

La ferrarisite $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, une nouvelle espèce minérale dimorphe de la guérinite

par HUBERT BARI (*) ⁽¹⁾, FRANÇOIS PERMINGEAT (**), ROLAND PIERROT (*) et KURT WALENTA (***)

(*) Service Géologique National, B.R.G.M., B.P. 6009, 45060 Orléans Cedex, France.

(**) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université Paul-Sabatier,
associé au C.N.R.S., 39, allées Jules-Guesde, 31000 Toulouse, France.

(***) Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität,
Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80, R.F.A.

Résumé. — Triclinique $\text{P}\bar{1}$, $a = 8,294(4)$, $b = 6,722(3)$, $c = 11,198(5)$ Å, $\alpha = 106,16(4)$, $\beta = 92,94(4)$, $\gamma = 99,20(4)^\circ$, $Z = 1$, d'après l'étude de la structure (Catti *et al.*, 1980).

Principales raies du diagramme de poudre, dont 34 sont indicées : 10,8 (10) (001); 6,4 (3) (010) (0 $\bar{1}$ 1); 5,36 (3) (1 $\bar{1}$ 1); 4,07 (4) (200); 3,57 (4) (0 $\bar{1}$ 3) (003); 3,17 (8) (210) ($\bar{1}$ 20); 2,83 (9) ($\bar{1}$ 21) (12 $\bar{2}$) (203); 2,61 (3) (3 $\bar{1}$ 1) (1 $\bar{1}$ 4). Incolore, transparent, mais devient blanc par déshydratation spontanée. En croûtes de plaquettes (110) plus ou moins allongées suivant $[\bar{1}10]$, sans cristaux nets. $d_{\text{mes.}} = 2,63 \pm 0,05$, $d_{\text{calc.}} = 2,57$. Clivage (001) parfait, qui s'ouvre par déshydratation. $n_g = 1,585$ perpendiculaire à (110); $n_p = 1,562$ presque perpendiculaire à (001); $n_m = 1,572$ à 8° de $[\bar{1}10]$; $2V_{\text{calc.}} = +83^\circ$. Ne contient que Ca, As, O et H avec Mg accessoire. L'analyse : As_2O_5 49,3; CaO 30,6; MgO 0,52; H_2O 20,7 et 18,1; total 101,1 et 98,5 conduit à la formule théorique : $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Dimorphe de la guérinite, mais s'en distingue facilement par les diagrammes de poudre et les propriétés physiques et optiques. Obtenue synthétiquement par Guérin, en minuscules tablettes (001). Les courbes d'ATD et ATP sont données; la déshydratation complexe aboutit à $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$ vers 650° .

Gisement type : le filon Gabe-Gottes à Sainte Marie-aux-Mines (Vosges); trouvée aussi à Wittichen (Forêt-Noire) (l'histoire est précisée). Associée à : micropharmacolite, raenthalite, sainfeldite. Échantillons types déposés à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris. Il existe plus de 15 échantillons riches en ferrarisite, mais celle-ci est souvent partiellement déshydratée. Nom en hommage au Professeur G. Ferraris. Approuvé par la Commission de l'IMA.

Mots clés : Ferrarisite, nouveau minéral, arsénate de calcium, guérinite.

Ferrarisite $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a new mineral, dimorphous with guerinite.

Abstract. — Triclinic $\text{P}\bar{1}$ $a = 8,294(4)$, $b = 6,722(3)$, $c = 11,198(5)$ Å, $\alpha = 106,16(4)$, $\beta = 92,94(4)$, $\gamma = 99,20(4)^\circ$, $Z = 1$, defined by the structure study (Catti *et al.*, 1980). The strongest lines in the X-Ray powder pattern are : 10,8 (10) (001); 6,4 (3) (010) (0 $\bar{1}$ 1); 5,36 (3) (1 $\bar{1}$ 1); 4,07 (4) (200); 3,57 (4) (0 $\bar{1}$ 3) (003); 3,17 (8) (210) ($\bar{1}$ 20); 2,83 (9) ($\bar{1}$ 21) (12 $\bar{2}$) (203); 2,61 (3) (3 $\bar{1}$ 1) (1 $\bar{1}$ 4).

Colourless, transparent, but becomes white by dehydration. In crusts of thin plates (110), more or less elongated $[\bar{1}10]$. $d_{\text{mes.}} = 2,63 \pm 0,05$, $d_{\text{calc.}} = 2,57$.

Cleavage (001) perfect, opened by dehydration; $n_g = 1,585$, perpendicular to (110); n_p nearly perpendicular to (001) $n_m = 1,572$ at 8° of $[\bar{1}10]$. $2V_{\text{calc.}} = +83^\circ$. Contains only Ca, As, O and H and trace of Mg. The chemical analysis is : As_2O_5 49,3; CaO 30,6; MgO 0,52; H_2O 20,7 and 18,1. Total 101,1 and 98,5 and leads to theoretical formula $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Dimorphous with guérinite but easily distinguished by his X-ray powder pattern and optical and physical properties. Synthesized by H. Guérin in very small plates (001). Thermal curves are given. $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$ is obtained at 650° . Occurs in Sainte Marie-aux-Mines, Gabe-Gottes vein (Vosges Mountains). Also found at Wittichen (Black Forest) (historical account is given). Associated with micropharmacolite, raenthalite, sainfeldite. Type specimens in Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris. More than 15 specimens were found, but generally a little dehydrated.

Name in honour of Professor G. Ferraris, approved by the commission of IMA.

Key words : Ferrarisite, new mineral, calcium arsenate, guerinite.

Historique et éthymologie.

Le nouveau minéral fut reconnu pour la première fois en 1963 par l'un de nous (R.P.) sur un échantillon de la mine Gabe-Gottes à Sainte Marie-aux-Mines (Vosges), au cours de son étude sur les arsénates calciques et calco-magnésiens. Mais à cause du peu de produit

disponible, il ne lui fut pas possible de faire une description suffisante pour proposer une nouvelle espèce.

En 1972, un autre d'entre nous retrouva ce même minéral sur des échantillons de la mine Anton (Wittichen, Forêt-Noire), recueillis par Roettges, et en publia, sans proposer de nouveau nom : le diagramme de poudre, des propriétés optiques et la composition chimique qualitative (Walenta, 1972). Mais la déshydratation des échantillons ne lui permit pas de terminer la description.

