

Zeitschrift: Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 46 (1993)
Heft: 1: Archives des Sciences

Artikel: Guarinoite $(\text{ZnCoNi})_6(\text{SO}_4)(\text{OH}, \text{Cl})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et thérèsmagnanite $(\text{CoZnNi})_6(\text{SO}_4)(\text{OH}, \text{Cl})_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: deux nouveaux minéraux de la mine de Cap Garonne
Autor: Sarp, Halil
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-740440>

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: 13.05.2025

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

**GUARINOITE $(\text{ZnCoNi})_6(\text{SO}_4)(\text{OH}, \text{Cl})_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ET
THERESEMAGNANITE $(\text{CoZnNi})_6(\text{SO}_4)(\text{OH}, \text{Cl})_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$,
DEUX NOUVEAUX MINÉRAUX DE LA MINE DE CAP GARONNE,
VAR, FRANCE**

PAR

Halil SARP*

ABSTRACT

Guarinoite and theresemagnenite were found with anglesite, antlerite, cobaltoan-nickeloan ktenasite, cerussite, brochantite, rutile, covellite, tennantite and gersdorffite on quartz gangue in the mine of Cap Garonne. They are secondary alteration minerals.

Guarinoite occurs as bright to deep pink aggregates or rounded aggregates (0.3 mm diameter) made up of thin hexagonal crystals (maximum size 0.2 mm, thickness 0.04 mm). They are tabular on {001} and cleavage {001} is perfect. Crystals are transparent, with vitreous to pearly lustre and light pink streak; they are fragile with irregular fracture. Hardness is very soft. They are non fluorescent. A chemical analysis carried out by means of electron probe: ZnO 33.31; CoO 22.17; NiO 6.74; CuO 0.05; SO₃ 11.85; Cl 0.77 and H₂O 24.4 (by CHN); sum 99.29, less O=Cl; total 99.12 wt %. The ideal formula is: $(\text{ZnCoNi})_6(\text{SO}_4)(\text{OH}, \text{Cl})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The mineral is hexagonal with a probable space group P6₃, P6₃/m or P6₃22. The cell dimensions are $a = 8.344(4)$, $c = 21.59(2)$ Å; $V = 1301.7(6)$ Å³ and $Z = 3$. The density is 2.80 (1) (measured), 2.77 (1) g/cm³ (calculated). The strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern are [d Å, (hkl), Ivis.]: 10.8, (002), 100; 5.40, (004), 25; 3.300, (114), 90; 2.725, (120) (116), 60; 2.563, (123), 50; 2.351, (302) (207), 40; 1.575, (411), 30; 1.560, (412) (407), 25. It is uniaxial negative; refractive indices at 590 nm are: $\omega = 1.584(2)$, $\epsilon = 1.544(2)$. The pleochroism is intense with O = pink and E = light pink. It is soluble in HCl. The name is in honour of Mr André Guarino. The mineral was approved before publication by the CNMMN of the I.M.A. The holotype is preserved in the Mineralogy department of Natural History Museum, Geneva, Switzerland.

Theresemagnanite occurs as pink to light pink radiated spherules (diameter 0.2 mm) made up of very thin platy crystals. Compared to guarinoite, the spherules are dull in appearance. They are tabular on {001} and cleavage {001} is perfect. Crystals are transparent, with pearly lustre and light pink streak; they are very fragile with irregular fracture. Hardness is very soft. They are non fluorescent. A chemical analysis carried out by means of electron probe: CoO 32.95; ZnO 20.42; NiO 3.18; CuO 0.16; SO₃ 10.54; Cl 5.65; H₂O 28.40 (by CHN); sum 101.30, less O=Cl; total 100.02 wt %. The ideal formula is: $(\text{CoZnNi})_6(\text{SO}_4)(\text{OH}, \text{Cl})_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Single crystal X-ray studies could not be carried out because of the nature of the material (very thin plates forming spherules) but the powder diffraction data were indexed by the Ito method and by analogy with guarinoite: Hexagonal, space group is unknown, $a = 8.363(8)$, $c = 26.18(7)$ Å; $V = 1586(3)$ Å³ and $Z = 3$. The density is 2.52 (2) (measured), 2.48 (1) g/cm³ (calculated). The strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern are [d Å, (hkl), Ivis.]: 13.1, (002), 100; 6.552, (004), 25; 4.177, (110), 25; 3.523, (114), 30; 2.985, (108), 30; 2.736, (210), 25; 2.681, (122), 40; 2.527, (124), 90. It is uniaxial negative; refractive indices at 590 nm are: $\omega = 1.568(2)$, $\epsilon = 1.542(2)$. The pleochroism is intense with O = pink and E = light pink to colourless. It is soluble in HCl. The name is in honour of Madame Thérèse Magnan. The mineral was approved before publication by the CNMMN of the I.M.A. The holotype is preserved in the Mineralogy department of Natural History Museum, Geneva, Switzerland.

