

**Zeitschrift:** Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société  
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève  
**Band:** 47 (1994)  
**Heft:** 1

**Artikel:** Baryum-zinc alumopharmacosiderite de la mine de Cap Garonne (Var, France)  
**Autor:** Sarp, Halil / Chappero, Pierre-Jacques / Favreau, Georges  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-740172>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 30.03.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## BARYUM-ZINC ALUMOPHARMACOSIDERITE DE LA MINE DE CAP GARONNE (VAR, FRANCE)

PAR

**Halil SARP\*, Pierre-Jacques CHIAPPERO\*\* & Georges FAVREAU\*\*\***

(Ms soumis le 1.10.1993, accepté après révision le 6.10.1993)

### ABSTRACT

**Baryum-zinc alumopharmacosiderite at Cap Garonne mine (Var, France).**- Baryum-zinc alumopharmacosiderite ideally:  $(\text{Ba.K})_{0.5} (\text{Zn.Cu})_{0.5} (\text{Al.Fe})_4 (\text{AsO}_4)_3 (\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  occurs on a specimen found at Cap-Garonne mine (Var, France), with weilerite, mansfieldite, zeunerite, metazeunerite, cornubite, parnauite and olivenite. The crystals, colorless, have a pseudocubic habitus and are up to 0.3 mm. Streak colorless, lustre vitreous, transparent. Mohs hardness 2.5. The mineral is non fluorescent, fracture irregular, brittle with two imperfect cleavages {100} and {001}. A chemical analysis was carried out by means of electron probe:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 26.67;  $\text{As}_2\text{O}_5$ : 41.71;  $\text{BaO}$ : 6.88;  $\text{K}_2\text{O}$ : 0.86;  $\text{ZnO}$ : 2.68;  $\text{CuO}$ : 0.76;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0.97 and  $\text{H}_2\text{O}$  by difference 19.47. The crystal system is quadratic, spatial group  $I4_2m$ , with  $a = 15.476(2)$ ,  $c = 15.675(4)$  Å,  $V = 3754(1)$  Å<sup>3</sup> and  $z = 8$ . The density is 2.8 (meas) and 2.82 g/cm<sup>3</sup> (calc). The strongest lines in the X-ray diffraction pattern are [ $d$  in Å, (hkl), I visual]: 7.834, (002), 100; 7.736, (200), 100; 3.916, (004), 40; 3.868, (400), 50; 3.165, (422), 50; 2.754, (404), 60. It is biaxial (-) with  $2V = 10-20^\circ$ ;  $\alpha = 1.560(2)$ ;  $\beta, \gamma = 1.572(2)$ .

### INTRODUCTION

On trouve dans la littérature des pharmacosidérîtes de différentes compositions. Ainsi, des phases telles que:

$(\text{K}, \text{H}_3\text{O}) [\text{Fe}_4 (\text{OH})_4 (\text{AsO}_4)_3] \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$  (Zemann, 1948),  
 $\text{Ba}(\text{OH}) [\text{Fe}_4 (\text{OH})_4 (\text{AsO}_4)_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (Walenta, 1966),  
 $\text{KAl}_4 [(\text{OH})_4 (\text{AsO}_4)_3] \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$  (Schmetzer *et al.*, 1981),  
 $\text{Ba} (\text{OH}) [\text{Al}_4 (\text{OH})_4 (\text{AsO}_4)_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (Walenta, 1966) et  
 $\text{Na}_2 (\text{OH}) [\text{Fe}_4 (\text{AsO}_4)_3 (\text{OH})_4] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Peacor et Dunn, 1985)  
 ont été décrites.

Durant l'étude des minéraux de la mine de Cap-Garonne (Var, France), nous avons rencontré une baryum-aluminium pharmacosidérîte riche en zinc qui fait l'objet de la présente note.

\* Département de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle de Genève, 1, route de Malagnou, CH-1211 Genève 6.

\*\* BRGM, avenue de Concyr, B.P. 6009, F-45060 Orléans Cedex 2.