(1) Adresse actuelle : Université Louis-Pasteur, Laboratoire de Cristallographie, Minéralogie et Pétrographie, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

Heureusement, en août 1978 et juillet 1979, au cours d'explorations dans les anciennes mines de Sainte Marie-aux-Mines, furent récoltés des échantillons assez riches pour fournir une quantité de minéral suffisante pour définir une nouvelle espèce minérale.

Par ailleurs, Ferraris et son équipe, ayant entrepris en 1973 l'étude de la structure de la guérinite (Catti et Ferraris, 1974), furent amenés à suspecter l'existence d'un composé dimorphe. Des discussions avec Guérin et Pierrot amenèrent alors à préciser puis confirmer cette hypothèse. En effet Guérin, reprenant en 1977 les essais de synthèse du composé $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{CaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qu'il avait autrefois mis au point (Guérin, 1941), obtint, par hydrolyse, un arséniate de même composition que la guérinite, mais donnant un diagramme de poudre très différent.

Enfin le fait que le nouveau minéral et le composé dimorphe de la guérinite aient, d'une part les mêmes constituants essentiels (As, Ca, H_2O) et d'autre part des diagrammes de poudre identiques, montre sans ambiguïté qu'ils appartiennent à la même espèce minérale.

Le nom de FERRARISITE est proposé pour cette nouvelle espèce minérale en hommage au professeur Giovanni Ferraris de l'Istituto di Mineralogia, Cristallografia e Geochimica de l'Université de Turin (Italie), qui a étudié la structure et la cristallographie de nombreux arséniates, en particulier celles de la sainfeldite, de la fluckite et de la ferrarisite, trois espèces découvertes à Sainte Marie-aux-Mines.

Le nouveau nom et la description de la nouvelle espèce ont été approuvés par la Commission des nouveaux Minéraux et des Noms de Minéraux de l'Association Internationale de Minéralogie (I.M.A.) : vote du 28 mai 1979, par 21 voix contre 0.

Propriétés cristallographiques.

D'après l'étude de la structure (Catti *et al.*, 1980), la ferrarisite est triclinique $\text{P}\bar{1}$, avec

$$\begin{aligned} a &= 8,294 \pm 0,004, & \alpha &= 106,16^\circ \pm 0,04, \\ b &= 6,722 \pm 0,003, & \beta &= 92,94^\circ \pm 0,04, \\ c &= 11,198 \pm 0,005 \text{ \AA}, & \gamma &= 99,20^\circ \pm 0,04. \end{aligned}$$

Le tableau I montre que les diagrammes de poudre des minéraux de Sainte Marie-aux-Mines et de Wittichen, et du produit synthétique de Guérin sont pratiquement identiques. Toutes les raies correspondent à des réflexions sur des plans *hkl* (notés sur le tableau I) du réseau triclinique défini ci-dessus, hormis deux raies faibles qui apparaissent parfois, mais indépendamment l'une de l'autre, à 14,0 et 9,5 Å environ, et qui indiquent alors : la première, la présence d'un peu de picropharmacolite (ou éventuellement de guérinite); la seconde, un autre arséniate résultant d'un début de déshydratation de la ferrarisite.

Aspect macroscopique, propriétés physiques et déshydratation spontanée.

La ferrarisite fraîche est très difficile à distinguer de la pharmacolite, qui lui est d'ailleurs souvent associée. Toutes deux sont incolores et transparentes, et se présentent en agrégats ou croûtes de plaquettes plus ou

1.-Ste Marie-aux-M.		2.-Wittichen		3.-Synthétique		4.-Valeurs calculées	
<i>d</i> obs	I	<i>d</i> obs	I	<i>d</i> obs	I	<i>d</i> calc.	<i>hkl</i>
10,81	10	10,84	10	10,88	10	10,701	001
8,18	1	-	-	8,26	1	8,145	100
6,34	3	6,39	6	6,37	5	6,349-6,326	010-011
-	-	5,52	0,5	5,56	1	5,517	110
5,36	3	5,35	4	5,35	4	5,318	111
4,88	2	4,90	3	4,88	2	4,874	011
4,73	3	4,75	4	4,75	4	4,843-4,727	012-111
4,07	4	4,09	6	4,09	7	4,073	200
-	-	-	-	3,765	1	3,752	210
3,573	4	3,59	6	3,565	3	2,586-3,567	013-003
3,411	2	3,43	3	3,417	3	3,411	202
-	-	-	-	3,320	1	3,318	021
3,291	2	3,30	3	3,293	2	3,284-3,258	113-171
-	-	-	-	3,192	1	3,192	212
3,170	8	3,17	7	3,159	8	3,176-3,158	210-120
3,074	1	3,09	0,5	3,087	1	3,094-3,077	202-122
-	-	2,89	1	2,877	3	2,916	121
2,831	9	2,84	8	2,832	9	2,843-2,835	121-122
-	-	-	-	2,829	-	2,829	203
2,700	1	2,70	2	2,696	3	2,693-2,690	213-213
2,603	3	2,61	5	2,614	3	2,612-2,602	213-114
-	-	-	-	2,596	1	2,593	123
2,508	2	2,51	4L	2,495	2	2,515-2,497	113-212
2,382	1	2,40	1	2,392	1	2,392	221
-	-	2,25	1	2,250	-	2,250	114
2,198	0,5	2,20	0,5	2,199	1	2,205-2,199	111-032
-	-	-	-	2,196	-	2,196	322
2,117	1	2,12	1	-	-	2,117-2,116	123-030
-	-	-	-	-	-	2,109	033
2,074	1	2,05	1	-	-	2,076-2,066	025-232
2,008	1	2,01	1	2,008	1	2,008-2,002	322-125
-	-	1,966	0,5	-	-	1,964-1,960	314-034
1,916	1	1,917	1	-	-	1,920-1,915	412-314
1,872	3	1,875	3	1,874	3	1,873-1,873	411-421
-	-	-	-	-	-	1,871-1,870	331-015
1,841	1	1,847	3	1,846	2	1,847-1,846	332-412
1,772	1	1,776	2	1,771	1	1,773-1,772	333-413
-	-	-	-	-	-	1,771-1,770	135-413
1,693	1	1,698	2	1,697	1	1,698-1,696	206-403
-	-	-	-	-	-	1,690	132
1,660	1	1,669	1	1,669	1	-	-
1,640	2	1,642	2	1,640	2	-	-
1,620	0,5	1,623	0,5	1,631	0,5	-	-
-	-	-	-	1,598	0,5	-	-
1,588	1	1,584	1L	1,586	1	-	-

TABLEAU I. — Diagrammes de poudre de ferrarisite (*d* en Å).