* Département de Minéralogie, Muséum d'Histoire naturelle - C.P. 434 CH-1211 Genève 6.

INTRODUCTION

Les échantillons contenant la guarinoite et theresemagnanite ont été récoltés par M. Camerola (de la Crau) et par M. Guarino (de Toulon), à la mine de Cap Garonne (Var-France). Cette mine de cuivre et de plomb se trouve dans les grès et conglomérats d'âge triasique dont l'étude minéralogique a été faite par Guillemin (1956) et par Mari et Rostan (1986).

Ces deux nouveaux minéraux sont associés à l'anglésite, l'antlerite, la ktenasite cobalto nickelifère, la cérusite, la brochantite, le rutile, la covelline, la tennantite et la gersdorffite, sur une gangue de quartz.

Nous avons donné les noms de guarinoite et de theresemagnanite en l'honneur de M. André Guarino qui est un éminent collectionneur de minéraux et en l'honneur de Mme Thérèse Magnan qui était l'énergique présidente de l'Association des Amis de la Mine de Cap Garonne; son efficacité a permis de développer les connaissances sur cette ancienne mine.

Ces nouveaux minéraux et leurs noms 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.). Les holotypes sont déposés au département de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle de Genève.

GUARINOITE

Propriétés physiques et optiques:

La guarinoite se présente sous forme d'agrégats irréguliers ou d'agrégats arrondis de 0.3 mm de diamètre, de couleur rose foncé brillant formés par de très minces cristaux idiomorphes hexagonaux de 0.2 mm de largeur et 0.04 mm d'épaisseur (Fig. 1). Ils sont transparents avec un éclat vitreux à nacré, fragiles et ont une poussière rose claire. Ils ne sont pas fluorescents aux U.V. Ils ont une cassure irrégulière et une dureté très faible. Le clivage {00.1} est parfait. Ils sont tabulaires sur {001} et l'on n'a pas observé de macle. Le minéral est soluble dans HCl. La guarinoite est optiquement uniaxe (-) avec $\omega = 1.584$ (2), $\epsilon = 1.544$ (2) mesurés à 590 nm. Le pléochroïsme est intense avec O = rose, E = rose clair. La densité mesurée avec les liqueurs denses est 2.80 (1) g/cm³. La densité calculée est 2.77 (1) g/cm³. Le calcul de la relation de Gladstone-Dale en utilisant les constantes de Mandarino (1981) donne une compatibilité excellente avec

