

La Geminite, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un nouveau minéral de la mine de Cap Garonne, Var, France

Autor(en): **Sarp, Halil / Perroud, Pierre**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **70 (1990)**

Heft 2

PDF erstellt am: **26.11.2016**

Persistenter Link: <http://doi.org/10.5169/seals-53621>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La Geminite, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un nouveau minéral de la mine de Cap Garonne, Var, France

par Halil Sarp¹ et Pierre Perroud²

Abstract

Geminite, ideally $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ occurs on a specimen found at Cap Garonne (Var), France, with tennantite, covellite, chalcantinite, lavendulan, antlerite, brochantite, all of which occur in a quartz gangue. The crystals, light green to sea green in colour, are euhedral and intergrown. They are tabular on {001}, slightly elongated parallel to [100]. The forms present are {001}, {100}, {010}, {hk0}, {h \bar{k} 0}, {h \bar{k} 0} and {h \bar{k} 0}. All of the crystals are twinned by contact on (001), polysynthetic parallel to (001). The crystals are up to 0.3×0.06 mm.

Streak very pale green, lustre vitreous, transparent. Mohs hardness 3 to 3.5. They are non-fluorescent, fracture irregular, brittle with one perfect cleavage on {001}. A chemical analysis was carried out by means of atomic absorption and H_2O by TGA: CuO 36.5; As_2O_5 52.4; H_2O 11.0, total 99.9 wt.%. The mineral is triclinic, with $a = 6.395(3)$, $b = 8.110(3)$, $c = 15.732(9)$ Å, $\alpha = 92.01(5)^\circ$, $\beta = 93.87(5)^\circ$, $\gamma = 95.02(4)^\circ$, $V = 810.3(5)$ Å³ and $Z = 4$. The density is 3.70(2) (meas.) and 3.71 g/cm³ (calc.). The strongest lines in the X-ray diffraction pattern are [d in Å, (hkl), I_{vis.}]: 7.83, (002), 100; 3.925, (004), 60; 3.260, (0 $\bar{2}$ 3), 70; 3.107, (1 $\bar{2}$ 2), 40; 3.070, (201), 70; 2.825, (20 $\bar{3}$), 40; 2.611, (2 $\bar{2}$ 0, 006), 50. Geminite is biaxial (+) with $2V_{\text{meas.}} = 75(5)^\circ$, $2V_{\text{calc.}} = 71^\circ$; $\alpha = 1.656(2)$, $\beta = 1.692(2)$, $\gamma = 1.770(5)$ at 590 nm. Optical orientation: α' : (001) $\simeq 90^\circ$, β' : $a = 17\text{--}18.5^\circ$, γ' : $b = 13^\circ$. The name is from the Latin "geminus" meaning twins, because the mineral is extremely twinned.

Keywords: Geminite, Arseniates, new mineral, France.

Introduction

L'échantillon contenant la geminite a été récolté par M. Iltis, de Rimbach, à la mine de Cap Garonne (Var). Ce minéral est associé à la tennantite, covellite, chalcantinite, lavendulane, antlerite, et brochantite, sur une gangue de quartz. La géologie et la minéralogie de cette mine ont été récemment étudiées par MARI et ROSTAN (1986).

Nous avons donné le nom de geminite en relation avec le mot latin «geminus» (jumeaux) du fait que le minéral est extrêmement maclé.

Ce nouveau minéral et son nom ont été approuvés, avant la publication, par la Commission des Nouveaux Minéraux et des Noms de Minéraux de l'Association Internationale de Minéralogie (I.M.A.). L'holotype est déposé au département de minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle de Genève (No. 435/80).

Propriétés physiques et optiques

Les cristaux de geminite sont transparents, de couleur vert clair à vert bleu avec un éclat vitreux et une poussière vert très clair. Ils ne sont pas fluorescents aux U.V. Ils ont une cassure irrégulière et une dureté de 3–3.5. Le clivage {001} est parfait. Les cristaux très abondants sont idiomorphes et enchevêtrés sur l'échantillon; ils atteignent une longueur de 0.3 mm et une épaisseur de 0.06 mm. Ils sont tabulaires sur {001}, légèrement allongés parallèlement à [100] (Fig. 1). Les formes observées sont {001}, {100}, {010}, {hk0}, {h \bar{k} 0}, {h \bar{k} 0}, {h \bar{k} 0}. Les cristaux sont tous extrêmement maclés par contact sur (001) et polysynthétiquement parallèles à (001). Le minéral est soluble dans HCl dilué. La geminite est optiquement biaxe (+) avec $2V_{\text{mes.}} = 75(5)^\circ$, $2V_{\text{calc.}} = 71^\circ$ et $\alpha = 1.656(2)$, $\beta = 1.692(2)$, $\gamma = 1.770(5)$ à

¹ Département de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle de Genève, 1, route de Malagnou, CH-1208 Genève.