\*\*\* Résidence Châteaouble Bât 8E3, avenue J. Monnet, F-13090 Aix-en-Provence.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES

Les cristaux sont transparents, incolores, parfois jaune clair pour les variétés légèrement ferrifères, et ont un éclat vitreux. Le minéral n'est pas fluorescent aux UV. Il présente 2 clivages {100} et {001} imparfaits et une cassure irrégulière. Sa dureté approximative est de 2,5. Les cristaux sont idiomorphes et forment des pseudocubes (fig. 1) jusqu'à 0,3 mm d'arête. Le minéral n'est pas soluble dans HCl dilué. Les cristaux, souvent zonés, se partagent en secteurs et montrent une biaxie négative avec  $2V\alpha = 10-20^\circ$ ;  $\alpha = 1,560$  (2)  $\beta \approx \gamma = 1,572$  (2) à 590 nm. La densité mesurée avec des liqueurs denses est  $2,8 \text{ g/cm}^3$ . La densité calculée est  $2,82 \text{ g/cm}^3$ . Le calcul de la relation de Gladstone-Dale en utilisant les constantes de Mandarino (1981a) donne une compatibilité 0,024 avec  $K_p = 0,203$  et  $K_c = 0,208$ .

## COMPOSITION CHIMIQUE

Le minéral a été analysé avec la microsonde automatisée Cameca. Il est très facilement endommagé par le faisceau d'électrons, ceci étant probablement dû à l'eau zéolitique qu'il contient. Cet effet indésirable est minimisé lorsqu'on déplace l'échantillon.

L'analyse qualitative n'a mis en évidence que: Al, As, Ba, K, Zn, Cu et Fe.

L'analyse quantitative par dispersion de longueur d'onde a été effectuée en utilisant comme standards  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour Al, As pur pour As, verre (de composition  $\text{SiO}_2$  68,13; BaO 11,59; ZnO 6,15;  $\text{Na}_2\text{O}$  14,06;  $\text{U}_3\text{O}_8$  0,063) pour Ba et Zn, orthoclase pour K, chalcoppyrite pour Cu et hématite pour Fe.

Les conditions d'analyses étaient: tension d'excitation 15 kV, diamètre du faisceau d'électrons  $6\mu$ , courant échantillon 12 nA.

Comme le minéral est facilement endommageable, le résultat des analyses montre une certaine fluctuation. Ainsi, les valeurs extrêmes des dix analyses sont:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  26 - 30,47;  $\text{As}_2\text{O}_5$  34,38 - 41,71; BaO 5,73 - 9,87;  $\text{K}_2\text{O}$  0,06 - 1,99; ZnO 0,73 - 4,68; CuO 0,33 - 2,03;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0 - 6,74;  $\text{H}_2\text{O}$  par différence 16,7 - 24,2 % poids.

Si l'on calcule la formule empirique du minéral pour chaque valeur extrême, en se basant sur 22 atomes d'oxygène, on obtient:

Ba	K	Zn	(Al	Fe)	As
0,35-0,60	0,01-0,1	0,1-0,60	4,05-4,77	0-0,7	2,22-2,80

Les minéraux du groupe de la pharmacosidélite comportent dans leur formule 4Al ou 4Fe et 3As (Mutter *et al.*, 1984). Une de nos 10 analyses donne un résultat proche de cette composition:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  26,67;  $\text{As}_2\text{O}_5$  41,71; BaO 6,88;  $\text{K}_2\text{O}$  0,86; ZnO 2,68; CuO 0,76;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,97;  $\text{H}_2\text{O}$  par différence 19,47 % poids.