$$1 - \frac{K_p}{K_c} = 0.033 \cdot$$

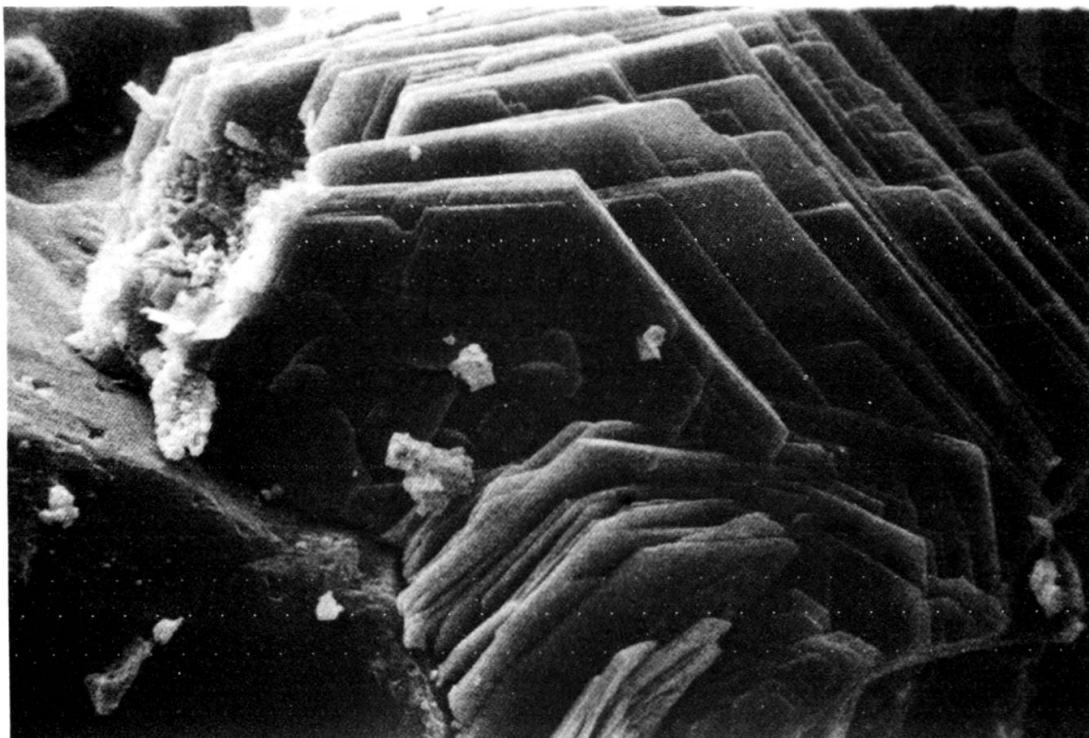


FIG. 1.

Les cristaux hexagonaux de guarinoite 1400 X. Photographie au microscope électronique à balayage du Muséum d'Histoire Naturelle de Genève, par le Dr J. Wuest

Composition chimique:

La composition chimique a été déterminée à l'aide de la microsonde. Les investigations qualitatives par dispersion d'énergie ont révélé la présence de Co, Ni, Zn, S et Cl. L'analyse quantitative à dispersion de longueur d'onde a été effectuée en utilisant comme standard de la chalcopirite, du ZnS, du KCl, du cobalt et du nickel purs. Les conditions expérimentales pour les mesures quantitatives étaient 15 k. v pour le voltage d'excitation, 12.2 nanoampères pour le courant incident et 8 microns de diamètre. La quantité d'eau a été déterminée par CHN. La série des 5 analyses et leur moyenne sont données dans le tableau 1. La formule empirique a été calculée sur la base de $(O + Cl) = 19$: $(Zn_{2.99} Co_{2.16} Ni_{0.66})_{\Sigma 5.81} (S O_4)_{1.08} Cl_{0.16} (OH)_{9.30} \cdot 5.23 H_2O$ ou idéalement: $(ZnCoNi)_6 (S O_4) (OH, Cl)_{10} \cdot 5 H_2O$

Données radiocristallographiques:

Le diagramme de poudre a été effectué sur caméra de Gandolfi (114.6 mm de diamètre, Cu K α radiation) et l'étude du monocristal avec une caméra de précession. Ainsi nous avons obtenu une maille hexagonale dont les dimensions ont été affinées par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre ainsi qu'un groupe

TABLEAU 1.
Analyses chimiques de guarinoite

	Moyenne % poids	Série % poids			Déviati on standard
ZnO	33.31	32.04	—	34.13	0.8
CoO	22.17	21.67	—	23.46	0.8
NiO	6.74	5.54	—	7.42	0.7
CuO	0.05	0	—	0.13	0.05
SO ₃	11.85	11.43	—	12.10	0.3
Cl	0.77	0.71	—	0.91	0.08
H ₂ O	24.4				
Somme	99.29				
Cl=O	0.17				
Total	99.12				

d'espace probable P6₃, P6₃/m ou P6₃22. Les dimensions de la maille sont: a = 8.344 (4), c = 21.59 (2) Å et V = 1301.7 (6) Å³. Avec cette maille et Z = 3, dcalc. = 2.77 (1) g/cm³. Le rapport c:a, calculé à partir des dimensions de la maille élémentaire, est 2.5875.

