

La théoparacelsite des indices cuprifères de Roua (Daluis et Guillaumes, Alpes-Maritimes, France)

*Theoparacelsite of the copper-mineralized sites of Roua
(Daluis and Guillaumes, Alpes-Maritimes, France)*

GILBERT MARI¹ & ROBERT F. MARTIN²

Résumé — La théoparacelsite, minéral-phare des indices cuprifères de Roua, situés dans le dôme de Barrot (Alpes-Maritimes), présente une grande diversité de formes et un développement remarquable. Elle n'a été découverte qu'à Roua. Nous passons en revue ses propriétés physiques et chimiques, et nous en décrivons la structure. Sa charpente est relativement dense. La lapeyreite, qui fait partie de la même paragenèse, contient les mêmes éléments dans les mêmes proportions, avec en plus une molécule de H₂O. À cause de sa structure plus ouverte, sa densité est sensiblement moins élevée.

Mots-clés — théoparacelsite, lapeyreite, comparaison des structures, Roua, Alpes-Maritimes.

Abstract — Theoparacelsite, a landmark mineral at the copper-mineralized sites of Roua, Barrot dome (Alpes-Maritimes), presents a great diversity in habits and a remarkable development. It has only been found at Roua. We review its physical and chemical properties, and we describe its structure. Its framework is quite dense. The formula of lapeyreite, which belongs to the same paragenesis, contains the same elements in the same proportions, with in addition a molecule of H₂O. Its structure is more open, and its density is thus significantly lower.

Keywords — theoparacelsite, lapeyreite, comparison of structures, Roua, Alpes-Maritimes.

INTRODUCTION

Situé au nord-ouest des Alpes-Maritimes, le dôme de Barrot est un petit massif montagneux dont les formations d'âge permien accompagnées d'un revêtement triassique silicoclastique affleurent par contrecoup du soulèvement de la chaîne de l'Argentera-Mercantour lors de l'orogénèse alpine. Si le contact Permien – Trias recèle de nombreux gîtes cuprifères, dont certains ont fait l'objet d'une exploitation, notamment au XIX^e siècle, c'est au sein même du Permien (formation du Cians) que se situent les indices de Roua qui, depuis 2012, sont inclus dans la Réserve naturelle régionale des gorges de Daluis.

Exploités dès la Protohistoire pour le cuivre natif, la minéralisation cuprifère y a pour gangue de petits filonnets subverticaux de dolomite et de calcite dont la puissance varie de quelques millimètres à quelques centimètres. Les analyses géochimiques des horizons porteurs qui présentent un caractère grés-carbonaté sont en faveur d'une minéralisation d'origine hydrothermale dans le bassin permien, avec précipitation chimique au sein de la série détritique et expression tardive de sa forme minéralogique actuelle par remobilisation dans les fractures lors de la phase alpine.

¹ 624, boulevard du Brec, 06390 Châteauneuf-Villevieille, France

² Département des Sciences de la Terre et des Planètes, Université McGill, 3450, rue University, Montréal, Québec H3A 0E8, Canada

Dans le cadre d'une étroite collaboration avec le Département de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle de Genève, le Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Genève et, par la suite, de l'Université d'Adnan Menderes en Turquie, les grandes potentialités minéralogiques de ces indices ont été reconnues. Elles se sont concrétisées par la découverte de plusieurs espèces nouvelles qui ont fait l'objet d'une homologation par l'Association Internationale de Minéralogie. Parmi elles, la théoparacelsite (Sarp & Černý, 2001), connue à ce jour uniquement à Roua, présente un développement remarquable et une grande diversité de formes.

HISTORIQUE

Les premiers échantillons de ce minéral furent prélevés (Gilbert et Danielle Mari, Pierre Rolland) dès 1994 dans les indices Nord 4. Le peu de matière disponible et l'absence de monocristaux ne permirent pas, dans un premier temps, d'en effectuer une étude complète. En 1997, suite à de nouvelles prospections en Nord 4 et Sud 3, des cristaux de bonne qualité furent mis à jour, ce qui amena à compléter son étude et à proposer le minéral sous le nom de théoparacelsite à l'approbation de la Commission des Nouveaux Minéraux et des Noms de Minéraux de l'Association Internationale de Minéralogie (dossier 1998-012). Le minéral et son nom furent homologués par décision en date de juillet 1998, et la nouvelle espèce publiée dans les Archives des Sciences de Genève (Sarp & Černý, 2001).

