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay.

Résumé. — L'étude de cristaux artificiels permet de décrire complètement une nouvelle espèce minérale, repérée dès 1958, en croûtes et enduits pulvérulents, blancs, cryptocristallins, sur des échantillons provenant de divers gisements : Jachymov (Bohême) (gisement type), Bieber (Saxe), Neurode (Silésie) et Wittichen (Bade). Le nom de brassite est proposé en hommage à Réjane Brasse. La brassite est orthorhombique *Pbca* $a = 7,472$, $b = 10,891$, $c = 16,585$ Å, $Z = 8$, $d_{mes.} = 2,28$, $d_x = 2,326$. Principales raies du diagramme de poudre : 4,97(10) 4,14(6) 3,88(5) 3,45(5) 3,20(8) 3,07(7) 2,32(5). Les cristaux artificiels se présentent en tablettes incolores, aplaties sur (001) qui est un excellent clivage, rectangulaires et biseautées par des facettes (011) (021) et (102). Ils sont biaxes positifs avec $2V$ très grand : $n_y = 1,562$ sur c , $n_m = 1,546$ sur a , $n_p = 1,531$ sur b . L'analyse chimique de la brassite de Jachymov correspond bien à la composition $MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$ du produit artificiel. Les analyses thermiques montrent que la déshydratation commence à $85^\circ C$ et conduit à la formation d'un hémihydrate vers $135^\circ C$, puis du pyroarséniate dès $250^\circ C$ avec cristallisation exothermique vers $570^\circ C$. La roesslerite se déshydrate spontanément en brassite, qui reste stable, dans les conditions ordinaires des laboratoires. Ce mode de formation se produit certainement dans la nature, par contre la cristallisation directe de brassite paraît devoir être exceptionnelle à cause peut-être de l'abondance des carbonates élevant le pH des solutions dans les gisements riches en arsenic. L'échantillon type de la brassite sera déposé à la collection de minéralogie de l'École nationale supérieure des mines de Paris.

Brassite, $MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$, a new mineral.

Abstract. — The study of artificial crystals allows a complete description of a new mineral species, observed as early as 1958, under the shape of crusts and white, cryptocrystalline and pulverulent coatings, on specimens from various origins : Jachymov (Bohemia) (type-deposit), Bieber (Saxony), Neurode (Silesia) and Wittichen (Baden). The name of brassite is in honour of Réjane Brasse. Brassite is orthorhombic *Pbca* $a = 7.472$, $b = 10.891$, $c = 16.585$ Å, $Z = 8$, $d_{mes.} = 2.28$, $d_x = 2.326$. Main powder diagram lines : 4.97(10) 4.14(6) 3.88(5) 3.45(5) 3.20(8) 3.07(7) 2.32(5). Artificial crystals are colourless, tabular on (001), which is an excellent cleavage, rectangular and bevel edged by : (011) (021) and (102). Biaxial (+), $2V$ very large, $n_y = 1.562$ on c , $n_m = 1.546$ on a , $n_p = 1.531$ on b . The chemical analysis of the Jachymov brassite corresponds well to the $MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$ composition of the artificial product. Thermic analysis show that deshydration begins at $85^\circ C$ and leads to the formation of a hemihydrate at around $135^\circ C$, then to the pyroarsenate at a temperature as high as $250^\circ C$ with exothermic crystallization at around $570^\circ C$. The roesslerite deshydrates itself spontaneously into brassite, which remains stable in normal laboratory conditions. This type of formation certainly occurs in nature, but on the other hand, the direct crystallization of brassite seems to be exceptional, perhaps because of the abundance of carbonates increasing the pH of solutions in deposits rich in arsenic. Type material will be preserved at the Ecole nationale supérieure des mines de Paris.

HISTORIQUE ET ÉTYMOLOGIE (1).

Le minéral a été observé pour la première fois en 1958 par l'un de nous (F. P.), puis a été retrouvé lors d'une étude (R. P.) sur les arsénates calco-magnésiens de diverses collections (tabl. I).

IDENTITÉ DU MINÉRAL
ET DU PRODUIT DE SYNTHÈSE.

Étant donné le faciès cryptocristallin de la brassite et l'impossibilité de l'isoler complètement des arsénates auxquels elle est mélangée sur les

TABLEAU I.

Gisements et échantillons de brassite.