Les valeurs de dcalc. et dobs. sont données dans le tableau 2.

TABLEAU 2.
Le diagramme de poudre de la guarinoite

h	k	l	dc	dob.	Ivis.
0	0	2	10.795	10.8	100
1	0	0	7.226	7.21	5
0	0	4	5.398	5.40	25
1	1	0	4.172	4.166	20
1	1	2	3.891	3.888	5
2	0	0	3.613	3.613	10
1	1	3	3.609		
0	0	6	3.598	3.597	5
1	1	4	3.301	3.300	90
2	0	4	3.002	2.986	10
1	1	5	3.000		
1	2	0	2.731	2.725	60
1	1	6	2.725		
1	2	1	2.710	2.700	5
0	0	8	2.699		
1	2	3	2.554	2.563	50
3	0	0	2.409	2.407	5
3	0	1	2.394		
3	0	2	2.351	2.351	40
2	0	7	2.346		
2	2	0	2.086	2.083	10
1	3	0	2.004	2.001	5
2	0	10	1.853	1.853	10
4	0	2	1.782	1.781	10
4	1	1	1.573	1.575	30
4	1	2	1.560	1.560	25
4	0	7	1.560		

THERESEMAGNANITE

Propriétés physiques et optiques:

La therese magnanite forme des sphérules radiées de 0.2 mm de diamètre, de couleur rose à rose clair. Ces sphérules sont formées par des cristaux plats en feuillet très minces (Fig. 2). Comparées à celles de la guarinoite, les sphérules de therese magnanite sont plus mates en apparence. Le minéral est transparent et a un éclat nacré. Il est très fragile, possède une fracture irrégulière et a une dureté très faible. Sa poussière est rose clair. Le clivage {001} est parfait. Les cristaux sont tabulaires sur {001} et ne sont pas fluorescents. On n'a pas observé de macle. Le minéral est soluble dans HCl. La therese magnanite est optiquement uniaxe (-) avec $\omega = 1.568$ (2), $\epsilon = 1.542$ (2) mesurés à 590 nm. Le pléochroïsme est intense: O = rose, E = rose clair à incolore. La densité mesurée avec les liqueurs denses est 2.52 (2) g/cm³. La densité calculée est 2.48 (1) g/cm³. L'indice de compatibilité calculé avec les constantes de Mandarino (1981) est supérieur: $1 - \frac{K_p}{K_c} = 0.010$.