1. *Ferrarisite de Sainte Marie-aux-Mines (Vosges)*. Chambre de 240 mm, radiation $\text{CuK}\alpha$ filtrée (Labor. B.R.G.M., Orléans). Quatre raies avec $d < 1,580$, très faibles sauf 1,380 (1), n'ont pas été notées ici. En outre sur beaucoup de diagrammes il apparaît 1 ou 2 raies faibles, non indicibles, à 14,0 et 9,5 Å (Cf. texte).

2. *Ferrarisite de la mine Anton (Wittichen, Forêt-Noire)*. Chambre de 240 mm, radiation $\text{CuK}\alpha$ filtrée (Lab. B.R.G.M., Orléans). Afin d'alléger le tableau nous n'y avons pas fait figurer les 3 raies très faibles ($I < 1$) à 2,35 (0,5); 1,946 (0,5) et 1,824 (0,5) ni les 9 raies avec $d < 1,580$ Å, toutes très faibles et pour la plupart floues (L) ou très floues sauf : 1,385 (0,5 L); 1,201 (1 L) et 1,186 (1), que comporte la publication originale (Walenta, 1972).

3. *Produit synthétique de H. Guérin*. Chambre Guinier $\text{CuK}\alpha$ (Labor. Univ., Turin). Certains diagrammes de poudres d'échantillons de ce produit montrent une raie très faible à 9,5 Å environ, laquelle indique un début de déshydratation.

4. *Valeurs calculées des d (*hkl*)*. Les plans (*hkl*) ne donnant que des réflexions très faibles sur diagrammes de monocristal ont été éliminés du tableau, même si leur d calculé correspond étroitement à un d observé (Labor. Univ., Turin).

moins allongées. Cependant la pharmacolite a fréquemment tendance à former des cristaux à faces nettes contrairement à la ferrarisite, dont nous n'avons observé aucun cristal automorphe macroscopique.

La ferrarisite ressemble également au second type de guérinite signalé par Pierrot (1964) comme se présentant « en cristaux aplatis et empilés..., incolores et transparents..., à l'éclat fortement nacré » (un diagramme de poudre a prouvé que ces cristaux sont bien de la guérinite).

Cependant, dans les conditions ordinaires des laboratoires et collections, la ferrarisite perd sa transparence, s'exfolie par ouverture du clivage parfait, prend un éclat nacré semblable à celui de la guérinite et devient blanchâtre et très fragile, tombant en fines

esquilles dès qu'on la touche. Elle se distingue alors aisément de la pharmacolite et de la guérinite qui, elles, restent stables. Cette altération est due à une déshydratation partielle qui devient très rapide dans le vide du microscope électronique à balayage ou de la microsonde.

La densité a été mesurée par équilibre dans un mélange d'iodure de méthylène et de diméthylformamide, après vérification sous le microscope que ce mélange n'attaque pas la ferrarisite. La valeur obtenue $d_{\text{mes}} = 2,63 \pm 0,05$ est comparable à celle mesurée par Walenta (1972) sur la ferrarisite de Wittichen : $d_{\text{mes}} = 2,60 \pm 0,05$ et à la densité calculée : $d_{\text{calc.}} = 2,57$. La différence peut s'expliquer par un début de déshydratation.

Remarquons encore que la densité de 2,78 indiquée par Guérin (1941) doit se rapporter à la guérinite ($d_{\text{calc.}} = 2,74$) plutôt qu'à la ferrarisite synthétique.

La ferrarisite présente un clivage parfait (001), bien confirmé par l'étude de la structure (Catti *et al.*, 1980).

Aspect microscopique et propriétés optiques.

La ferrarisite synthétique obtenue par Guérin en 1977 se présente presque toujours en jolies tablettes microscopiques, à contour hexagonal, sans allongement préférentiel net. Elles mesurent au maximum quelques dixièmes de millimètre d'un côté au côté opposé et leur aplatissement (rapport largeur : épaisseur) varie de 2 à 4 (Figures 1a, b et c et Figure 3).

