

Section 9 bis Minéralogie

SOMMAIRE

BABKINE J., BOLFA J., GABENISCH : Contribution à l'étude des propriétés magnétiques de quatre familles de minéraux silicates : pyroxènes, amphiboles, épidotes et phyllites.	96
BABKINE et CONQUÉRÉ : Sur de nouveaux gisements de la mackinawite.	104
REITHER et J. BOLFA : Sur un nouveau mode d'obtention d'une série complète de titanomagnétites.	107
TOLLON et PICOT : Sur la paragenèse des minerais filoniens de Salsigne (Aude) présence de matildite.	112
WEIL et SIAT : Sur la magnésioferrite.	118
ZELLER C., BABKINE J., REITHLER J.-C., BOLFA J. et ZELLER F. : Programme de calcul sur ordinateur des diverses corrections à appliquer aux analyses à la microsonde électronique.	122
ZELLER C. et BOLFA J. : Sur la nature minéralogique des spinelles des laves de l'Etna (Sicile).	139
J.-E. DIETRICH : Sur quelques minéraux de la zone d'oxydation du gisement de cuivre de Bou-Skour (Sud-Marocain).	153
Y. DUSAUSOY et J. PROTAS : Structure et composition chimique de la Rodalquillante — $H_3 Fe_2 (TeO_{3/4}) Cl$	154
ZELLER C. et REITHER J.-C. : Relations entre les propriétés physiques des titanomagnétites et leur composition chimique	155

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE QUATRE FAMILLES
DE MINERAUX SILICATES :
PYROXENES, AMPHIBOLES, EPIDOTES ET PHYLLITES**

par

B. GABENISCH, J. BABKINE et J. BOLFA

Introduction

Les minéraux silicatés qui ont fait l'objet de notre étude proviennent des roches métamorphiques des Alpes Internes et de granites des Vosges Méridionales étudiées respectivement par A. NICOLAS (1966) et C. GAGNY (1968).

Ces auteurs ont séparé environ 130 minéraux silicatés dont la susceptibilité magnétique a été mesurée au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy. Nous avons utilisé également les valeurs de la susceptibilité d'une série de pyroxènes provenant du Skaergaard mesurées par R. CHEVALLIER à l'aide du même appareillage.

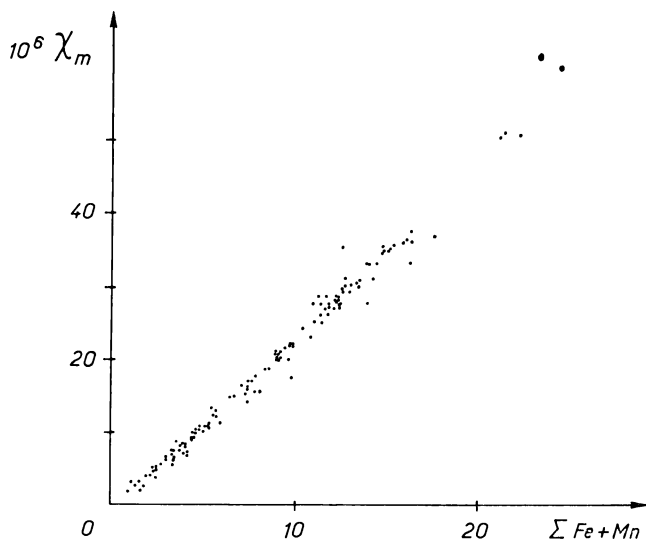


Figure 1. — Variation de la susceptibilité mesurée de l'ensemble des minéraux en fonction de la concentration en ions magnétogènes.