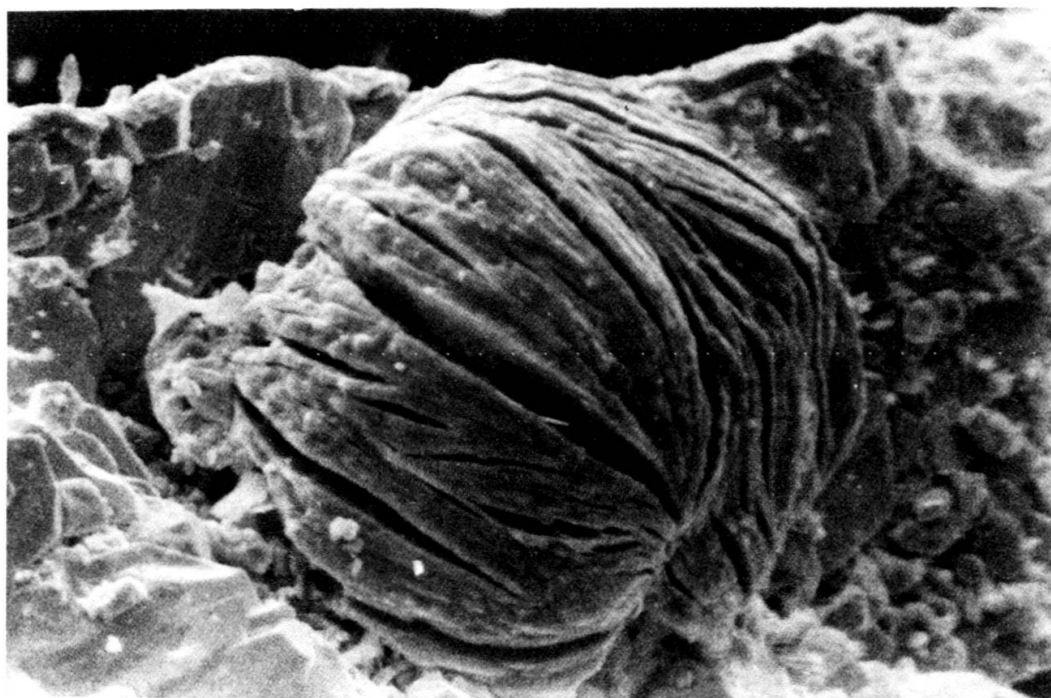


FIG. 2.

Sphérule de therese magnanite. 700 X. Photographie au microscope électronique à balayage du Muséum d'Histoire Naturelle de Genève, par le Dr J. Wuest.

Composition chimique:

La theresemagnanite a été analysée avec la même microsonde et les mêmes standards que ceux utilisés pour la guarinoite. Les conditions expérimentales pour les mesures quantitatives étaient également identiques. La quantité d'eau a été déterminée par CHN. La série des 5 analyses et leur moyenne sont données dans le tableau 3. La formule empirique basée sur $(O + Cl) = 22$ est:

$(Co_{3.47} Zn_{1.98} Ni_{0.34} Cu_{0.02})\Sigma 5.81 (S O_4)_{1.04} (OH)_{8.29} Cl_{1.25} \cdot 8.3 H_2O$ ou idéalement $(CoZnNi)_6 (S O_4) (OH, Cl)_{10} \cdot 8 H_2O$.

TABLEAU 3.
Analyses chimiques de theresemagnanite

	Moyenne % poids	Série % poids			Déviat ion standard
CoO	32.95	32.12	—	33.57	0.6
ZnO	20.42	19.95	—	21.55	0.6
NiO	3.18	2.77	—	3.50	0.3
CuO	0.16	0.06	—	0.23	0.6
SO ₃	10.54	10.35	—	10.73	0.2
Cl	5.65	5.08	—	6.05	0.4
H ₂ O	28.40				
Somme	101.30				
Cl=O	1.28				
Total	100.02				

Données radiocristallographiques:

Le diagramme de poudre a été obtenu avec une caméra de Gandolfi (114.6 mm de diamètre, Cu K α radiation). L'étude du monocristal n'a pas pu être effectuée du fait de la nature du minéral qui forme des sphérules composées par de très minces cristaux plats en feuillets. Cependant un diagramme de Laue obtenu avec un fragment composite confirme la symétrie hexagonale. Le diagramme de poudre a été indexé par la méthode d'ITO et par analogie avec la guarinoite; ce qui donne les paramètres suivants affinés par la méthode des moindres carrés: $a = 8.363 (8)$, $c = 26.18 (7) \text{ \AA}$ et $V = 1586 (3) \text{ \AA}^3$. Le rapport $c:a$, calculé à partir des dimensions de la maille, est 3.1305. Avec cette maille et $Z = 3$, $d_{calc.} = 2.48 (1) \text{ g/cm}^3$. Les valeurs de $d_{calc.}$ et $d_{obs.}$ sont données dans le tableau 4.

TABLEAU 4.

Le diagramme de poudre de la theresemagnanite

h	k	l	dc	dob.	Ivis.
0	0	2	13.090	13.1	100
0	0	4	6.545	6.552	25
1	0	2	6.337	6.330	10
0	0	6	4.363	4.371	5
1	1	0	4.182	4.177	25
1	0	6	3.737	3.742	5
1	1	4	3.524	3.523	30
1	0	8	2.982	2.985	30
2	1	0	2.737	2.736	25
1	2	2	2.679	2.681	40
1	2	4	2.525	2.527	90
1	2	6	2.319	2.329	20
3	0	3	2.327		
3	0	6	2.112	2.104	10
1	2	8	2.100		
1	2	10	1.892	1.894	5
1	3	8	1.712	1.711	10
4	1	0	1.580	1.576	20
4	1	1	1.578		
4	1	3	1.555	1.546	10
3	2	6	1.553		
3	0	13	1.546		