Les cristaux ayant servi à la description du minéral montrent un allongement suivant l'axe **b**. Une campagne de recherches effectuée au cours de l'année 2002 permit d'en découvrir d'autres aux formes parfaites, allongés suivant l'axe **a**.

ÉTYMOLOGIE

Le minéral a été dédié à Philippus Theophrastus Aureolus Bombastus Von Hohenheim (fig. 1), dénommé Paracelse (1493 – 1541), physicien, chimiste, alchimiste et médecin suisse, auteur entre autres de plusieurs écrits relatifs à la minéralogie (*De Mineralibus*, *De Elemento Aquae et Fructibus Eius*). D'un caractère indépendant et provocateur, il était en perpétuelle opposition avec ses pairs et les institutions de son époque. En toxicologie, on lui doit la formule : « *Tout est poison, rien n'est poison, c'est la dose qui fait le poison.* »



Figure 1 : Paracelse (1493 – 1541).

PARAGENÈSE

La théoparacelsite (fig. 2) se rencontre dans de petites géodes de cuprite de 10 à 100 mm³ en association avec algodonite, brochantite, connellite, cornubite, cuivre natif, domeykite, gilmarite, lapeyréite, malachite, olivénite, pharmacosidérite, strashimirite, trippkéite et tyrolite.

HABITUS

La théoparacelsite se présente en agrégats de 1 mm de diamètre constitués de cristaux xénomorphes ($0.2 \times 0.1 \times 0.05$ mm ; fig. 3), en cristaux rectangulaires parfaits allongés selon les axes **a** ou **b** ($90 \times 10 \times 5$ µm), en cristaux rectangulaires parfaits ($10 \times 7 \times 2$ µm), en cristaux équidimensionnels tronqués à leurs extrémités (20 µm), en pseudomorphose de cristaux aciculaires d'olivénite, et en agrégats de petits grains. Les formes les plus développées sont : (001), (010), (011), (100), (110) et (101). Il ne semble pas y avoir de macles.