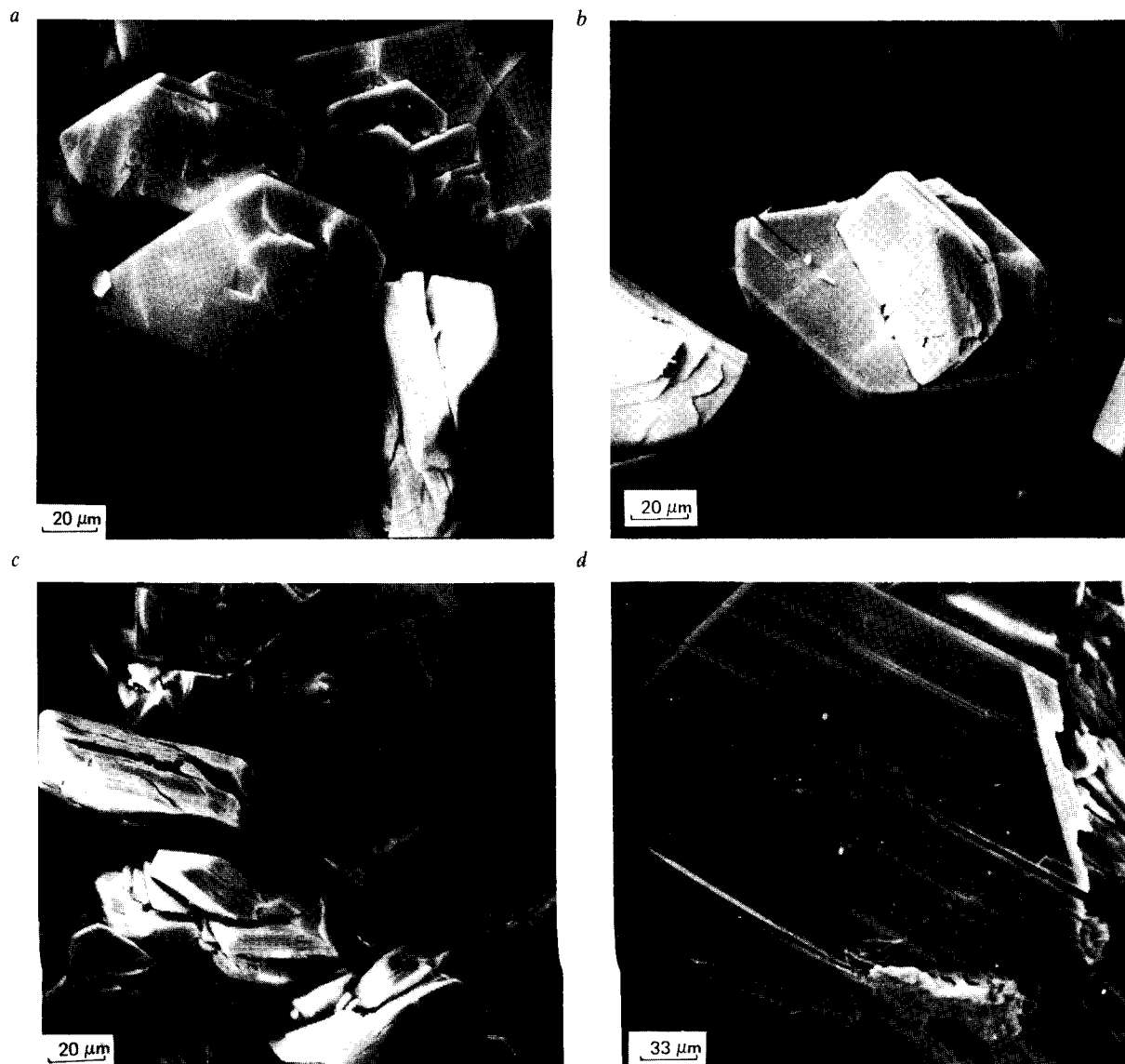


FIG. 1. — *Ferrarisite en cristaux, photographiés au microscope électronique à balayage (MEB) :*

a, b et c — *Ferrarisite synthétique obtenue par H. Guérin en 1977, en tablettes hexagonales 001 (cf. figure 2a et figure 3) :* a) Remarquer les faces latérales simples, parfois un peu arrondies (cristal du milieu) ; les figures de croissance sur le grand cristal en haut à droite ; les profondes cannelures sur la face latérale, dues à la croissance en couches parallèles au clivage parfait 001 (cristal en haut à gauche) ; un début d'ouverture du clivage parfait par altération (cristal en bas à droite). b) Association de deux tablettes constituant peut-être une macle ; c) Exfoliation des tablettes par ouverture du clivage parfait 001.

d — *Ferrarisite de Sainte Marie-aux-Mines : cristal en plaquette hexagonale, montrant un début d'ouverture du clivage parfait 001, très oblique sur le plan d'aplatissement 110.*

Sur une lame de verre elles reposent presque toujours sur la face d'aplatissement qu'est le clivage parfait (001). Cette disposition a permis de faire, au microscope, des mesures d'angles assez précises pour déterminer les faces des cristaux et l'orientation optique avec une exactitude satisfaisante (Figures 2 et 3). On n'observe

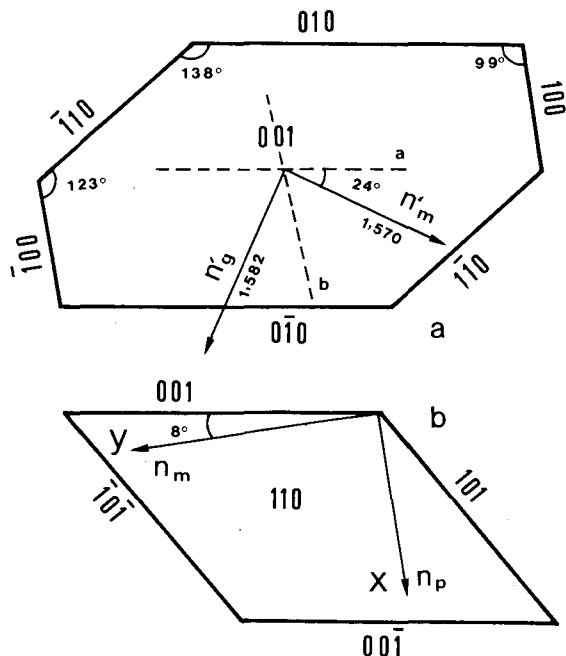


FIG. 2. — Orientation optique de la ferrarisite : a) tablette hexagonale synthétique aplatie sur le clivage parfait 001 ; les angles mesurés à $\pm 30'$ indiqués sur la figure : 123, 138 et 99°, correspondent aux angles calculés : 123°22', 137°24' et 99°14' respectivement ; b) cristal aplati sur 110 montrant l'extinction à 8° de la trace du clivage parfait 001 (cristal naturel).

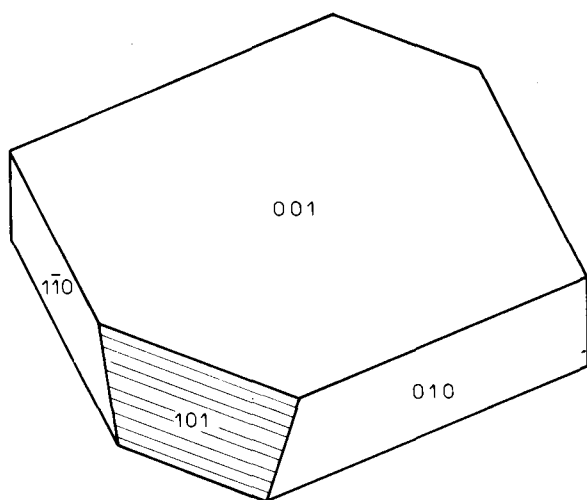


FIG. 3. — Cristal synthétique de ferrarisite en tablette hexagonale aplatie sur 001 (cf. figures 1a et b, et 2a).

qu'exceptionnellement des cristaux aplatis sur (110), allongés suivant la trace du clivage parfait (001), et limités par une face de la zone d'axe $[1\bar{1}\bar{1}]$, probable-

ment (101) (Figure 2b). Mais il semble, d'après le schéma donné par Guérin (1941), que cette face (110) ait été beaucoup plus fréquente sur les cristaux synthétiques qu'il avait obtenus à cette époque ; en outre elle devient prépondérante dans les cristaux naturels (vide infra).

La face (001) montre des figures de croissance en couches superposées et limitées probablement par les mêmes faces latérales que les cristaux eux-mêmes (Figure 1a). Ce mode de croissance se traduit très souvent par de profondes cannelures sur les faces latérales et aussi sans doute par une courbure des cristaux sur leurs bords, estompant les arêtes qui limitent (001). En outre un deuxième cristal se développe assez souvent sur le premier en formant avec lui un dièdre (Figure 1b) peut-être s'agit-il d'une macle ? Enfin, dans l'atmosphère des laboratoires, la ferrarisite de synthèse s'exfolie par ouverture du clivage parfait (Figure 1c).