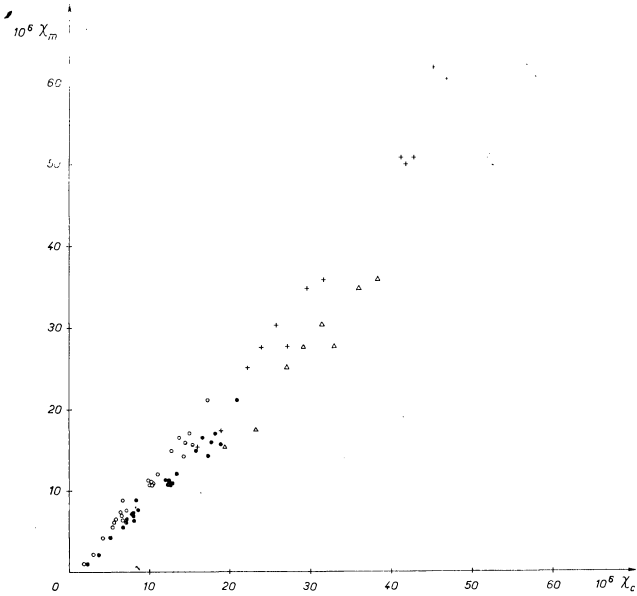


Figure 2. — Relations entre la susceptibilité mesurée et les susceptibilités minimum et maximum calculées des pyroxènes χ_{\min} ○ ● χ_{\max} + △

(● et △ : données de R. CHEVALLIER)

Nous nous proposons d'établir les relations entre la composition de ces minéraux et leurs propriétés magnétiques.

I. — Les méthodes de mesure et de calcul de la susceptibilité

Les mesures de la susceptibilité ont été effectuées à 20° C à l'aide d'une balance magnétique construite par R. CHEVALLIER (1943). L'aimantation des minéraux a été mesurée dans les champs suivants : 4410, 6340, 7660 et 8590 oersteds. La courbe d'aimantation en fonction de l'intensité du champ appliqué est une droite passant par l'origine dans le cas d'un paramagnétique. Si ce paramagnétique contient des impuretés ferromagnétiques la courbe d'aimantation s'incurve au départ et tend vers une droite limite d'équation $\sigma = \sigma_0 + \chi H$ dont la pente donne la valeur de la susceptibilité.

Du point de vue magnétique ces substances peuvent obéir soit à la loi de CURIE LANGEVIN ($\chi = \frac{C}{T}$) soit à la loi plus générale de CURIE

WEISS ($\chi = C/T - \theta$). χ est la susceptibilité, C la constante de CURIE, T la température absolue et θ le point de CURIE paramagnétique. La susceptibilité ne peut être calculée que si on admet la validité de la loi de CURIE LANGEVIN. Connaissant les pourcentages en ions magnétogènes du minéral, sa susceptibilité est donnée par l'expression :

$$\chi = \frac{M_B^2}{3RT} (p_B'^2 x + p_B''^2 y + p_B'''^2 z)$$

M_B est la valeur du magneton gramme de BOHR (5584.8 uem cgs), R la constante des gaz parfaits ($8,3143 \cdot 10^7$ cgs), T la température absolue, p_B' , p_B'' , p_B''' les nombres de magnétons de BOHR relatifs aux

ions Fe^{2+} , Fe^{3+} ; Mn^{2+} , les valeurs utilisées correspondent aux deux valeurs extrêmes trouvées dans la littérature : $p_B' = 5,0$ et $5,5$,

$p_B'' = p_B''' = 5,2$ et $5,9$ (A. MICHEL, 1966). Nous obtenons ainsi pour

chaque minéral deux valeurs de la susceptibilité calculée qui correspondent au maximum et au minimum des valeurs des nombres de magnétons de BOHR. x, y, z sont les nombres d'ions gramme de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} contenus dans un gramme de minéral considéré. Les

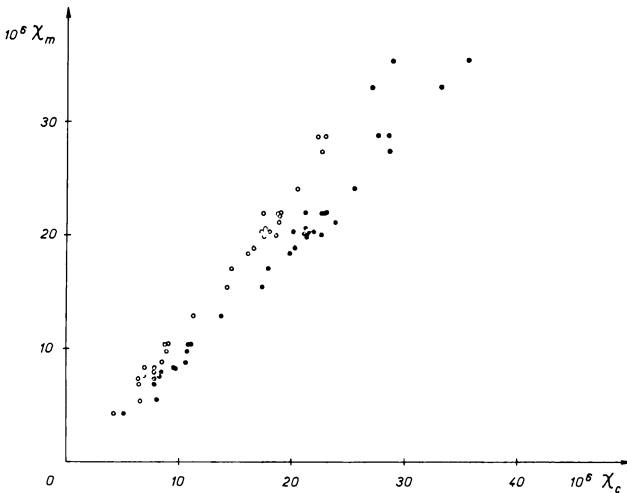


Figure 3. — Relations entre la susceptibilité mesurée et les susceptibilités minimum et maximum calculées des amphiboles.

seuls ions magnétogènes sont les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} ; en effet, les autres ions magnétogènes ne sont généralement pas dosés (Cr^{3+} , Ni^{2+} ,... etc.), ou bien leur existence est mal établie (Ti^{3+} par exemple).