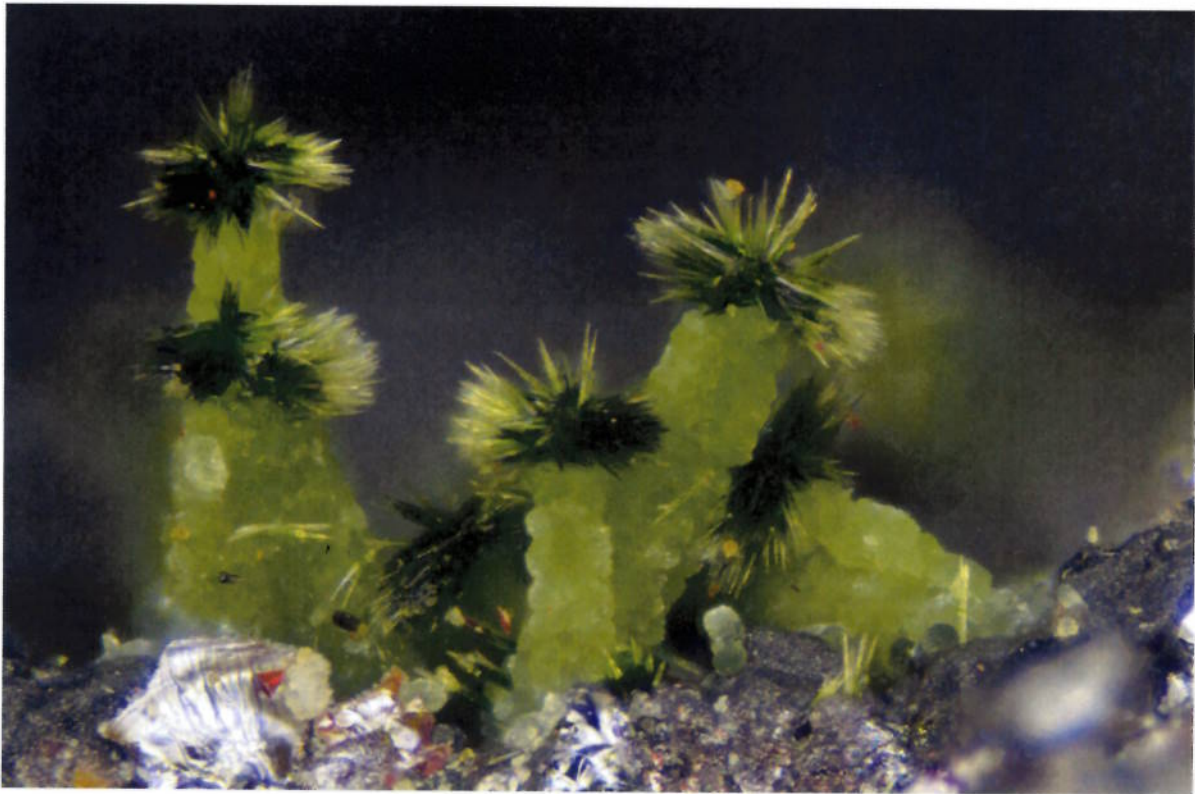


Figure 2 : Théoparacelsite (vert pistache sombre), cornubite, cuprite (éclat métallique). Roua Nord 4. Champ de l'image : 0,85 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 2111). Photo Pascal Chollet.

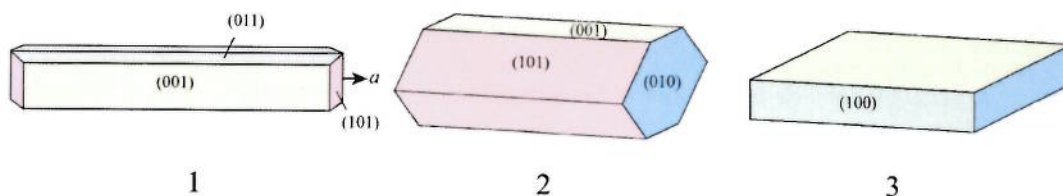


Figure 3 : Morphologie de quelques cristaux de théoparacelsite. 1 – Sarp & Mari, 2002 ; 2 et 3 – Roth, 2007.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Minéral de couleur vert-jaune à vert pistache sombre (poussière vert jaunâtre), translucide et d'éclat vitreux à adamantin, la théoparacelsite présente une cassure conchoïdale et un clivage parfait sur {001}. Il a été impossible de mesurer la dureté de Mohs. La densité calculée est de 4,72 g/cm³. Les cristaux sont solubles dans HCl. Il n'y a aucune fluorescence aux rayons ultra-violets.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

La théoparacelsite est biaxe (+) avec $2V_{\text{obs}} = 57(3)^\circ$ et $2V_{\text{calc}} = 54(1)^\circ$. Les indices de réfraction mesurés à 589 nm sont $\alpha = 1.81(1)$, $\beta = 1.82(1)$, $\gamma = 1.86(1)$. La dispersion ($r > v$) est moyenne. Le pléochroïsme est aussi moyen : γ = vert pistache sombre, β = vert olive, α = vert olive clair.

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Le minéral est orthorhombique, groupe spatial *Pnma*. Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a = 8,3212(8)$, $b = 2,9377(3)$, $c = 4,6644(5)$ Å. Le volume de la maille est $V = 114,02(2)$ Å³ ($Z = 2/3$). Les principales raies de diffraction aux rayons X [d_{mes} (Å) (hkl) I_{rel}] sont : 3.104 (201) 100 ; 2.486 (011) 70 ; 2.400 (210) 25 ; 1.672 (212) 30 ; 1.596 (411) 25 et 1.330 (601, 221) 25 (Sarp & Černý, 2001).

COMPOSITION CHIMIQUE

Les analyses chimiques de la théoparacelsite ont été effectuées à l'aide d'une microsonde électronique Cameca. L'analyse qualitative par spectrométrie à énergie dispersive a révélé uniquement la présence de Cu et As. Pour les analyses quantitatives, la trippkéite (Cu,As), l'arsenic métal (As) et le cuivre métal (Cu) ont été utilisés comme standards. La quantité de H₂O a été estimée par différence en raison de la faible quantité de matière disponible.