La ferrarisite de Sainte Marie-aux-Mines est en plaquettes aplaties sur (110) et non sur (001), contrairement à la ferrarisite synthétique. Cette orientation a été vérifiée par des clichés de cristal tournant autour de la rangée $[\bar{1}10]$ (période mesurée 11,51 Å pour 11,48 Å calculée), intersection du clivage parfait (001) et de la face d'aplatissement, et autour de la rangée $[120]$ (mesurée 14,7 pour 14,63 calculée) située à 10° environ de la normale à (110).

Ces plaquettes ne sont que très exceptionnellement limitées par des faces naturelles ; nous avons eu la chance de pouvoir en photographier une au microscope électronique à balayage, sur laquelle apparaît très nettement, grâce à un début d'ouverture, le clivage parfait (001) (Figure 1c). Des mesures goniométriques sur des fragments de cristaux ont permis de repérer une facette (111) donnant, comme le clivage parfait (001), une excellente réflexion (angle avec (001) : 53°52' mesuré pour 53°59' calculé) ; les autres réflexions sont insuffisantes pour identifier les facettes avec certitude.

La ferrarisite est incolore, parfaitement transparente, biaxe positive avec $2V = 83^\circ$ (calculé) et une assez forte dispersion. La figure 4 donne l'orientation optique approximative de la ferrarisite, en admettant que $n_g = 1,585 \pm 0,002$ est exactement perpendiculaire à (110). Ainsi $n_p = 1,562 \pm 0,002$ se trouve à 17° de la normale au clivage parfait (001) ; en réalité il doit en être un peu plus rapproché. $n_m = 1,572 \pm 0,002$ est à 8° de la trace de (001) sur (110) (rangée $[\bar{1}10]$).

Les fragments de clivage (001) et les cristaux artificiels aplatis sur (001) (Figure 2a) donnent en lumière convergente une hyperbole un peu décentrée, $2V$ très grand (obtus) avec n_p comme bissectrice, et, en lumière naturelle des indices de réfraction $n'_m = 1,570 \pm 0,002$ et $n'_g = 1,582 \pm 0,002$.

Des mesures sur la ferrarisite de Wittichen avaient donné :

$$n_p = 1,562 \pm 0,002, \quad n_g = 1,583 \pm 0,002, \\ 2V \sim 90^\circ;$$

l'orientation optique, en particulier la disposition de n_p , perpendiculairement à l'aplatissement (110) (comme pour les cristaux de Sainte Marie-aux-Mines), avaient

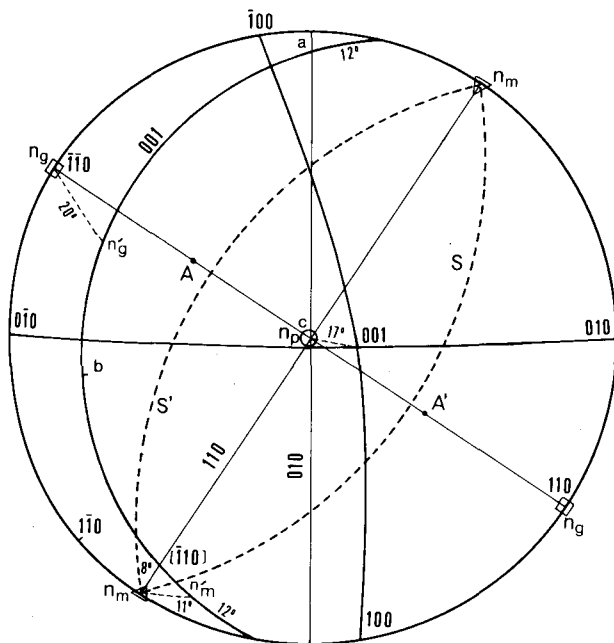


FIG. 4. — Orientation optique de la ferrarisite en projection stéréographique : A et A' = axes optiques ; S et S' = sections cycliques de l'ellipsoïde des indices.

amené à penser à une symétrie monoclinique (Walenta, 1972).

Quant au schéma donné par Guérin (1941) pour ses cristaux synthétiques, on peut sans doute le déduire de

la Figure 2a en admettant qu'une face latérale de la zone $[110]$, probablement (110) , s'est largement développée de préférence à (100) ; l'angle d'extinction de 24° indiqué suivant $n_p = 1,568$ correspond bien à l'extinction que nous avons observée suivant $n'_m = 1,570$ par rapport à la trace de (010) dans l'angle obtus avec (110) .

Notons enfin que la moyenne des indices de réfraction mesurés $(n_g + n_m + n_p) : 3 = 1,573$ est en accord satisfaisant avec l'indice « moyen » calculé par la relation de Gladstone et Dale (Larsen *et al.*, 1934) : $n = 1,564$ avec $d_x = 2,57$ et $n = 1,577$ avec $d_{\text{mes.}} = 2,63$.

Propriétés chimiques.

Des analyses qualitatives à la microsonde électronique ont mis en évidence la présence, en plus de H_2O , de Ca et As, comme seuls constituants principaux de la ferrarisite, et de Mg comme élément accessoire, à l'exclusion de tout autre élément de masse atomique supérieure à celle du bore. Mais la rapidité de la déshydratation dans le vide a rendu impossible tout dosage quantitatif de As et Ca par cette méthode. Par ailleurs, la ferrarisite est facilement soluble dans HCl sans dégagement gazeux.

Le tableau II rassemble les résultats d'analyses chimiques de la ferrarisite naturelle et de synthèse. As, Ca et Mg ont été dosés par absorption atomique dans la ferrarisite de Sainte Marie-aux-Mines, en utilisant des étalons constitués avec de la picopharmacolite très

	1 Sainte Marie aux Mines		2 Wittichen (déshydratée)		3 Produit synthétique		4 Composition théorique	
	a	b	a	b	a	b	a	b
As_2O_5	49,3	2,000	53,7	1,96	50,21	2,009	49,95	2
CaO	30,6	4,996	35,7	5,22	30,21	4,954	30,47	5
MgO	0,52	0,168	—	—	—	—	—	—
H_2O	20,7	18,1	10,5	9,20	11,3	5,25	19,12	9,760
Total	101,1	98,5	—	—	100,0	—	99,54	—

TABLEAU II. — Composition chimique de la ferrarisite.

1a. Analyse de la ferrarisite de Sainte Marie-aux-Mines par B. Reynier (Lab. Minér. Crist., Toulouse) ; H_2O a été dosée de deux manières différentes : par analyse thermopondérale sur 10 mg (à gauche), par le tube de Penfield sur 50 mg (à droite).