² 4, rue des Batoirs, CH-1205 Genève.

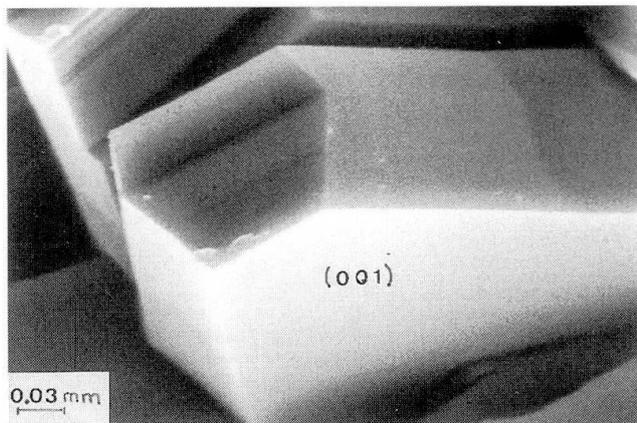
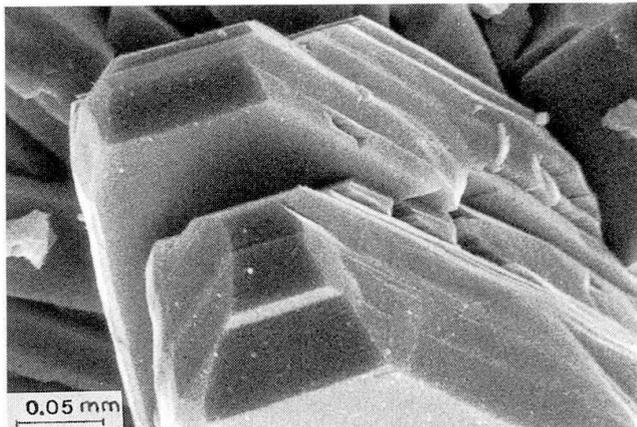


Fig. 1 En haut: un ensemble de cristaux de geminite. En bas: détail d'un cristal formé par trois individus. Photographie au microscope électronique à balayage du Muséum de Genève, par le Dr Jean Wuest.

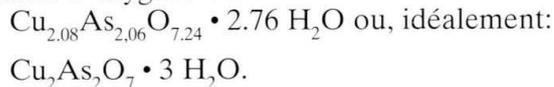
590 nm. La dispersion est faible, avec $r > v$. L'orientation optique est: α' : (001) $\simeq 90^\circ$, β' : $a = 17-18.5^\circ$, γ' : $b = 13^\circ$ (Fig. 2). Les angles phi et rho n'ont pas pu être obtenus à cause des lamelles maclées des cristaux qui sont très minces. Le pléochroïsme est très faible dans les cristaux épais: α et β incolore, γ vert très clair à gris clair. La densité mesurée avec les liqueurs denses est $3.70(2) \text{ g/cm}^3$. La densité calculée est 3.71 g/cm^3 . Le calcul de la relation de Gladstone-Dale en utilisant les constantes de MANDARINO (1981) donne une compatibilité excellente avec $1 - \frac{k_p}{k_c} = -0.035$.

Composition chimique

Comme le minéral était très abondant et pur sur deux échantillons, et qu'il n'y avait aucun problème de separation des autres phases, nous en avons récolté, sous le binoculaire, 12.1 mg dont la pureté a été, contrôlée par des diagrammes de poudre. Ainsi, 6.6 mg ont été utilisés pour l'absorption atomique et 5.5 mg pour l'eau par ATG

(Mettler TAl) (Fig. 3). Entre 200 et 250 °C, le minéral est anhydre.