Ceci nous donne pour Al + Fe = 4 une formule empirique:

$$(\text{Ba} \cdot \text{K})_{0,47} (\text{Zn} \cdot \text{Cu})_{0,33} (\text{Al} \cdot \text{Fe})_4 (\text{As} \cdot \text{O}_4)_{2,71} (\text{OH})_{5,38} \cdot 5,41\text{H}_2\text{O}$$

0,33 0,14      0,25 0,08      3,91 0,09

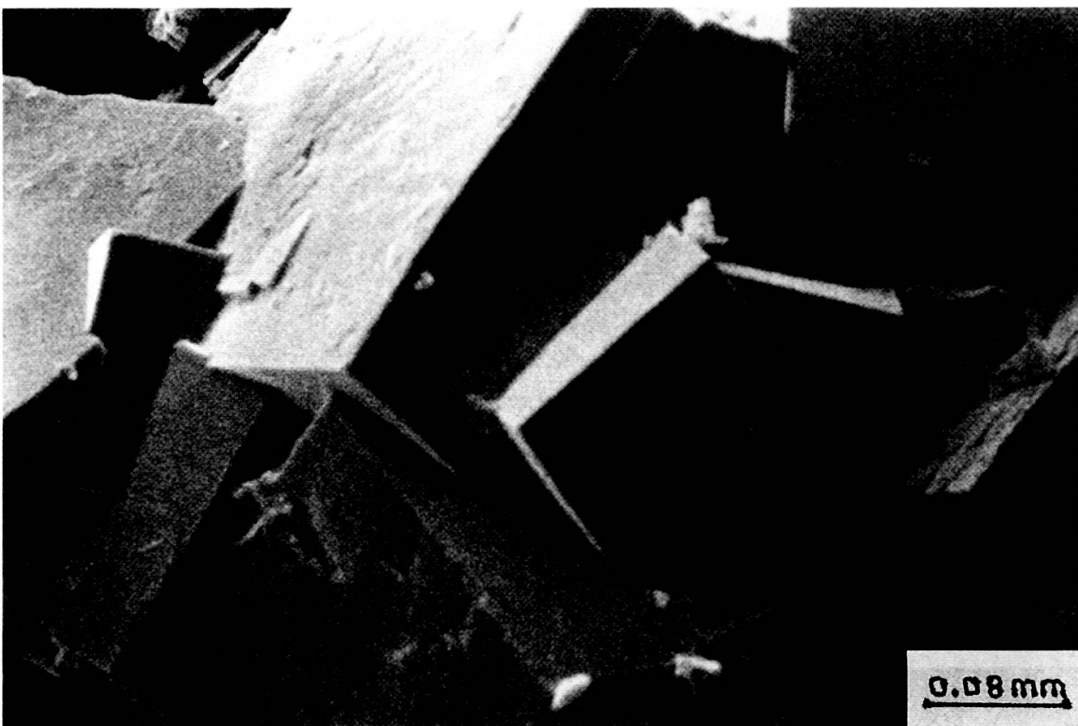
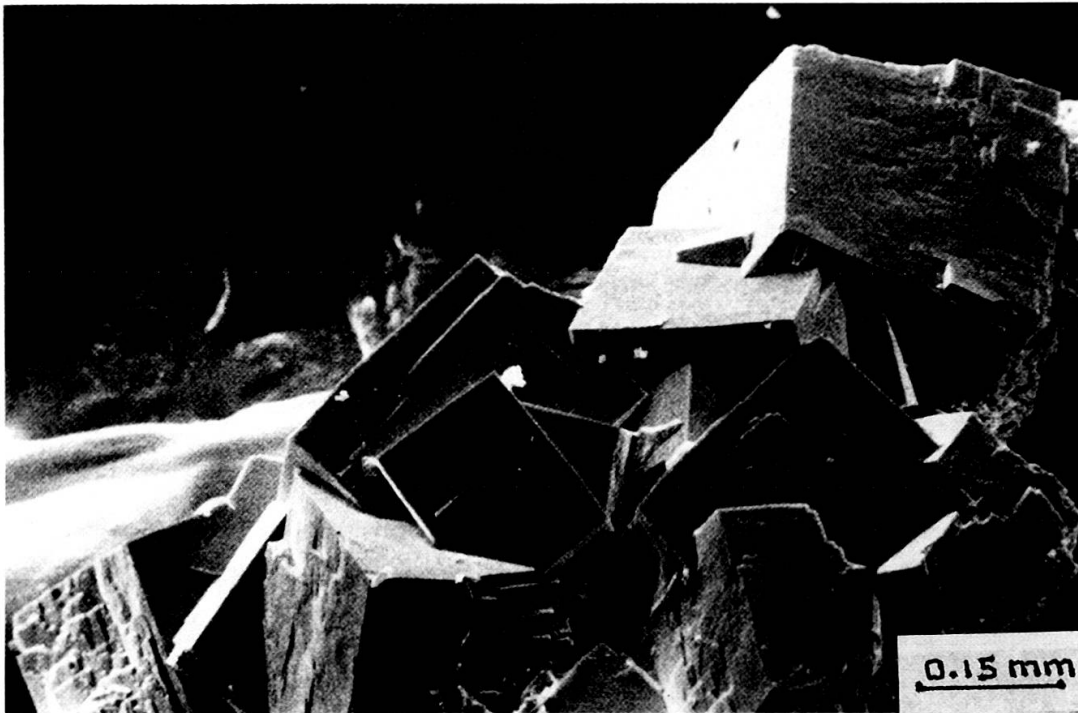
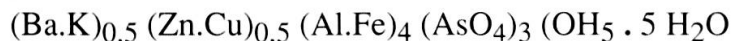