2a. Analyse de la ferrarisite de Wittichen fortement déshydratée (Lab. Fresenius, R.F.A.). La teneur en H_2O est donnée par différence à 100.

3a. Moyenne de deux analyses chimiques de la ferrarisite synthétique obtenue par hydrolyse (Guérin, 1941, tableau I).

1b, 2b, 3. Rapports moléculaires calculés sur la base du composé anhydre $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$.

4. Composition théorique pour $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (col. 4a) et rapports moléculaires théoriques (col. 4b).

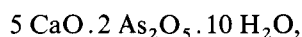
pure de Salsigne (Aude) pour pallier les interférences. Il est certain qu'une partie au moins de la faible teneur en MgO (0,52 %) observée provient d'impuretés, notamment d'un peu de picopharmacolite impossible à séparer de la ferrarisite. La teneur en Mg de la ferrarisite est donc très faible, sinon nulle. Le rapport $\text{As}_2\text{O}_5 : \text{CaO}$ calculé à partir de l'analyse est pratiquement égal à 2 : 5, et correspond à un biarséniate pentacalcique de Guérin (1941). Ce résultat est en outre confirmé par le fait que les produits obtenus par chauffage de ferrarisite naturelle à 850° pendant 6 h d'une part, à 1000°

environ pendant quelques minutes d'autre part, ont donné des diagrammes de poudre très nets, pratiquement identiques à celui du composé synthétique $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$ (Pierrot, 1964 ; fiche JCPDS 17-442).

La détermination de la teneur en eau est rendue très délicate par la déshydratation spontanée du minéral, à laquelle nous n'avions pas pris garde au début de notre étude. Nous avons utilisé deux méthodes, analyse thermopondérale (vide infra) et tube de Penfield, qui nous ont donné des résultats quelques peu divergents : 20,7 et 18,1 %, correspondant à 10,50 et 9,20 H_2O

respectivement pour $2 \text{As}_2\text{O}_5$ (Tableau II, Col. 1b). L'analyse de la ferrarisite de Wittichen (Tableau II, col. 2a et b) a été faite sur un échantillon déjà beaucoup trop déshydraté pour apporter une indication valable sur la teneur en eau du minéral.

En définitive la composition de la ferrarisite s'exprime par les formules théoriques :



soit : $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Deux confirmations décisives de cette formule sont apportées :

— L'une par la comparaison entre la ferrarisite et le composé synthétique dimorphe de la guérinite, amenant à conclure à leur identité (vide infra).

— L'autre par l'étude de la structure (Catti *et al.*, 1980).

Propriétés thermiques.

La courbe d'analyse thermique différentielle (Figure 5a) montre trois phénomènes endothermiques nettement séparés avec minimums à environ 90, 150 et 280°. On remarque que ces trois minimums se retrouvent sur la courbe dérivée (Figure 5b') de l'analyse thermopondérale (Figure 5b). Celle-ci indique une perte de poids débutant pratiquement dès le début de la montée en température et se poursuivant d'une manière continue jusqu'à 560° où la perte de poids se stabilise à 20,7 % jusqu'à 1 000 °C au moins. Cependant, vers 210°, un faux palier est bien développé indiquant une perte de 11,2 %, tandis que vers 130°, une rupture de pente avec une perte de 7,2 %, est bien marquée par la courbe dérivée; ces pertes correspondent à environ 5,5 et 3,5 H_2O , mais, étant donné leur imprécision, on

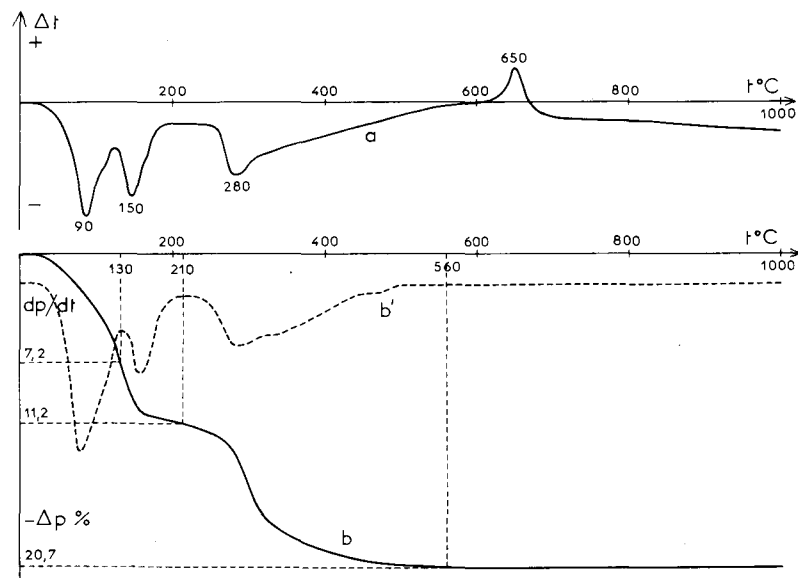


FIG. 5. — Courbes d'analyses thermiques de la ferrarisite de Sainte Marie-aux-Mines : a) Analyse thermique différentielle sur 37 mg. b) Analyse thermopondérale sur 10 mg et courbe dérivée (b'). Vitesse de montée en température d'environ 10° par minute pour les deux analyses.

pourrait penser qu'il s'agit en réalité de 5 et 3 H_2O , donnant ainsi la sainfeldite $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et la valadimirite $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Quelques essais de déshydratation, à températures fixes, notamment 50, 90 et 200° n'ont pas abouti aux composés attendus : les produits obtenus, après une perte certainement supérieure à 3 H_2O , ont donné des diagrammes de poudre, très différents à la fois de ceux de la ferrarisite, de la valadimirite et de la sainfeldite, et n'ont pas pu être identifiés.

Un essai de chauffage continu de la guérinite artificielle, de 25 à 800 °C, a été suivi en chambre de Guinier au Laboratoire de Turin (Ferraris, communication personnelle). Une première phase apparaît à 60 °C, mais son diagramme de poudre ne correspond pas à celui de la ferrarisite déshydratée à la température ordinaire; vers 125 °C se forme une deuxième phase dont le diagramme correspond assez bien, mais cependant avec des différences sensibles, à celui des produits obtenus par déshydratation à températures constantes de 50 et 90 °C. A 235 °C on note une troisième phase, mais elle est mal cristallisée. Enfin, à 600 °C c'est le composé anhydre $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$ bien cristallisé qui se forme.