Les résultats analytiques sont: CuO 36.5, As₂O₅ 52.4, H₂O 11.0, total = 99.9% poids. La formule empirique établie sur la base de 10 atomes d'oxygène est:



Données radiocristallographiques

Le diagramme de poudre de la geminite a été obtenu avec les caméras de Guinier-Hägg et de

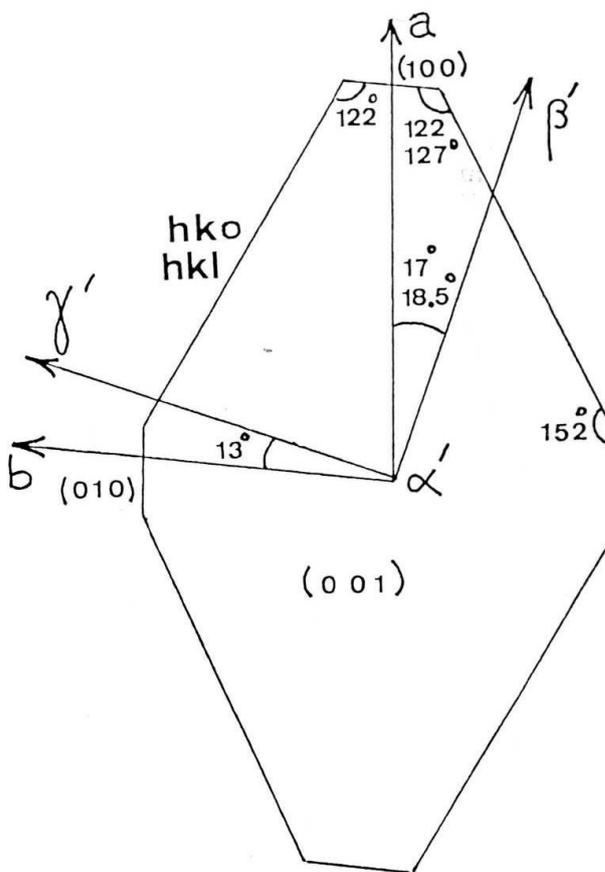


Fig. 2 L'orientation optique de la geminite et les angles entre les arêtes mesurés au microscope polarisant.

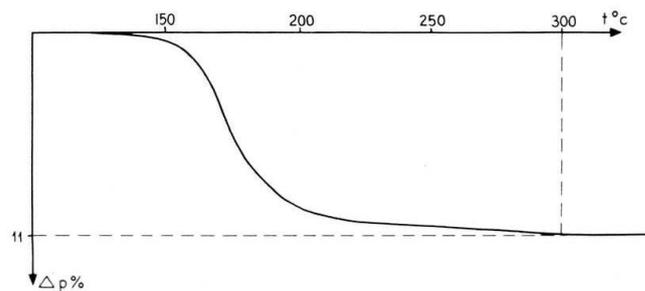


Fig. 3 Analyse thermopondérale sur 5.5 mg de geminite.

Tab. 1 Diagramme de poudre de la geminite (caméra de Guinier-Hägg, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation).