FIG. 1.

En haut: les cristaux pseudocubiques de Barium-Zinc alumopharmacosid rite.  
En bas: d tail des cristaux.

Idéalement:



La composition théorique obtenue avec Ba : K = 4; Zn : Cu = 4 requiert:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25,06; As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 43,49; BaO 7,73; K<sub>2</sub>O 0,59; ZnO 4,10; CuO 1,01; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,01; H<sub>2</sub>O 17,02 %.

### RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Le diagramme de poudre a été obtenu à l'aide des caméras Guinier - Hägg et Gandolfi (114,6 mm de diamètre). Les valeurs des  $d_{\text{calc}}$ . et  $d_{\text{obs}}$ . sont données dans le tableau 1. Un monocristal acceptable a été étudié avec la caméra de précession. Nous avons obtenu une maille quadratique avec  $a = 15,476$  (2),  $c = 15,675$  (4) Å, lesquels paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre;  $V = 3754$  (1) Å<sup>3</sup>. Les lois d'extinction obtenues:  $h00$ :  $h = 2n$ ;  $001$ :  $l = 2n$ ;  $0kl$ :  $k+l = 2n$ ;  $hk0$ :  $h+k = 2N$ ;  $hhl$ :  $l = 2n$  et  $hkl$ :  $h+k+l = 2n$  donnent I42m comme groupe d'espace. Avec  $Z = 8$  et P.M. = 797,23 (Mandarino, 1981b), la densité calculée est  $d_c = 2,82$  g/cm<sup>3</sup>.

### OCCURRENCE ET PARAGENÈSE

Le minéral étudié provient de la mine de Cap-Garonne (Var, France) (Guillemin, 1956; Mari et Rostan, 1986) où il a été rencontré par R. Pecorini et confié à l'un d'entre nous (G.F.) Il se trouve dans un conglomérat à élément de quartz d'âge triasique. Les minéraux associés sont: weilerite, mansfieldite, mansfieldite ferrifère, zeunérite, méta-zeunérite, cornubite, parnaute et olivénite. Tous ces minéraux ont été identifiés par les rayons X et par l'analyse chimique qualitative à dispersion d'énergie.