RÉFÉRENCE MUSÉE	PROVENANCE ET DÉNOMINATION ORIGINALE	DÉTERMINATION
GISEMENT TYPE : Jachymov (Bohême)		
ENSMP n° 1963	Pharmacolite et « arsene » et « realgare » Jachymov, Svornost-stollen etage, Geschie- bergang	Brassite : échantillon type avec pharmacolite, sur arsenic natif et dolomie avec traces de réalgar
Freiberg n° 10957	Pikropharmakolith Joachimsthal, Böhmen (1853)	Brassite et pharmacolite
Freiberg n° 20865	Wapplerit mit pharmakolith Joachimsthal, Erzgebirge, Böhmen (1874)	Brassite poudreuse blanche
AMNH échantillon E. S. Larsen	Wapplerite, Joachimsthal	Brassite
Brno n° 2400	Wapplerite, Jachimov	Brassite et picropharmacolite
ENSMP n° 20	Pharmakolith mit Haidingerit St Joachimsthal, Böhmen	Brassite pulvérulente avec : weilite, haidingerite, pharmacolite et rauenthalite
ENSMP n° 14	Haidingerit, Joachimsthal, Böhmen	Brassite en amas globuleux recou- vrant de la haidingerite
AUTRES GISEMENTS		
ENSMP n° 4069	Pharmakolith, Bieber	Brassite (encroûtement blanc nacré) avec picropharmacolite
ENSMP n° 3862	Pharmakolith, Rubengrube, Neurode, Silé- sie	Brassite (croûte blanche pulvéru- lente)
BM (spectre n° 6450, échantillon non communiqué)	Haidingerite (picropharmacolite) Wittichen, Wolfach, Baden	Brassite
AMNH n° 15556	Roesslerite (provenance non précisée)	Brassite aciculaire sur weilite

Collections : ENSMP = École nationale supérieure des mines, Paris ; AMNH = American Museum of Natural History, New York ; BM = British Museum, Londres.

Le nom de **brassite** est proposé, pour désigner la nouvelle espèce minérale, en hommage à Réjane Brasse qui en a réalisé la synthèse (1970).

(1) La brassite a été approuvée comme nouvelle espèce minérale par la Commission des nouveaux minéraux et des noms de minéraux de l'Association internationale de minéralogie, avec 20 voix pour et 0 contre (vote du 10 octobre 1973) et par le Comité de nomenclature de la Société française de minéralogie et de cristallographie.

échantillons dont nous disposons, la plupart des caractères de l'espèce ont été établis sur le composé synthétique $MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$ (Brasse *et al.*, 1970). L'identité de ce composé et de la brassite est établie sans aucune ambiguïté par la comparaison de leurs diagrammes de poudre d'une part (tabl. II) et de leurs compositions chimiques d'autre part (tabl. IV).

TABLEAU II.

Diagrammes de poudre de la brassite.

BRASSITE (Jachymov)		$MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$ synthétique			
$d_{obs.}$	l	$d_{obs.}$	l	$d_{calc.}$	h k l
8,26	1	8,26	1	8,293	0 0 2
6,41*	2	—	—	—	—
5,46	3	5,46	4	{ 5,551	1 0 2
4,97	10	4,93	10	{ 5,460	0 2 0
4,54	4	4,52	4	{ 4,946	1 1 2
4,14	6	4,12	6	{ 4,552	0 2 2
3,88	5	3,88	5	{ 4,146	0 0 4
3,75	3	3,73	3	{ 3,887	1 1 2
3,45	5	3,43	5	{ 3,880	0 2 3
3,29	2	3,28	2	{ 3,736	2 0 0
3,20	8	3,20	7	{ 3,440	1 1 4
3,07	7	{ 3,05	8 l	{ 3,299	0 2 4
3,02	2			{ 3,204	1 3 1
				{ 3,081	2 2 0
				{ 3,038	1 3 2
2,900	1	2,909	1/2	{ 3,029	2 2 1
2,760	4	2,769	4	{ 2,921	1 1 5
2,672	2 l	2,672	2 l	{ 2,888	2 2 2
2,575	2	2,575	2	{ 2,775	2 0 4
2,512	2	2,512	2	{ 2,687	0 4 1
2,466	4	2,466	4	{ 2,587	0 4 2
2,324	5	2,318	5	{ 2,572	2 3 1
2,184	1	2,184	1/2	{ 2,522	1 1 6
2,074	2	2,069	2	{ 2,473	2 2 4
2,042	1	2,042	1	{ 2,465	0 2 6
1,995	3	1,995	3	{ 2,330	3 1 2
1,959	2	1,959	1	{ 2,327	1 3 5
1,868	3	1,864	3	{ 2,185	3 2 2
1,825	2	1,822	2	{ 2,075	1 5 1
1,785	1/2	1,789	1	{ 2,044	2 4 3
1,763	1	1,763	1	{ 1,998	1 0 8
1,744	2	1,747	2	{ 1,994	3 3 2
1,720	2	1,717	2	{ 1,965	1 1 8
1,682	1/2	1,679	1/2	{ 1,868	4 0 0
1,629	3	1,627	3		
1,606	1/2	—	—		
1,578	1 l	1,576	1/2		
1,545	1/2	—	—		
1,513	1	1,515	1		
1,486	1	1,484	1		
1,457	2	1,455	2		