DISCUSSION

La guarinoite a probablement des relations cristallographiques avec des minéraux tels que la namuwite décrite par Bevins et al. (1982), la schulenbergite décrite par Hodenberg et al. (1984), la spangolite et deux autres phases (phase 21.0 Å et 8.2 Å) signalées mais non décrites par Hodenberg et al. (1984). Tous ces minéraux ont un paramètre *a* de la maille presque identique (tableau 5); en revanche le paramètre *c* est différent. Cette différence est peut-être due à la quantité d'eau que ces minéraux contiennent. La guarinoite pourrait avoir des relations cristallographiques surtout avec la phase *a* = 8.29, *c* = 21.0 Å signalé par Hodenberg et al. (1984). Quant à sa relation avec la namuwite, il est clair que *a* (guar.) $\approx$ *a* (nam.) et *c* (guar.) $\approx$ 2 x *c* (nam.). Mais la comparaison directe des diagrammes de poudre des matériaux types des deux minéraux montrent une différence très nette. Si la guarinoite était une variété cobaltifère de namuwite, il n'y aurait vraisemblablement pas de différence très nette entre les deux diagrammes de poudre. Pour ce groupe de minéraux, le problème réside dans le fait qu'il n'existe pas de cristaux qui conviennent à la récolte des intensités. Les cristaux donnent toujours dans le sens de l'épaisseur des spots allongés et diffus. Si dans l'avenir, nous pouvions trouver des cristaux meilleurs pour la récolte des intensités, ces problèmes seraient résolus. La theresemagnanite a aussi des relations paramétrales avec ces minéraux: le paramètre *a* est approximativement identique, mais *c* est différent. Cela prouve que ce minéral contient plus d'eau que la guarinoite. D'ailleurs il est plus riche en cobalt et en chlore.

TABLEAU 5.

Paramètres des mailles des phases en relation

Minéral	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace
Schulenbergite (CuZn) ₇ (S O ₄ , C O ₃) ₂ (OH) ₁₀ · 3H ₂ O	8.249	7.183	P3, P $\bar{3}$
Spangolite Cu ₆ Al (SO ₄) (OH) ₁₂ Cl · 3H ₂ O	8.245	14.34	P31c
Namuwite (ZnCu) ₄ (SO ₄) (OH) ₆ · 4H ₂ O	8.29	10.5	P3, P $\bar{3}$
Phase 21.0 Å	8.29	21.0	P3, P $\bar{3}$
Phase 8.2 Å	8.29	8.2	—
Guarinoite (ZnCoNi) ₆ (S O ₄) (OH, Cl) ₁₀ · 5H ₂ O	8.344	21.59	P6 ₃ , P6 ₃ /m, P6 ₃ 22
Therese magnanite (CoZnNi) ₆ (S O ₄) (OH, Cl) ₁₀ · 8H ₂ O	8.363	26.18	—

BIBLIOGRAPHIE

- BEVINS, R.E., TURGOOSE, S. and WILLIAMS P.A. (1982): Namuwite, (ZnCu)₄ S O₄ (OH)₆ · 4 H₂O, a new mineral from Wales. Min. Mag. 46, pp. 52-54.
- GUILLEMIN, C. (1956): Contribution à la minéralogie des arsénates, phosphates et vanadates de cuivre. Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 79, 1-95.
- HODENBERG v. R., KRAUSE W. und TAUBER H. (1984): Schulenbergit, (CuZn)₇ (SO₄, CO₃)₂ (OH)₁₀ · 3 H₂O, ein neues Mineral. N. Jb. Miner. Mh. H. 1, 17-24.
- MANDARINO, J.A. (1981): The Gladstone-Dale Relationship: part IV. The compatibility concept and its application. Can. Miner. 19, 441-450.
- MARI, G. et ROSTAN, P. (1986): La mine de Cap Garonne (Var). - Gîtologie et Minéralogie, IMG, 87 pp.