Cinq analyses ont donné, comme moyenne (en % poids) : CuO : 48,77, As₂O₅ : 47,68, H₂O (par différence) : 3,55. La formule empirique pour neuf atomes d'oxygène est Cu_{2,09}As_{2,02}H_{1,92}O₉, et la formule idéalisée Cu₃(OH)₂As₂O₇ est confirmée par la détermination de la structure.

STRUCTURE

La maille de la théoparacelsite contient deux unités de formule CuAs₂H₂O₃. Le site As est partiellement lacunaire et désordonné, et les électrons n'ont pas pu être localisés (Sarp & Černý, 2001). Il y a une position unique de Cu et une d'As dans la structure. La théoparacelsite contient des tétraèdres As³⁺O₃(OH) et des octaèdres Cu²⁺(O,OH)₄₋₂ (quatre liaisons courtes, deux plus longues) rendus difformes à cause de l'effet de Jahn-Teller, comme dans tous les oxysels de cuivre (fig. 4). Ces octaèdres se partagent une arête dans le plan a-c, et définissent des feuillets (001) par partage de coins. Les tétraèdres se partagent deux de leurs coins, et les deux autres coins assurent les liaisons d'un ruban à l'autre dans un empilement le long de l'axe c. Dans la classification de Eby & Hawthorne (1993), la charpente est codée M = M - T, c'est-à-dire dans ce cas, partage d'arêtes entre deux octaèdres M, et partage de coins entre un octaèdre M et un tétraèdre T. La théoparacelsite a une densité calculée relativement élevée, 4,72 g/cm³.

Selon Otto & Wolfram (2002), la théoparacelsite serait isotypique des composés CuGeO₃ et CuSiO₃, qui montrent l'effet spin-Peierl. L'ion de cuivre bivalent, avec la structure électronique [Ar](3d)⁹, est paramagnétique, avec un spin de 1/2. Dans une séquence linéaire de sites Cu²⁺, par exemple dans les octaèdres Cu(O,OH)₄₊₂ le long de l'axe c, le théorème prédit qu'il doit y avoir des déplacements du cation Cu²⁺ et une perte d'ordre à longue portée induite par ces défauts topologiques, qui stabilisent la structure. Ces auteurs ont essayé de synthétiser la théoparacelsite par voie hydrothermale à 165°C et 16,5 kPa afin d'en étudier les propriétés électroniques et magnétiques à basse température, mais ils n'ont obtenu que le produit anhydre, Cu₃(AsO₄)₂.

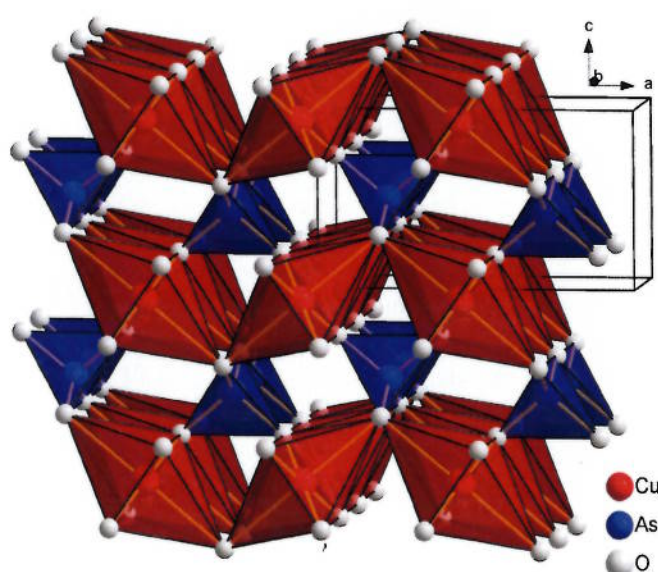


Figure 4 : Projection de la structure de la théoparacelsite le long de l'axe **b**. Les octaèdres $\text{Cu}^{2+}(\text{O},\text{OH})_{4+2}$ ont quatre liaisons équatoriales courtes et deux liaisons apicales plus longues. Les tétraèdres (AsO_3OH) assurent les liaisons d'un feuillet (001) d'octaèdres à l'autre. Affinement de la structure par Sarp & Černý (2001).