Les diagrammes de poudre de la brassite de Jachymov et du produit synthétique ont été obtenus, dans les mêmes conditions, par la méthode Debye-Scherrer, en chambre de 360 mm avec un rayonnement $CuK\alpha$ filtré. $l =$ large. La raie marquée d'un astérisque est attribuable à la roesslerite. Les d ont été calculées avec les paramètres $a = 7,472$, $b = 10,891$, $c = 16,585$ Å (Brasse et Rémy, 1970); ces auteurs donnent un indice complet du diagramme de poudre de la brassite artificielle, mais nous n'avons pas jugé utile de le reproduire ici.

CARACTÈRES MACROSCOPIQUES.

La brassite se présente en petits amas, en enduits de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, en encroûtements et plus rarement en minuscules gra-

nules agglomérés. Elle est toujours pulvérulente, cryptocristalline et intimement mêlée à d'autres arsénates de magnésium et de calcium. Sa couleur est d'un blanc pur, le plus souvent mat, quelquefois légèrement brillant à reflets nacrés.

Le produit de synthèse a été obtenu sous différents aspects : agrégats cryptocristallins blancs, masses floconneuses blanches finement cristallisées et cristaux tabulaires incolores atteignant au maximum 3×5 mm (Brasse *et al.*, 1970).

ÉCHANTILLON TYPE,
GISEMENT TYPE ET AUTRES GISEMENTS.

L'échantillon type de la brassite, sur lequel a été prélevée la prise ayant servi pour le diagramme de poudre et l'analyse chimique, provient du gisement de Jachymov (Bohême) qui est, dès lors, le gisement type de la nouvelle espèce (tabl. I). De forme grossièrement rectangulaire, aplati, il mesure $6 \times 4 \times 1,5$ cm. Il sera conservé dans la collection de l'École nationale supérieure des mines de Paris. Il est constitué d'arsenic natif à patine noire et de dolomie blanc jaunâtre montrant localement quelques petites taches rouges de réalgar et recouverte d'une pellicule blanche discontinue de brassite et de pharmacolite. La pharmacolite se présente en cristaux lamellaires, translucides, incolores, groupés soit en petites touffes n'excédant pas 2 mm de longueur, soit en rosettes plaquées sur la matrice. La brassite forme tantôt des amas pulvérulents, blanc mat, de 1 mm au plus de diamètre, tantôt de minces écailles, blanc nacré, de forme soit arrondie, soit rectangulaire, avec stries longitudinales de 0,5 à 3 mm de longueur. Ces écailles sont souvent concaves, évoquant des croûtes de dessiccation et les formes rectangulaires pourraient provenir d'une pseudomorphose d'anciens cristaux. La brassite est plus abondante que la pharmacolite ; les deux minéraux se présentent côte à côte étroitement associés, et il n'est pas possible de dire si l'un est de formation plus récente que l'autre.

De la brassite a été repérée sur cinq autres échantillons provenant de Jachymov (tabl. I), souvent associée à la pharmacolite, parfois à d'autres arsénates de calcium : haidingerite, weilite, rauenhalite, ou à de la micropharmacolite.

La brassite a aussi été reconnue sur des échantillons provenant d'autres gisements : Bieber (Saxe), Neurode (Silésie) et Wittichen (Bade), toujours intimement associée à d'autres arsénates de calcium et de magnésium (tabl. I).

CARACTÈRES CRISTALLOGRAPHIQUES.