Les résultats précédents sont à rapprocher de ceux obtenus par Pierrot (1964) qui, à partir de la guérinite, n'a réussi à obtenir ni la valadimirite, ni la sainfeldite. Sa courbe d'analyse thermopondérale de la guérinite indique, par une rupture de pente, une perte de 7,28 % à 210°, mais ne comporte aucune amorce de palier pour une perte d'environ 11 %; elle diffère donc nettement de celle de la ferrarisite. Celle de la valadimirite est aussi très différente des deux précédentes, même compte tenu du degré inférieur d'hydratation. Les courbes d'analyse thermique différentielles ne sont pas données.

Guérin (1941) indique que la dessiccation de la ferrarisite de synthèse dans l'air sec d'une part, dans le vide sulfurique d'autre part, fournit des biarsénates pentacalciques $2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{CaO} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ avec $n = 8$ et $n = 7$ respectivement, mais nous n'avons pas trouvé de diagramme de poudre de ces produits. En outre, « la déshydratation sous l'action de la chaleur » de la ferrarisite (ou guérinite ?) donne, toujours d'après le même auteur, les hydrates avec $n = 8$ à 60 °C, $n = 5$ (sainfeldite) à 100°, $n = 1$ à 150° et l'arséniate anhydre $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$ dès 280 °C.

Nos résultats semblent différer notablement ici de ceux de Guérin (1941) lequel ne disposait pas du

contrôle systématique par les diagrammes de poudre. La ferrarisite et la guérinite semblent se comporter d'une façon nettement différente au cours de la déshydratation et un gros travail reste à faire pour caractériser entièrement les hydrates intermédiaires. Sans aborder le problème dans son ensemble, nous nous proposons d'examiner le produit de déshydratation spontanée de la ferrarisite, notamment pour voir s'il s'agit d'un composé pur ou d'un mélange de composés, aussi préférons-nous ne pas publier prématurément des diagrammes de poudre.

La courbe d'analyse thermique différentielle (Figure 5a) montre un pic exothermique à 650 °C environ, auquel ne correspond aucune particularité des courbes d'analyse thermopondérale et dérivée (Figure 5b et b'). Il s'agit sans doute de la recristallisation du composé anhydre $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$, puisque la déshydratation pendant 6 h à 850 °C donne un produit dont le diagramme de poudre est celui de ce composé, tandis qu'à 500 °C, on obtient un diagramme très différent qui n'a pu être identifié. Enfin, le produit utilisé pour l'analyse thermopondérale jusqu'à environ 1 000 °C donne aussi le diagramme de poudre de $\text{Ca}_5\text{As}_4\text{O}_{15}$.

Synthèse de la ferrarisite.

Nous avons déjà noté que Guérin (1941) a obtenu les biarsénates pentacalciques par deux méthodes différentes à 17 °C. En réalité, la synthèse directe à partir de la chaux et de l'acide arsénique en solution conduit à la guérinite en nodules fibroradiés. Par contre, l'hydrolyse ménagée des arsénates bicalciques bihydratés (haidin-gérite) ou tétrahydratés (pharmacolite) donne des lamelles d'aspect rhombique de ferrarisite. Par exemple on agite 5 g de sel tétrahydraté $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pharmacolite) avec 500 cm³ d'eau à 17 °C, ce qui donne un pH de 7,6.

Cependant, ces hydrolyses sont délicates à réaliser, il est nécessaire de les suivre au microscope car elles conduisent parfois à la sainfeldite ou à un orthoarséniate tricalcique (Guérin, communication personnelle).

Comparaison avec d'autres espèces minérales.

Les ressemblances dans l'aspect macroscopique avec la pharmacolite ont été signalées plus haut, ainsi que la déshydratation spontanée dès que le degré hygrométrique de l'air diminue ou que la température s'élève.

La ferrarisite se distingue sans aucune difficulté de tous les arsénates actuellement connus par son diagramme de poudre (Bari *et al.*, 1980; Guillemain *et al.*, 1949 à 1979; Hey, 1962 et 1963; J.C.P.D.S., 1978; Strunz et Tennyson, 1977). Celui-ci est en particulier très différent de celui de la guérinite (Tableau III) qui a la même composition chimique. Le tableau III résume les données pour ces deux espèces dimorphes (Pierrot, 1964; Catti *et al.*, 1974 et 1980).

Gisements et associations.

Dans le district de Sainte Marie-aux-Mines (Alsace, France) très célèbre pour ses minéraux, la ferrarisite provient du filon Gabe-Gottes Saint Jacques au Rauenthal. Elle a été récoltée dans deux mines :

	Ferrarisite	Guérinite
Aspect	Tabulaire Incolore, blanchit par altération	Aciculaire ou tabulaire Blanche ou incolore
Composition commune	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
Cristallographie	Triclinique $a = 8,294 \text{ \AA}$ $b = 6,722$ $c = 11,198$ $\alpha = 106,15^\circ$ $\beta = 92,94^\circ$ $\gamma = 99,20^\circ$	Monoclinique $a = 17,63 \text{ \AA}$ $b = 6,734$ $c = 23,47$ $\beta = 90,6^\circ$
Principales raies du diag. de poudre	10,8(10) 6,4 (3) 5,36(3) 4,07 (4) 3,57(4) 3,17 (8) 2,83 (9) 2,61 (3)	15(FFF) 11,7 (mF) 5,2(mf) 4,84 (mF) 3,89 (FF) 3,49 (F) 3,01 (F) 2,90 (FF)
d_{mes} et d_x	2,63-2,60 et 2,57	2,68 et 2,74
n_p, n_m, n_g	1,562-1,570-1,585	1,576-1,582-1,584
2V	$\sim + 74^\circ$	$\sim - 10^\circ$

TABLEAU III. — Comparaisons entre la ferrarisite et la guérinite.

— La mine Gabe Gottes a fourni un échantillon riche en ferrarisite maintenant déshydratée, au niveau 0. En outre l'examen d'échantillons récoltés de 1974 à 1976 nous a permis d'identifier la ferrarisite déshydratée sur une quinzaine de spécimens riches en picropharmacolite et rauenthalite.

— La mine Giftgrube a livré, en 1978, au niveau — 60 m un échantillon de calcite, localement parsemée de minuscules cristaux de loellingite, portant une croûte de ferrarisite fraîche de 1 à 2 mm d'épaisseur et de 10 cm² environ de surface. C'est cette croûte qui, ayant fourni toute la substance nécessaire pour la présente étude, constitue l'échantillon-type de la ferrarisite. En 1979, une dizaine d'autres échantillons ont été récoltés à ce même niveau.