La lapeyréite, qui fait partie de la même paragenèse à Roua, possède la formule de la théoparacelsite et, en plus, une molécule de H_2O . Tout comme la théoparacelsite, ce minéral possède une charpente $\text{M} = \text{M} - \text{T}$, sauf que dans ce cas, le polyèdre M est une pyramide carrée $\text{Cu}(\text{O},\text{OH})_5$ dans laquelle l'atome de cuivre est très proche d'une base de la pyramide. Les tétraèdres sont identiques à ceux de la théoparacelsite. Les polyèdres M et T alternent dans un anneau à huit membres, et la molécule de H_2O est située au centre, non liée aux polyèdres qui l'entourent (fig. 5). La structure est donc relativement plus ouverte, et la densité calculée est plus faible ($4,385 \text{ g/cm}^3$). Il y a deux chaînes distinctes de polyèdres dans la lapeyréite, et seulement une dans la théoparacelsite. Le paramètre c est donc deux fois plus long dans la lapeyréite.

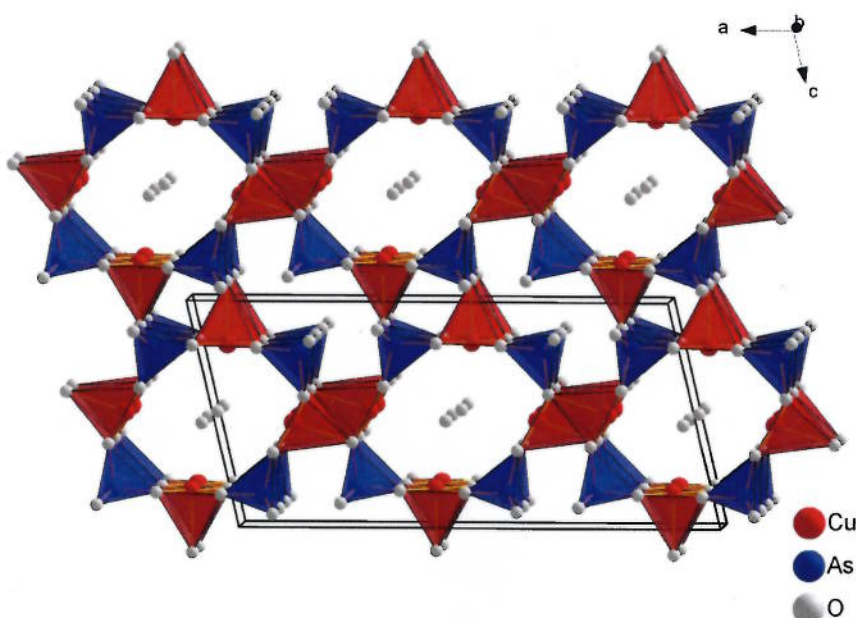


Figure 5 : Projection de la structure de la lapeyréite le long de l'axe **b**. Les atomes de cuivre sont situés tout près de la base carrée de chaque pyramide $\text{Cu}(\text{O},\text{OH})_5$. Ces polyèdres et les tétraèdres (AsO_3OH) forment des anneaux à huit membres dans le plan **a** – **c**. Les molécules de H_2O se trouvent au centre de l'anneau. Affinement de la structure par Sarp *et al.* (2010).

ÉCHANTILLON TYPE

L'échantillon holotype a été déposé au Muséum d'Histoire naturelle de la ville de Genève : référence n° 477-099.

PHOTOS SUPPLEMENTAIRES

Les figures 6 à 13 donnent un bon aperçu des assemblages contenant la théoparacelsite. Les planches 1 et 2 les montrent en photos prises avec un microscope électronique à balayage.