II. — Les travaux antérieurs

De nombreux travaux ont été effectués ces quinze dernières années sur les propriétés magnétiques des minéraux silicatés. KRUGLYAKOVA (1954) a montré sur des phyllites, amphiboles grenats et tourmalines que la susceptibilité mesurée croît avec la teneur en ions

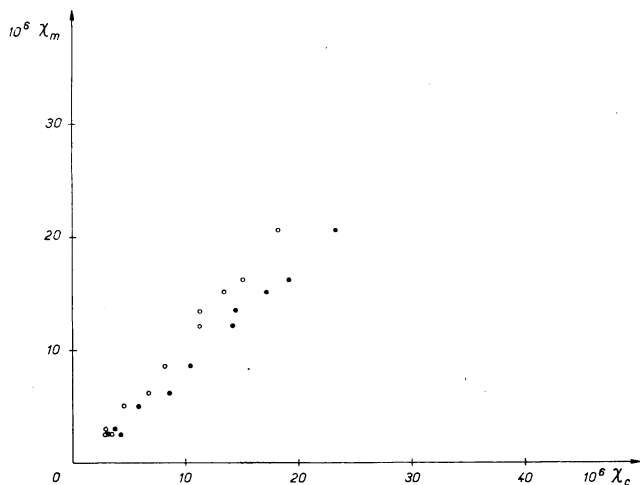


Figure 4. — Relations entre la susceptibilité mesurée et les susceptibilités minimum et maximum calculées des épidotes.

magnétogènes. Ce résultat a été confirmé dans des travaux ultérieurs. NAGATA, YUKUTAKE et UYEDA (1958) ont comparé la valeur de la susceptibilité mesurée à la valeur calculée dans le cas des olivines. Simultanément, divers auteurs entreprenaient une étude analogue sur les pyroxènes orthorhombiques (AKIMOTO, HORAI et BOKU, 1958) et sur les pyroxènes monocliniques (CHEVALLIER et MATHIEU). Les conclusions de ces auteurs sont semblables : la loi de CURIE s'applique avec une bonne approximation pour les faibles concentrations en ions

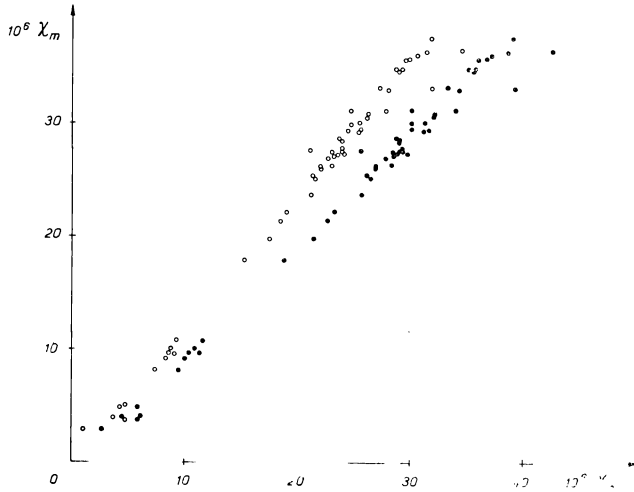


Figure 5. Relations entre la susceptibilité mesurée et les susceptibilités minimum et maximum calculées de phyllites.

magnétogènes alors que la loi de CURIE WEISS est seule valable dans le domaine des concentrations les plus élevées. CHEVALLIER et MATHIEU ont précisé ces résultats par des mesures de la susceptibilité à deux températures différentes permettant ainsi la détermination du point de CURIE paramagnétique. SYONO (1960) a constaté des anomalies magnétiques chez certains minéraux hydratés (amphiboles, biotites, cordierites) qui n'apparaissent pas chez les minéraux anhydres (grenats pyroxènes orthorhombiques). Citons enfin les travaux de VERNON (1965) sur les phyllites et amphiboles et les travaux de PETRUK (1965) sur les chlorites. Ces deux derniers auteurs ont mesuré la susceptibilité des minéraux à l'aide du séparateur isodynamique de FRANTZ.