La brassite est orthorhombique, $Pbca$, $a = 7,472 \pm 0,001$, $b = 10,891 \pm 0,001$, $c = 16,585 \pm 0,005$ Å, $a : b : c = 0,6861 : 1 : 1,5228$, $Z = 8$ (Brasse *et al.*, 1970).

Les cristaux artificiels ont une forme en tablettes rectangulaires, plus ou moins allongées suivant $[010]$, aplaties sur (001) et biseautées (fig. 1). Les angles entre les facettes et la face (001) , qui est souvent striée parallèlement à $[100]$, ont pu être mesurés au goniomètre (tabl. III) ; ils permettent

TABLEAU III.

Angles des facettes de la brassite synthétique avec la face d'aplatissement (001) .

	CALCULÉS	MESURÉS
(011)	$56^{\circ} 42' 1/2$	$56^{\circ} 42' \pm 3'$
(021)	$71^{\circ} 49' 1/2$	$71^{\circ} 46' \pm 15'$
(102)	$47^{\circ} 59'$	$47^{\circ} 52' \pm 10'$

de calculer les rapports $a : b : c = 0,688 : 1 : 1,5223$ en excellente concordance avec ceux déduits des mesures radiocristallographiques. Le plan (001) est un clivage parfait et les cristaux ont tendance à s'empiler plus ou moins parallèlement suivant cette face.

Le diagramme de poudre de la brassite de Jachymov ne diffère de celui du produit synthétique (tabl. IV) que par la présence d'une raie à 6,41 Å attribuable à la roesslerite, laquelle présente une raie forte à 6,49 Å (8), tandis que la raie la plus forte 4,08 (10) vient se confondre avec la raie à 4,12 (6) de la brassite. Par contre ce diagramme est très différent de celui de tous les autres arsénates naturels connus, simples ou doubles, de calcium et de magnésium et en particulier de ceux de la roesslerite, de la pharmacolite, de la haidingerite et de la micropharmacolite (Pierrot, 1964 ; Walenta, 1972).

CARACTÈRES PHYSIQUES ET OPTIQUES.

Le composé synthétique a une densité mesurée $d_{mes.} = 2,28 \pm 0,04$ et une densité calculée $d_c = 2,326$ (Brasse *et al.*, 1970). Ses cristaux sont casants et ne montrent pas d'autre clivage net que l'excellent clivage (001) , sur lequel reposent la plupart des fragments de broyage obtenus sur frottis. Ces fragments donnent alors, en lumière convergente, une hyperbole centrée avec 2 V très grand, de signe optique positif. La figure 1 indique l'orientation optique qui donne aux cristaux une extinction droite et un allongement négatif. Les indices de réfraction, mesurés par la méthode du liseré de Becke dans les liqueurs d'indices connus, sont : $n_p = 1,531 \pm 0,002$ sur b ; $n_m = 1,546 \pm 0,002$ sur a ; $n_g = 1,562 \pm 0,02$ sur c . Ils donnent $2 V_{calc.} \approx$

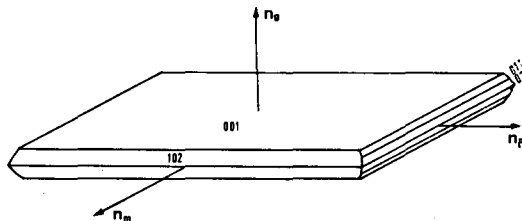


FIG. 1. — Cristal de brassite artificielle, avec orientation optique.

+ 80° et une moyenne de 1,546 qui correspond bien à l'indice de réfraction moyen calculé par la relation de Gladstone et Dale (Larsen *et al.*, 1934) : 1,548, en prenant une densité de 2,30.

CARACTÈRES CHIMIQUES.

Une analyse chimique a été effectuée sur 15,4 mg de brassite soigneusement triés à partir de l'échantillon type de Jachymov. Les résultats obtenus (tabl. IV) correspondent bien, compte tenu du peu de matière dont nous disposons, à la formule théorique $MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$. Le faible teneur en calcium peut provenir d'un léger remplacement de

TABLEAU IV.

Analyse de la brassite de Jachymov.

	1	2	3	4	5
As_2O_5	48,1	209	1	1	48,63
MgO	15,6	387	1,85	2	17,06
CaO	0,9	16	0,08	—	—
H_2O	(35,4)	(1965)	9,4	9	34,31
Total.....	(100,0)				100,00

- 1) Analyse, par M. Orliac, sur 15,4 mg de brassite de Jachymov. La teneur en eau a été calculée par différence.
- 2) Millimoles déduites de l'analyse 1.
- 3) Rapports moléculaires déduits de l'analyse 1.
- 4) et 5) Rapports moléculaires et composition théorique pour $MgHAsO_4 \cdot 4H_2O$.