Remerciements — Tous nos remerciements s'adressent pour leur collaboration à divers titres à : Radovan Černý qui a préparé les illustrations des deux structures, Patrick Brun, Pascal Chollet, Alain et Cédric Dalmasso, Olivier Gerriet, Olivier Grauby, Stéphanie Larboret, Danielle Mari, Pierre Rolland, Pierre Rostan, Philippe Roth, Halil Sarp, Yannick Vessely et Jean Wüest.

BIBLIOGRAPHIE

EBY, R.K., HAWTHORNE, F.C. (1993) – Structural relations in copper oxysalt minerals. I. Structural hierarchy. *Acta Crystallogr.*, **B49**, pp. 28-56.

FONTAN F., MARTIN R.F. (2017) – Minerals with a French connection. *The Canadian Mineralogist*, Special Publication **13** (pp. 234-235).

MARI G. (1992) – Les anciennes mines de cuivre du dôme de Barrot (Alpes-Maritimes). Ed. Serre, Nice, 112 p.

OTTO H.H., WOLFRAM H. (2002) – Isotypism and low-dimensional physical properties of $\text{CuAs}_2\text{H}_2\text{O}_3$ (theoparacelsite), the spin-Peierls phase CuGeO_3 and CuSiO_3 . *Z. Kristallogr.*, **217**, pp. 431-434.

ROTH P. (2007) – Minerals first discovered in Switzerland and minerals named after Swiss individuals. Publication privée. Zürich, Suisse (pp. 200-201).

SARP H., ČERNÝ R. (2001) – Theoparacelsite, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{As}_2\text{O}_7$, a new mineral : its description and crystal structure. *Archs. Sci. Genève*, **54** (1), pp. 7-14.

SARP H., MARI G., ROLLAND P. (2002) – A propos de cristaux parfaits de théoparacelsite, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{As}_2\text{O}_7$, de Roua (Daluis et Guillaumes, Alpes-Maritimes, France). *Riviera Scientifique*, **86**, pp. 9-12.

SARP H., ČERNÝ R., BABALIK H., HATİPOĞLU M., MARI G. (2010) – Lapeyreite, $\text{Cu}_3\text{O}[\text{AsO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, a new mineral : its description and crystal structure. *American Mineralogist*, **95**, pp. 171-176.

VINCHON C. (1984) – Sédimentogénèse et métallogénèse du Permien du dôme du Barrot (Alpes-Maritimes). Thèse d'Etat. Document BRGM, n° 70. 445 p.



Figure 6 : Théoparacelsite, olivénite, cuprite, connellite (aiguilles bleues), malachite (boules touffues). Roua Nord 4. Champ de l'image : 2,25 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 2). Photo Yannick Vessely.



Figure 7 : Théoparacelsite décorant l'extrémité des cristaux d'olivénite, gilmarite (à droite), cuprite, malachite. Roua Nord 4. Champ de l'image : 1,83 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 2). Photo Yannick Vessely.



Figure 8 : Théoparacelsite (vert foncé), cornubite (vert clair), cuprite (éclat métallique). Roua Sud 3. Champ de l'image : 0,75 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 1597). Photo Yannick Vessely.



Figure 9 : Théoparacelsite, cornubite, cuprite, malachite. Roua Sud 3. Champ de l'image : 0,50 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 1597). Photo Yannick Vessely.



Figure 10 : Théoparacelsite, trippkéite, cuprite. Roua Sud 3. Champ de l'image : 10,4 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 2200). Photo Pascal Chollet.



Figure 11 : Théoparacelsite, cuprite. Roua Sud 3. Champ de l'image : 1,75 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 2200). Photo Pascal Chollet.



Figure 12 : Théoparacelsite, cuprite. Roua Sud 3. Champ de l'image : 1,75 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 2078). Photo Pascal Chollet.



Figure 13 : Théoparacelsite, cuprite. Roua Sud 3. Champ de l'image : 0,95 mm. Coll. Gilbert Mari (spécimen n° 2078). Photo Pascal Chollet.