III. — Résultats de l'étude des propriétés magnétiques des pyroxènes, amphiboles, épidotes et phyllites

Nous avons d'abord envisagé d'établir les relations entre la susceptibilité mesurée et la teneur en ions magnétogènes ; nous avons ensuite comparé les valeurs mesurées et calculées de la susceptibilité. Cette comparaison permet de déterminer la validité de la loi de CURIE. Enfin nous avons tenté de préciser les domaines d'application de la loi de CURIE et de la loi de CURIE WEISS.

1° *Relations entre la susceptibilité et la teneur en ions magnétogènes.*

Nous avons représenté la susceptibilité en fonction du pourcentage en fer total et manganèse pour l'ensemble des minéraux (fig. 1). La susceptibilité croît avec la concentration en ions magnétogènes. Alors que pour les faibles concentrations la variation de la susceptibilité est pratiquement linéaire, il n'en est plus de même pour les fortes teneurs.

On voit que la variation de la susceptibilité en fonction de la teneur en ions magnétogènes est la même quelle que soit la famille considérée.

2° *Relations entre la susceptibilité mesurée et la susceptibilité calculée.*

Nous avons représenté pour chaque famille de minéraux la valeur de la susceptibilité mesurée en fonction des deux valeurs calculées de la susceptibilité (figures 2, 3, 4, 5).

Les deux groupes de points déterminent deux courbes qui sont voisines de la droite $\chi_m = \chi_c$. Ces courbes sont pratiquement linéaires pour les faibles concentrations et dans ce cas la loi de CURIE semble donner une bonne approximation de la valeur de la susceptibilité. Au contraire pour les fortes concentrations, la courbe s'inflé-

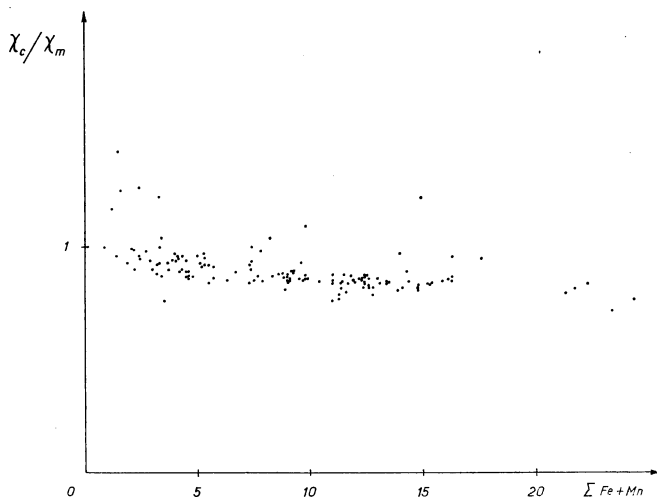


Figure 6. — Variation du rapport χ_c/χ_m en fonction de la teneur pondérale en ions magnétogènes.

chit vers l'axe des susceptibilités mesurées et par conséquent, la loi de CURIE ne permet pas de prévoir les propriétés magnétiques. Pour déterminer la concentration à partir de laquelle la loi de CURIE n'est plus valable nous avons étudié les variations du χ_c/χ_m en fonction de la teneur en ions magnétogènes. En effet, si la loi de CURIE est applicable, ce rapport doit être constant quelle que soit la concentration, la valeur de la constante dépendant du χ_c choisi ; nous avons utilisé

le χ_c minimum. La figure 6 montre que ce rapport $\frac{\chi_c}{\chi_m}$, décroît d'une

manière continue lorsque la concentration en ions magnétogènes augmente. Ce résultat montre que la loi de CURIE ne peut pas être utilisée pour calculer les susceptibilités d'une façon rigoureuse. Par contre, dans le cas de la loi de CURIE WEISS, ce rapport prend la forme $\frac{\chi_c}{\chi_m} = 1 - \frac{\theta}{T}$ qui peut représenter la courbe obtenue, θ variant avec la teneur en ions magnétogènes.

Conclusion

Cette étude montre qu'en toute rigueur la susceptibilité des silicates étudiés ne suit pas la loi de CURIE mais celle de CURIE WEISS. Cependant, cette loi donne une bonne approximation de la susceptibilité pour les faibles concentrations en ions magnétogènes.