I	$d_{\text{meas.}}$	$d_{\text{calc.}}$	hkl	A.B.T. de cette étude	A.B.T. de Guillemin	
100	7.83	7.841	002	7.80	7.80	FF
5	7.31	7.300	0 $\bar{1}$ 1	7.29		
5	7.02	7.060	011	7.02		
5	5.744	{ 5.749 5.744	{ 101 01 $\bar{2}$	5.744	5.77	ff
< 5	5.501	{ 5.512 5.228	{ 012 003	5.490		
< 5	5.224	{ 5.227	1 $\bar{1}$ 0	5.223		
< 5	5.127	5.118	10 $\bar{2}$	5.120		
5	4.803	4.788	110	4.805		
< 5	4.179	4.185	10 $\bar{3}$	4.165		
30	4.022	4.036	020	4.016		
60	3.925	3.921	004	3.935	3.93	F
10	3.906	3.904	103	3.906		
30	3.850	3.871	021	3.849		
5	3.586	3.585	01 $\bar{4}$	3.586	3.55	ff
< 5	3.445	3.448	10 $\bar{4}$	3.437		
70	3.260	3.260	0 $\bar{2}$ 3	3.264	3.27	ff
15	3.176	{ 3.177 3.163	{ 200 121	3.169		
40	3.107	3.101	12 $\bar{2}$	3.107		
70	3.070	3.072	201	3.077	3.09	FF
< 5	3.005	{ 3.025 3.020	{ 21 $\bar{1}$ 20 $\bar{2}$	3.016		
15	2.963	{ 2.965 2.870	{ 01 $\bar{5}$ 210	2.963		
5	2.867	{ 2.868 2.863	{ 12 $\bar{3}$ 21 $\bar{1}$	2.867		
40	2.825	2.805	20 $\bar{3}$	2.829	2.84	mF
5	2.658	2.653	1 $\bar{1}$ 5	2.658		
50	2.611	{ 2.614 2.614	{ 2 $\bar{2}$ 0 006	2.611	2.62	mF
10	2.561	{ 2.562 2.559	{ 1 $\bar{3}$ 0 20 $\bar{4}$	2.559		
15	2.525	{ 2.528 2.524	{ 02 $\bar{5}$ 1 $\bar{3}$ 1	2.523	2.53	ff
10	2.409	{ 2.408 2.402	{ 21 $\bar{4}$ 130	2.405	2.40	f
10	2.387	2.387	204	2.387		
5	2.336	{ 2.339 2.338	{ 221 13 $\bar{2}$	2.333		
< 5	2.310	{ 2.316 2.310 2.309	{ 20 $\bar{5}$ 1 $\bar{3}$ 3 2 $\bar{2}$ 3	2.310		
< 5	2.243	{ 2.244 2.241	{ 22 $\bar{3}$ 222	2.240		

Tab. 1 Contiune

I	d _{meas.}	d _{calc.}	hkl	A.B.T. de cette étude	A.B.T. de Guillemin
5	2.136	2.136	23̄1	2.132	
5	2.095	2.136	017	2.095	
		2.094	31̄1		
		2.093	206̄		
10	2.082	2.083	117̄	2.077	
		2.082	302̄		
		2.080	301		
10	2.004	2.005	310	2.006	
		2.002	035		
		1.976	224		
< 5	1.975	1.975	140̄	1.973	
10	1.966	1.964	141̄	1.966	1.96 ff
5	1.805	1.804	314̄	1.806	
		1.800	143̄		
5	1.767	1.767	241̄	1.768	
		1.766	241̄		
5	1.725	1.726	331̄	1.725	
		1.725	235̄		
5	1.676	1.678	137̄	1.674	
		1.673	236̄		

Gandolfi (114.6 mm de diamètre, Cu K α). Les valeurs de d_{calc.} et d_{mes.} sont données dans le tableau 1. Comme tous les cristaux sont maclés, les diagrammes de diffraction de monocristaux sont difficiles à obtenir. Néanmoins nous avons pu utiliser un petit fragment de clivage qui était acceptable optiquement. Avec la méthode de rotation, nous avons obtenu les dimensions suivantes de la maille élémentaire: a = 6.4, b = 8.1, c = 15.7 Å. Le diagramme de précession hk0, de bonne qualité, a donné l'angle $\gamma = 95^\circ$ et confirmé les dimensions a et b. En revanche 0kl et h0l sont très influencés par le maillage. Sur 0kl nous avons mesuré un angle $\alpha = 92^\circ$ qui nous permettait d'obtenir b = 8.1 et c = 15.7 Å. L'angle β est difficile à mesurer d'une façon exacte sur la strate h0l; sa valeur semble comprise entre 94.5 et 96.5°. En nous fondant sur ces données, nous avons utilisé la méthode ITO pour indexer le diagramme de poudre. Cette indexation est raisonnable (Tab. 1) du fait qu'elle confirme les dimensions de la maille élémentaire obtenue par les méthodes de rotation. Ensuite ces paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre. Le minéral

est triclinique avec: a = 6.639(3), b = 8.110(3), c = 15.732(9) Å, $\alpha = 92.01(5)^\circ$, $\beta = 93.87(5)^\circ$, $\gamma = 95.02(4)^\circ$. V = 810.3(5) Å³. Le rapport a : b : c calculé à partir de la dimension de la maille élémentaire est: 0.8186 : 1 : 1.9398. Pour c < a < b, ce rapport est 0.5155 : 1 : 0.4065. Avec Z = 4 et la formule chimique, la densité calculée d_{calc.} vaut 3.71 g/cm³. Ces données sont résumées dans le tableau 2.