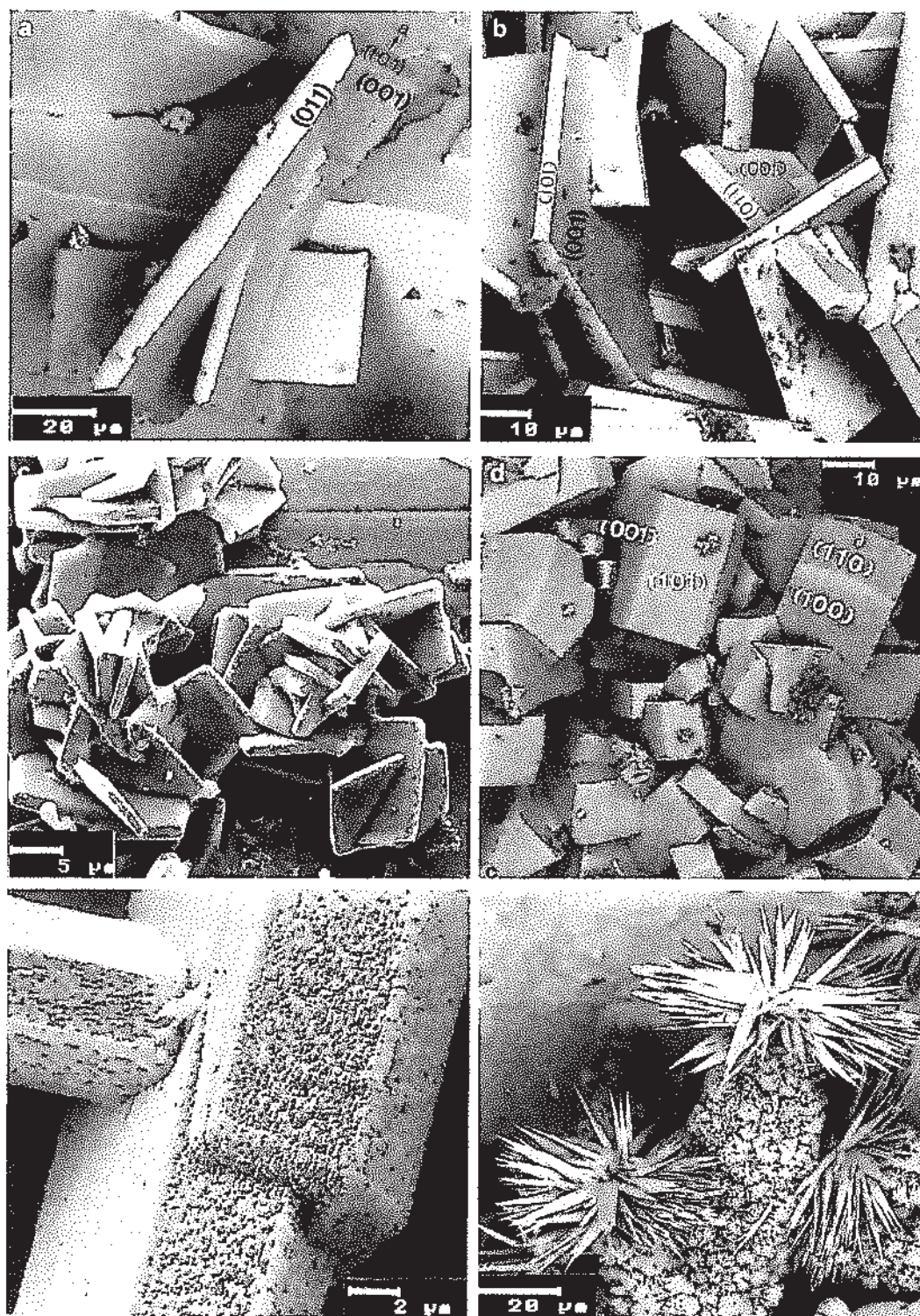


Planche 1 : Théoparacelsite . Roua Nord 4 et Sud 3. a et b : cristaux allongés suivant l'axe a et aplatis sur (001). c : cristaux rectangulaires parfaits. d : cristaux équidimensionnels. e : en pseudomorphose de cristaux d'olivénite. f : cristaux aciculaires sur cornubite. Photographies réalisées au microscope électronique à balayage du Muséum d'Histoire naturelle de Genève par le Dr Jean Wüest.