BIBLIOGRAPHIE

- AKIMOTO S., HORAJ K. et BOKU T. (1958) — J. Geomag. Geoelect. 10, 7-11.
CHEVALLIER R., MATHIEU S. (1943). — Ann. Phys. Fr. 11, 18 p. 258.
CHEVALLIER R., MATHIEU S. (1958). — Bull. Soc. Chim. Fr. p. 726.
CHEVALLIER R., MATHIEU S. (1959). — Bull. Soc. Chim. Fr. P. 9.
GAGNY C. (1968). — Pétrogenèse des granites des Crêtes. Thèse Nantes.
KRUGLYAKOVA G. I., (1954). — Minér. Mag. Lvov, Geol. Soc., 8, 297-314.
MICHEL A., (1966). — Phénomènes magnétiques et structure. Masson ed.
NAGATA T., YUKUTAKE T. et UYEDA S., (1957). — J. Geomag. Geoelect 9, 51-56.
NICOLAS A., (1966). — Etude pétrochimique des roches vertes et de leurs minéraux entre Dora Maira et Grand Paradis (Alpes Piémontaises). Thèse Nantes.
PETRUK W., (1965). — Can. Minér. 8, 372-76.
SYONO Y., (1960). — J. Geomag. Geoelect. 11, 85-93.
VERNON R.-H., (1961). — Am. Minér. 46, 1141.

*Laboratoire
de Minéralogie et Cristallographie
Faculté des Sciences de Nancy
94, avenue de Lattre-de-Tassigny*

SUR DE NOUVEAUX GISEMENTS DE LA MACKINAWITE *

par

J. BABKINE et F. CONQUÉRÉ

Après un bref historique, les propriétés optiques exceptionnelles de la mackinawite (sulfure de fer quadratique pouvant contenir du nickel et du cobalt) ont été exposées et comparées à celles de la vallériite, les deux minéraux ayant été pendant longtemps confondus malgré de légères différences de teinte et de pouvoir réflecteur. Les gisements déjà décrits ont été rappelés : dans les concentrations métallifères, cuprifères et cupro-nickelifères, disséminées dans les roches basiques et ultrabasiques et enfin dans les météorites.

A l'exception d'un seul gisement les auteurs se sont surtout intéressés à la mackinawite associée aux sulfures accessoires des différentes roches basiques et ultrabasiques aussi bien plutoniques qu'effusives. Dans beaucoup de celles-là ce minéral est décrit pour la première fois ; c'est le cas en particulier de l'ensemble des roches volcaniques.

1° Dans le gisement plombo-zincifère et cuprifère d'Aïn-Barbar (Algérie) la mackinawite se trouve en lamelles plus ou moins régulières, en général orientées dans la chalcopryrite (parfois associée à la cubanite), laquelle forme de petits globules de quelques dizaines de microns inclus dans la blende ferrifère.

2° Dans les roches basiques et ultrabasiques grenues la mackinawite a été observée dans des complexes intrusifs de type distinct :

— dans les lherzolites, ariègites, lherzites, etc. des formations ultrabasiques des Pyrénées ;

— dans les peridotites, pyroxénites et gabbros de la série ophiolitique de Kakoulima (Guinée) ;

— dans les péridotites et gabbros de différents complexes basiques : Dunbennam (Ecosse), île de Rum (Hebrides) et de Panja Glava (Serbie) ;

* résumé de la communication.

— dans une luscladite de Papenoo (Tahiti).

Dans les roches microgrenues ce minéral n'a été trouvé que dans une dolérite quartzifère de Madagascar.

Dans toutes ces roches la mackinawite peut se présenter soit sous la forme de très fines inclusions vermiculaires et lamellaires parfois orientées dans la pentlandite et plus rarement dans la chalcopyrite, soit sous la forme de plages plus grandes (quelques dizaines de microns) également incluses dans ces mêmes minéraux ; exceptionnellement elle peut être associée à la pyrrhotine. Il faut noter que dans beaucoup de cas la valleriite est présente dans la roche.

3° Dans les roches volcaniques la mackinawite est beaucoup plus rare et sa présence n'a jamais été encore signalée. Nous l'avons observée dans des types variés : une basanitoïde de Nosy Mitsio (Madagascar), un basalte labradorique de Taroa Woon (Tibesti) et un basalte porphyrique d'Anjouan (Comores). Elle forme des lamelles plus ou moins régulières, en général orientées dans la pentlandite ou la chalcopyrite. Ces sulfures étant inclus dans les phénocristaux des minéraux ferro-magnésiens.