Mg par Ca, mais il n'est pas exclu qu'elle soit due à des impuretés, notamment de pharmacolite. Le petit excès d'eau s'explique par la présence d'un peu de roesslerite (environ 7 %) intimement mêlée à la brassite prélevée, puisque le diagramme de poudre de cette brassite comporte au moins une raie de roesslerite (tabl. II).

ESSAIS THERMIQUES.

Les courbes d'analyse thermopondérale, obtenues en courant d'air humide, aux vitesses de chauffe de 300° C/h (fig. 2) et de 35° C/h, montrent que la brassite artificielle commence à se déshydrater vers 85° C. Des chauffes par paliers successifs en air humide n'ont pas permis de mettre en évidence un hydrate intermédiaire, bien que le petit crochet endothermique à 95° C sur la couche d'ATD (fig. 3) en eût laissé supposer l'existence. Par contre, au-dessus de 135°, température correspondant au grand crochet endothermique de déshydratation, et jusqu'à 200° C on obtient un corps dont la composition correspond à celle de l'hémihydrate $MgHAsO_4 \cdot 0,5H_2O$, mais qui se révèle amorphe

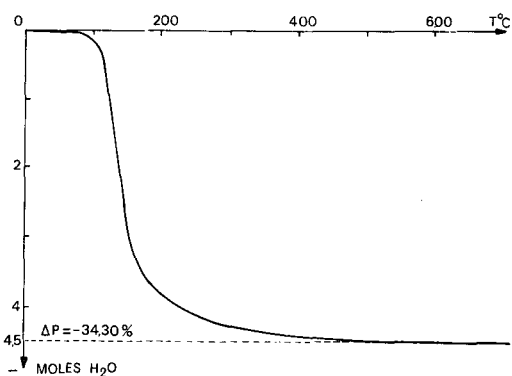


FIG. 2. — Courbe d'analyse thermopondérale de la brassite artificielle, obtenue en courant d'air humide (300 cm³/mn) avec une vitesse de chauffe de 300° C/h sur une thermobalance Adamel.

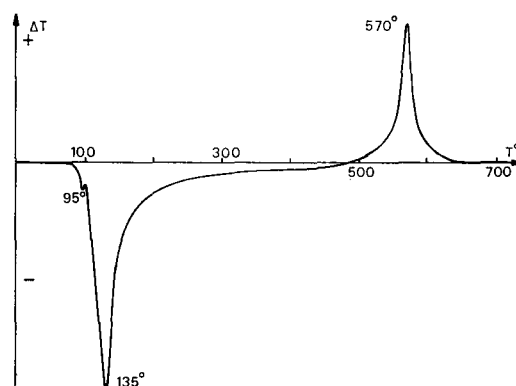


FIG. 3. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la brassite artificielle.

aux rayons X. Au-dessus de 200° C, un chauffage assez prolongé conduit lentement à la déshydratation totale en $Mg_2As_2O_7$ amorphe. Mais ce n'est qu'à 420° C qu'apparaît faiblement la raie la plus intense du pyroarséniate. La courbe d'ATD (fig. 3) situe la recristallisation à 570°; effectivement le produit obtenu par chauffage jusqu'à 630° C à la vitesse de 300° C/h a donné le diagramme de poudre du pyroarséniate, mais avec des raies encore assez larges.

En conclusion, l'orthoarséniate bimagnésien tétrahydraté, stable jusqu'à 85° C, se déshydrate en ne donnant qu'un seul sel intermédiaire, l'hémihydrate, lui-même stable jusqu'à 200° C. L'existence de cet hémihydrate a, par ailleurs, été constatée lors de l'étude de la déshydratation de tous les autres arséniate bimagnésiens hydratés (Guérin *et al.*, 1960). Bien qu'il se forme déjà à 250° C, le pyro-arséniate n'est obtenu cristallisé qu'à une température beaucoup plus élevée, vers 570° C.

SYNTHÈSE ET FORMATION NATURELLE DE LA BRASSITE.