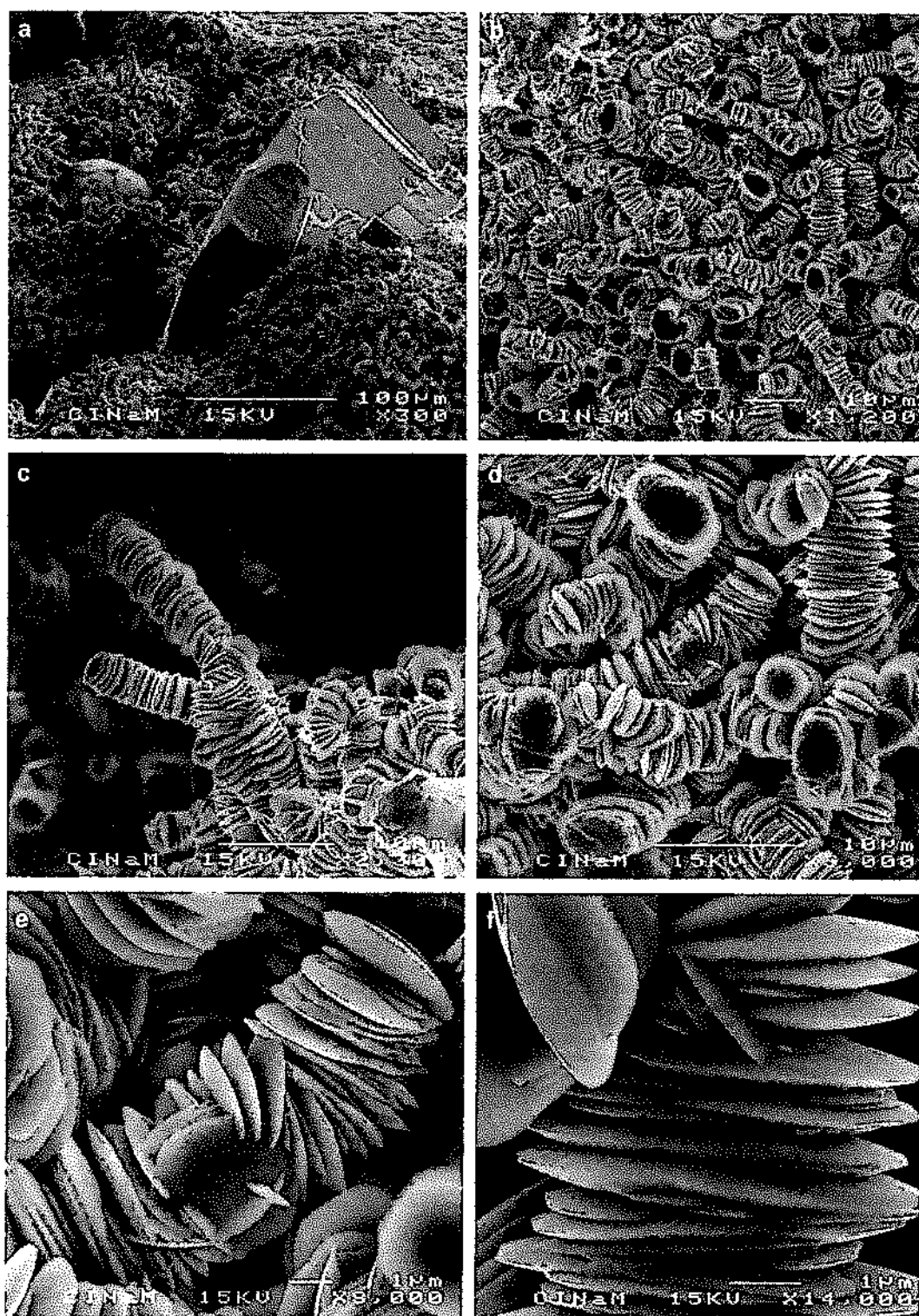


Planche 2 : Théoparacelsite (x 300 à x 14 000). Roua Sud 3. Photographies réalisées au microscope électronique à balayage du Centre interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) par le Dr Olivier Grauby sur le spécimen n° 2200 (voir figures 10 et 11). A x 300 on note la présence de malachite et de trippkéite.