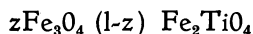
Dans la majorité des cas la mackinawite forme avec la pentlandite et la chalcopyrite des associations qui rappellent des textures d'exsolutions. Il faut donc envisager l'existence de solutions solides Fe S - (FeNi)₉ S₈ et Fe S - Fe Cu S₂ stables à hautes températures, ce qui paraît être confirmé par les données expérimentales. Pourtant l'hypothèse de remplacement n'est pas à rejeter entièrement ; en effet celui-ci est possible dans le cas de certaines grandes plages. De plus, contrairement à l'opinion de la plupart des auteurs, la mackinawite n'est pas liée à la serpentinisation ; on peut seulement remarquer que les grandes plages de ce minéral se rencontrent plus fréquemment dans les roches serpentinisées.

Quatre nouvelles analyses de mackinawite, effectuées à la microsonde ont été présentées : l'un des cristaux analysés ($[\text{Fe}_{0,91}\text{Ni}_{0,06}\text{Co}] \text{S}$) est associé à la pyrrhotine dans une ariégite (Prades Ariège), le second ($[\text{Fe}_{0,91}\text{Ni}_{0,06}\text{Co}] \text{S}$) est inclus dans la chalcopyrite d'une webstérite (Kakoulima, Guinée), les deux derniers ($[\text{Fe}_{0,92}\text{Ni}_{0,08}\text{Co}_{0,02}] \text{S}$ et $\text{Fe}_{0,89}\text{Ni}_{0,08}\text{Co}_{0,02}] \text{S}$) dans la pentlandite d'une allivalite (Dunbennam, Ecosse). La comparaison de ces analyses avec celles déjà existantes montre qu'il ne semble pas exister de relation directe entre l'importance des substitutions de Fe par Ni et Co et le type de gisement. De même, le manque de données analytiques ne permet pas d'affirmer qu'il y ait un lien entre la composition de la mackinawite et la

nature du minéral hôte, toutefois les mackinawites associées à la pentlandite paraissent être plus riches en cobalt. Enfin, compte tenu de la faible précision des analyses, il semble que la formule $M_{1+x}S$, avec $x = 1,05$ à $1,07$, proposée par différents auteurs, soit prématurée. Il est donc préférable de conserver pour la mackinawite la formule plus générale $M S$ qui paraît être en meilleur accord avec l'ensemble des données chimiques existantes (analyses complètes et partielles).

*Laboratoires de Minéralogie
de la Faculté des Sciences de Nancy
et du Museum National d'Histoire naturelle
de Paris*

SUR UN NOUVEAU MODE D'OBTENTION D'UNE SERIE COMPLETE DE TITANOMAGNETITES



par

J.-C. REITHLER et J. BOLFA

I. — Introduction

Parmi les solutions solides du système ternaire FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 (fig. 1), il existe une série d'importance primordiale entre la magnétite Fe_3O_4 et l'ulvospinelle Fe_2TiO_4 .

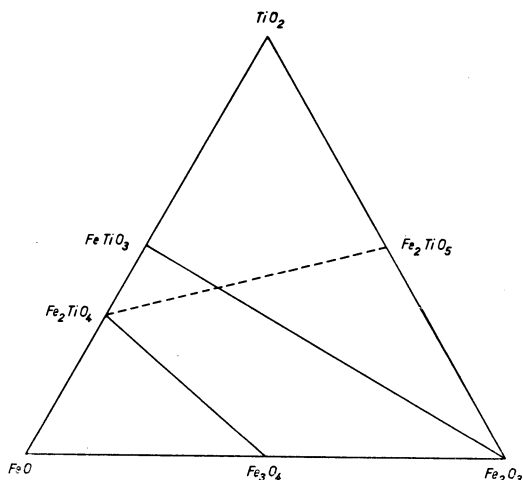


Fig. 1

Ces solutions solides, appelées titanomagnétites, possèdent une structure spinelle et leur constitution peut être écrite sous la forme : $z\text{Fe}_3\text{O}_4 (1-z) \text{Fe}_2\text{TiO}_4$.