Un échantillon de roesslerite de synthèse, aimablement communiqué par H. Guérin, 1941, laissé

pendant environ deux ans à l'air libre dans le laboratoire, s'est spontanément transformé en un produit donnant le même diagramme de poudre que la brassite, alors repérée comme minéral « T » (Brasse *et al.*, 1970). R. Brasse et F. Remy (1970) ont précisé que la roesslerite artificielle commence à se déshydrater à 22° C sous une tension de vapeur d'eau de 15,2 mm Hg, et montré que la brassite reste stable au-dessous de 70° C. Ils ont en outre obtenu directement de la brassite artificielle bien cristallisée, à partir de solutions saturées ou sursaturées, de pH compris entre 4 et 2.

Il est donc probable que la plupart, sinon la totalité, des échantillons de roesslerite conservés dans les collections de minéralogie sont actuellement plus ou moins profondément transformés en brassite par déshydratation partielle spontanée. Le faciès cryptocristallin constant du minéral, sur les échantillons que nous avons pu examiner, laisse à penser que telle a bien été son origine, même si l'étiquette originale ne signalait la présence de roesslerite que dans un seul cas (tabl. I). En effet il ne faut pas oublier que la plus grande confusion a régné, jusqu'à une date relativement récente, dans l'identification des arsénates de calcium et de magnésium (Guérin, 1941 ; Pierrot, 1964). L'échantillon type de brassite de Jachymov était certainement de la roesslerite à l'origine, puisque un peu de ce minéral subsiste encore, intimement mêlé à la brassite, comme l'atteste le diagramme de poudre

par la raie à 6,41 Å (tabl. II). Cette raie se retrouve d'ailleurs sur la plupart des échantillons examinés.

Cependant la déshydratation spontanée de la roesslerite se produit certainement dans la nature, en particulier sur les affleurements des gisements, dans les déblais de mine et même dans les galeries assez sèches.

Enfin si l'on n'a pas encore trouvé de la brassite en cristaux macroscopiques c'est peut-être parce que les carbonates abondent généralement dans les gisements riches en arsenic. En effet les cristaux artificiels ont été obtenus à partir de solutions à pH faible qui ne peuvent pas se développer en présence de carbonates.

REMERCIEMENTS.

Nous exprimons notre reconnaissance : à M. le professeur H. Guérin pour ses conseils et ses encouragements ; au D^r P. Sainfeld, conservateur de la collection de Minéralogie de l'École nationale supérieure des Mines de Paris et aux conservateurs du Musée de l'École des mines de Freiberg, de l'American Museum of Natural History et du British Museum qui nous ont aimablement communiqué des échantillons ; à M^{me} C. Baudracco et à M. le professeur R. Pulou qui nous ont aidé à définir les propriétés cristallographiques de la brassite.

Manuscrit reçu le 16 juillet 1973.

Accepté pour publication le 14 janvier 1974.

RÉFÉRENCES

- BRASSE, R. et REMY, F. (1970). — L'orthoarséniate bimagnésien tétrahydraté. *Bull. Soc. chim. France*, 7, 2449-50.
- DANA'S System of Mineralogy (1951) : vol. 2, par C. PALACHE, H. BERMAN et C. FRONDEL.
- FLEISCHER, M. (1971). — Glossary of Mineral Species. Washington, *U. S. Geol. Survey*.
- GUÉRIN, H. (1941). — *Ann. chim. Fr.*, 16, 101.
- GUÉRIN, H. et MATTRAT, P. (1960). — *Bull. Soc. chim. France*, 601.
- GUILLEMIN, C., PERMINGEAT, F. et PIERROT, R. (1949 à 1972). — Revue bibliographique des modifications apportées à la nomenclature minéralogique, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*
- HEY, M. H. (1962 et 1963). — Chemical index of Mineral et Appendix. *British Museum*.
- LARSEN, E. S. et BERMAN, H. (1934). — The microscopic determination of the nonopaque minerals. *Amer. Geol. Survey Bull.*, 848.
- PIERROT, R. (1964). — Contribution à la minéralogie des arsénates calciques et calcomagnésiens naturels. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 87, 169-211.
- STRUNZ, H. et TENNYSON, C. (1970). — Mineralogische Tabellen. Leipzig, *Akad. Verlag*.
- WALENTA, K. (1972). — Les minéraux secondaires des filons à minerai de Co, Ni, Ag, Bi, U de la région de Wittichen, Forêt Noire centrale. *Aufschluss*, 23, 279-239 (en allemand).