Discussion et conclusion

Ce nouveau minéral est la phase naturelle de l'arséniate bicuprique trihydraté (A.B.T.) qui a été synthétisé, entre autres, par GUILLEMIN (1956), à température ordinaire, en dissolvant

Tab. 2 Données cristallographiques de la geminite

a = 6.639 (3)	$\alpha = 92.01 (5)^\circ$
b = 8.110 (3)	$\beta = 93.87 (5)^\circ$
c = 15.732 (9) Å	$\gamma = 95.02 (4)^\circ$
V = 810.3 (5) Å ³	Z = 4 d _{calc.} = 3.71 g/cm ³

9.2 g de As_2O_5 anhydre dans 100 cm^3 d'eau en y ajoutant lentement 3.5 g de malachite. Nous avons synthétisé l'A.B.T. avec la même méthode afin de pouvoir étudier ses propriétés physiques et optiques, son diagramme de poudre et sa chimie. La réaction, est rapide; on obtient des cristaux de A.B.T. très abondants (Fig. 4). L'étude de l'A.B.T. que nous avons synthétisé nous permet de constater que:

1. Les propriétés physiques et optiques de l'A.B.T. sont totalement identiques à celles de la geminite. Les propriétés optiques indiquées par GUILLEMIN (1956) sont erronées: il donne $n_g = 1.690$ et $n_p = 1.685$ et trouve que le plan des axes optiques est dans le plan d'aplatissement. Or le

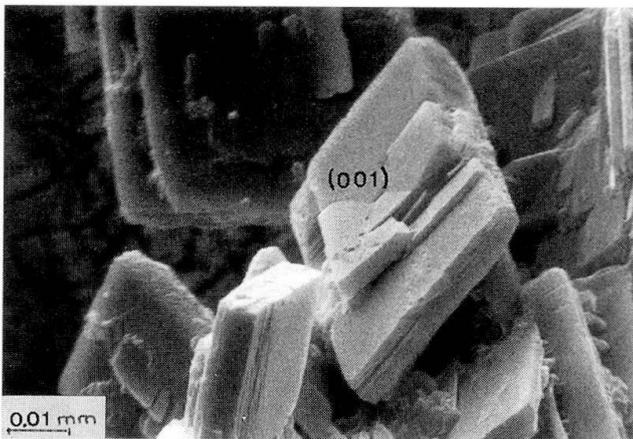


Fig. 4 Cristaux synthétiques de l'A.B.T. (arséniate biciprique trihydraté). Photographie au microscope électronique à balayage du Muséum de Genève, par le D^r Jean Wuest.

plan des axes optiques est presque perpendiculaire au plan d'aplatissement du fait que γ' et β' se trouvent dans ce plan d'aplatissement, que α' est presque perpendiculaire à celui-ci (001) et que l'A.B.T. est biaxe (+).

On peut aussi prouver à l'aide de la relation de Gladstone-Dale que la densité donnée par Guillemin est erronée: si l'on considère ses données, à savoir $n_m = 1,687$ et $d = 3,08$, on a $K_p = \frac{0,687}{3,08} = 0,223$. Or, K_c calculé à partir de l'analyse chimique est 0.184. Alors $1 - \frac{K_p}{K_c} = -0,212$, ce qui est impossible.

2. Le diagramme de poudre de l'A.B.T. que nous avons synthétisé et celui de la geminite sont totalement identiques (Tab. 1). Ces diagrammes peuvent être obtenus auprès des auteurs, pour la comparaison directe. Celui donné par Guillemin est incomplet (Tab. 1).

3. Les cristaux d'A.B.T. sont également macles, de la même façon que ceux de la geminite.

4. Les courbes de l'A.T.G. de la geminite et celle donnée par Guillemin pour l'A.B.T. sont identiques. Pour la geminite, la perte de poids commence aux environs de 120°C et se poursuit jusqu'à 300°C , ce qui correspond à une perte de 11%; cela correspond à la teneur en H_2O (Fig. 3).