De la ferrarisite a aussi été trouvée sur des échantillons de la mine Anton à Wittichen (Forêt-Noire; Allemagne) (vide supra).

Nous avons déjà signalé l'association fréquente de la ferrarisite et de la pharmacolite. Mais une association beaucoup plus typique et constante, aussi bien à Sainte Marie-aux-Mines qu'à Wittichen, est celle avec la picropharmacolite. La ferrarisite enrobe des aiguilles de picropharmacolite, de 5 mm en moyenne de longueur et forme parfois des sortes de cloisons ou des assemblages de plaquettes au milieu des « oursins » de picropharmacolite. En minces esquilles, on observe très bien les aiguilles blanches de picropharmacolite traversant de part en part la ferrarisite incolore et parfaitement transparente. Parfois l'abondance des aiguilles est telle que la ferrarisite apparaît blanche et opaque. On peut remarquer que les paramètres $c = 6,74$ et $\frac{a}{2} \approx \frac{b}{2} = 6,78 \text{ \AA}$ de la picropharmacolite sont très voisins de $b = 6,72 \text{ \AA}$ de la ferrarisite, ce qui pourrait provoquer des épitaxies.

Les autres arsénates repérés sur les échantillons de ferrarisite du niveau — 60 m de la Giftgrube sont : la rauenthalite en nombreux amas de petites boules constituées de cristaux irrégulièrement disposés, la

sainfeldite en rosettes de cristaux incolores riches en faces et enfin la guérinite, rencontrée une seule fois en compagnie de la ferrarisite.

Les nombreux arsénates de Ca, Ca et Mg, Ca et Mn, connus à Sainte Marie-aux-Mines se sont formés par réaction sur les gangues carbonatées (calcite, dolomie) de l'acide arsénique résultant de l'oxydation, à la suite de l'ouverture des travaux miniers parfois très anciens, de la minéralisation extrêmement riche en arsenic natif (parfois en blocs de plusieurs dizaines de kilogrammes). Les arsénates formés en premier lieu peuvent se transformer par la suite en donnant d'autres arsénates (Pierrot, 1964). Un rapprochement entre la méthode de synthèse de la ferrarisite (vide supra) et l'association : ferrarisite, sainfeldite, raenthalite, observée à Sainte Marie-aux-Mines, suggère un mode de formation de la ferrarisite par hydrolyse de pharmacolite, à une température de l'ordre de 8 °C. En outre, la présence constante de picropharmacolite amène à se demander quel rôle joue le magnésium dans ces réactions, d'autant plus que, d'après des recherches de l'équipe du Professeur Guérin (communication personnelle), la formation de pharmacolite exigerait la présence de Mg.

Conservations des échantillons-types.

L'échantillon type du niveau — 60 m de la Giftgrube (Sainte Marie-aux-Mines) est déposé dans la collection de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris. La ferrarisite qu'il contient s'est malheureusement quelque

peu déshydratée, avant que notre attention n'ait été attirée sur ce danger.

La ferrarisite partiellement déshydratée du niveau 0 de Gabe-Gottes est conservée dans la collection de la ville de Sainte Marie-aux-Mines.

L'échantillon de ferrarisite, maintenant déshydratée (Tableau II, col. 2), de la mine Anton (Wittichen) est conservé dans la collection de l'Institut für Mineralogie und Kristallographie de l'Université de Stuttgart (R.F.A.).

Remerciements. — Nous remercions bien vivement M. le Professeur H. Guérin pour ses conseils et ses encouragements; M. le Professeur G. Ferraris de l'Université de Turin avec lequel s'est établi une agréable et fructueuse collaboration. Nous exprimons notre reconnaissance à MM. B. Reynier, R. Grezes-Besset et J. J. Dedoubat (Lab. Minér. Crist., Toulouse), P. Jeanrot (B.R.G.M. Orléans), F. Cesbron (Lab. Minér. Crist., Paris VI) qui nous ont aidé à définir les propriétés de la ferrarisite, notamment par les analyses chimiques et thermiques et par les examens au M.E.B. C'est au cours d'expéditions de l'Association des Amis des Anciennes Mines que E. Asselborn découvrit les arsénates du niveau — 60 m de la Giftgrube. Sans ce concours et celui de la collection de la ville de Sainte Marie-aux-Mines nous n'aurions pas pu disposer des échantillons indispensables à notre étude.

Reçu le 4 février 1980

Accepté le 14 avril 1980

RÉFÉRENCES

- BARI, H., CESBRON, F., PERMINGEAT, F. et PILLARD, F. (1980). — La fluckite, arséniate hydraté de calcium et manganèse $\text{CaMnH}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, une nouvelle espèce minérale. — *Bull. Minéral.*, 103, 122-128.
- CATTI, M. et FERRARIS, G. (1974). — Crystal structure of $\text{Ca}_3(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (guérinite) — *Acta Cryst.*, B.30, 1789-94.
- CATTI, M., CHIARI, G. et FERRARIS, G. (1980). — The structure of ferrarisite, $\text{Ca}_3(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: disorder, hydrogen bonding, and polymorphism with guérinite. — *Bull. Minéral.*, 103, 541-546.
- GUERIN, H. (1941). — Sur les arsénates alcalino-terreux. Étude du système $\text{As}_2\text{O}_5\text{-OCa-OH}$. — *Ann. Chimie*, Paris, 16, 101-153.
- GUILLEMIN, C., PERMINGEAT, F. et PIERROT, R., puis MOREAU, J. (1949 à 1979). — Revue bibliographique des modifications apportées à la nomenclature minéralogique — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* puis *Bull. Minéral.*
- HEY, M. H. (1962-1963). — An index of mineral species and varieties et appendix. — Londres, British Museum.
- J.C.P.D.S. (1978). — Powder diffraction standards (Joint Committee). — Swarthmore, Pennsylvanie, U.S.A.
- LARSEN, E. S. et BERMAN, H. (1934). — The microscopic determination of the nonopaque minerals. — *Geol. Survey. Bull.* 848, Washington, U.S.A.
- 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. (1977). — Mineralogische Tabellen. 5^e éd. Leipzig.
- WALENTA, K. (1972). — Die Sekundärminerale der Co-Ni-Ag-Bi-U Erzgänge im Gebiet von Wittichen in mittleren Schwarzwald — *Aufschluss*, 9, 279-329.