### RÉSUMÉ

La barium-zinc alumopharmacosiderite de formule idéale:  $(\text{Ba.K})_{0,5} (\text{Zn.Cu})_{0,5} (\text{Al.Fe})_4 (\text{AsO}_4)_3 (\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a été découverte sur un échantillon de la mine de Cap Garonne (Var, France). Elle y est associée à: weilerite, mansfieldite, zeunérite, méta-zeunérite, cornubite, parnaute et olivénite. Ses cristaux, incolores, ont un habitus pseudocubique et mesurent jusqu'à 0,3 mm de côté. Le minéral est transparent, son éclat vitreux et son trait incolore. Sa dureté Mohs est de 2,5 et il n'est pas fluorescent. Fragile, il possède une cassure irrégulière et deux clivages imparfaits selon  $\{100\}$  et  $\{001\}$ . Son analyse chimique obtenue à la microsonde électronique donne la composition moyenne suivante: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 26,67; As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 41,71; BaO: 6,88; K<sub>2</sub>O: 0,86; ZnO: 2,68; CuO: 0,76; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,97; H<sub>2</sub>O par différence: 19,47. Quadratique avec pour groupe d'espace I42m, ses paramètres de maille sont:  $a = 15,476$ (2);  $c = 15,675$ (4) Å,  $V = 3754$ (1) Å<sup>3</sup> et  $Z = 8$ .  $d$  de mesuré = 2,8 et  $d$  calculé = 2,82 g/cm<sup>3</sup>. Les raies les plus intenses du diagramme de poudre sont [ $d$ (Å), (hkl), I visuel]: 7,834, (002), 100; 7,736, (200), 100; 3,916, (004), 40; 3,868, (400), 50; 3,165, (422), 50; 2,754, (404), 60. Optiquement biaxial (-) avec  $2V = 10-20^\circ$ , ses indices de réfraction sont:  $\alpha = 1,560$ (2);  $\beta, \gamma = 1,572$ (2).

TABLEAU 1

Diagramme de poudre de Barium-Zinc  
alumopharmacosid rite (Guinier-Hagg CuK $\alpha$ 1)

hkl	d <sub>c</sub>	d <sub>obs</sub>	I <sub>vis</sub>
101	11,013	10,9	10
110	10,943		
002	7,838	7,824	100
200	7,738	7,736	100
211	6,331	6,329	<5
202	5,507	5,510	5
220	5,472	5,481	15
222	4,486	4,475	5
004	3,919	3,916	40
400	3,869	3,868	50
204	3,496	3,485	5
402	3,469	3,446	10
420	3,461		
323	3,317		
332	3,307	3,308	<5
422	3,166	3,165	50
105	3,073	3,084	10
512	2,830	2,822	<5
521	2,827		
404	2,753	2,754	60
440	2,736	2,736	30
600	2,579	2,577	20
206	2,475	2,482	30
602	2,450	2,449	30
620	2,447		
622	2,336	2,339	15
444	2,243	2,246	15
525	2,118	2,116	10
633	2,110		
721	2,107	2,095	10
426	2,085		
660	1,824	1,822	5
318	1,819		
804	1,735	1,730	5
840	1,731		
109	1,730		

## BIBLIOGRAPHIE

- GUILLEMEN C. (1956). Contribution  la min ralogie des ars niates, phosphates et vanadates de cuivre. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 79, p. 1-95.
- MIANDARINO J.A. (1981a). The Gladstone-Dale relationship: part IV. The compatibility concept and its application. *Canad. Miner.*, 19, p. 441-450.
- MIANDARINO J.A. (1981b). Comments on the calculation of the density of Minerals. *Canad. Miner.*, 19, p. 531-534.

- MARI G. et ROSTAN P. (1986). La mine du Cap-Garonne (Var). Gîtologie et minéralogie. IMG, 87 p.
- MUTTER G., EYSEL W., GREIS O. and SCHMETZER K. (1984). Crystal chemistry of natural and ion-exchanged pharmacosiderites. *Neues Jb. Mineral. Mh.* 4, p. 183-192.
- PEACOR D.R. and DUNN P.J. (1985). Sodium-pharmacosiderite. A new analog of pharmacosiderite from Australia and new occurrences of Barium-pharmacosiderite. *The Miner. Record*, 16, p. 121-124.
- SCHMETZER K., HORN W. et BANK H. (1981). Alumopharmakosiderit,  $KAl_4 [(OH)_4 | (AsO_4)_3] \cdot 6.5 H_2O$ , ein neues Mineral. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1981, p. 97-102.
- WALENTA K. (1966). Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Scharzwaldes. *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, 11, pp. 121-164.
- ZEMANN J. (1948). Formel und Strukturtyp des pharmakosiderits. *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, 3. Folge, 1, p. 1-13.