5. Les courbes I.R. effectuées avec la geminite et l'A.B.T. sont identiques (Fig. 5). Nous avons également effectué des études I.R. sur des arsénites tels que érythrite, adamite, fluckite, sainfeldite, pharmacolite, contenant ou non des groupements acides HAsO_4 . La comparaison des bandes d'absorption entre 600 et 1000 cm^{-1} de la geminite et de ces arsénites nous indique,

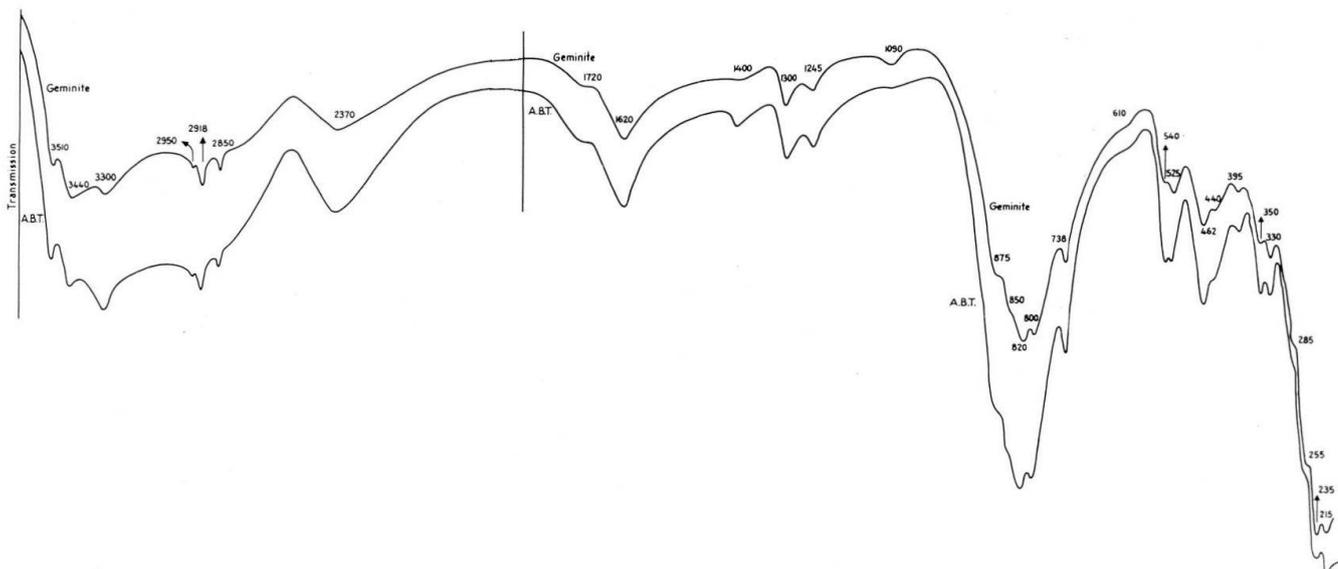


Fig. 5 Spectre d'absorption infrarouge entre 4000 et 200 cm^{-1} pour la geminite et l'A.B.T. (spectrophotomètre infrarouge Perkin-Elmer).

d'après FARMER (1974), que dans la geminite il pourrait y avoir des groupements acides HAsO_4 . Donc la formule que nous avons donnée $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ pourrait s'écrire sous forme de $\text{Cu}_2(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

De ce qui vient d'être dit, il est évident que la geminite est la phase naturelle de l'A.B.T., qu'elle se forme dans la nature par l'attaque de l'acide arsénique sur de la malachite et que ce minéral est stable.

Remerciements

Nous remercions Mme Martine Ulmann pour l'analyse chimique et M. Paul Tissot pour A.T.G.

Références

- FARMER, V.C. (1974): Infrared spectra of minerals. Mineral. Soc. of London. Min. Soc. Monogr. vol. 4, 539 p.
- GUILLEMIN, C. (1956): Contribution à la minéralogie des arsénates, phosphates et vanadates de cuivre. Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 79, 1-95.
- MANDARINO, J.A. (1981): The Gladstone-Dale relationship: Part IV. The compatibility concept and its applications. Can. Min., 19, 441-450.
- MARI, G. et ROSTAN, P. (1986): La Mine du Cap Garonne (Var). Gîtologie et Minéralogie. IMG, 87 p.

Manuscrit reçu le 15 février 1990, accepté le 22 mars 1990.