II. — Travaux antérieurs

De nombreux auteurs ont réalisé la synthèse de l'ulvospinelle et de la série de solutions solides qu'il forme avec la magnétite. Les différents types de méthodes utilisées sont les suivantes :

1° Chauffage en tubes scellés sous vide des mélanges de fer métal, de Fe_2O_3 et de TiO_2 (BARTH et POSNJAK 1932 (1) - FORSTER et HALL, 1965 (2)).

2° Chauffage du mélange Fe, Fe₂O₃, TiO₂ comprimé sous forme de pastilles (frittage) dans des tubes scellés sous vide (AKIMOTO, KATSURA et YOSHIDA, 1957 (3) - JANIKOV et LATYCH, 1962 (4) - GHORBANIAN et POIX, 1965 (5)).

3° Réaction directe entre FeO et TiO₂, Fe₃O₄ et TiO₂, Fe₃O₄ et Fe₂TiO₄ (POUILLARD, 1949 (6) - BASTA, 1960 (7) - GHORBANIAN et POIX, 1965 (5)).

4° Réduction par des mélanges gazeux de mélanges de Fe₂O₃ et TiO₂ (POUILLARD, 1949 (7) - TAYLOR, 1964 (8) - REITHLER et BOLFA, 1966 (9)).

III. — Description de la méthode utilisée pour la synthèse des titanomagnétites

1° Préparation des mélanges de départ.

Les mélanges de départ ont été choisis de manière à obtenir les valeurs de z suivantes : 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1.

Pour réaliser ces mélanges, nous avons copécipité par l'ammoniaque des quantités calculées de chlorure ferrique en solution et de tétrachlorure de titane. Le précipité obtenu est grillé à 1100° C afin d'obtenir le mélange intime des deux oxydes. Ces produits de départ ont été analysés chimiquement afin de vérifier la conformité des proportions de Fe₂O₃ et TiO₂ avec le paramètre z choisi à priori.

Fe₂O₃ est dosé par une solution titrée de Cr₂O₇K₂ en présence de diphénylamine sulfonate de Ba après réduction de tout le fer à l'état ferreux par TiCl₃. TiO₂ est dosé colorimétriquement par son complexe avec l'eau oxygénée. - (BLANCHET et MALAPRADE, 1967 (10)).

2° Réduction des mélanges de Fe₂O₃-TiO₂.

La réduction des mélanges d'oxydes se fait dans un montage identique à celui décrit par MARION (1955-11) : Le four laboratoire maintenu à 800° C, dans lequel est placé une nacelle en nickel contenant le mélange Fe₂O₃ - TiO₂, est traversé par un courant gazeux constitué d'hydrogène et de vapeur d'eau. La proportion de vapeur d'eau par rapport à l'hydrogène est fixée en faisant barboter l'hydrogène dans de l'eau contenue dans une enceinte thermostatée dont la température maintient la pression de vapeur d'eau constante. De ce fait le rapport hydrogène sur vapeur d'eau fixe les conditions de réduction compatibles avec le diagramme de réduction des oxydes de fer donné par CHAUDRON (1921 - 12).

3° Etude des produits obtenus.

L'étude radiocristallographique des produits obtenus laisse apparaître une variation continue du paramètre de la maille spinelle avec le paramètre z . En outre, cette étude permet de constater la présence de faibles quantités soit de FeO , soit de $FeTiO_3$ à côté de la phase titanomagnétite.

Nous avons appliqué au paramètre de la maille spinelle, la relation que ZELLER et BABKINE (1965 - 13) ont déduit de 163 mesures relevées dans la littérature, relation qui relie le paramètre a de la maille des titanomagnétites à leur chimisme exprimé par les variables $X = Fe/(Fe + Ti)$, $Y = 32 (Fe + Ti)/O$ (AKIMOTO et KATSURA 1959, 14).

$$a = 6,943 + 0,912 X + 0,0776 Y - 0,0551 XY$$

Dans le cas des titanomagnétites que nous avons préparées, $Y = 24$ et le paramètre X vaut :

$$X = \frac{8,805 - a}{0,4105}$$

Le tableau suivant donne en fonction du paramètre z choisi au départ, la valeur du paramètre a de la maille, celle du paramètre X déduit de a et la valeur réelle du paramètre z .

z au départ	0,8	0,6	0,4	0,2	0
Paramètre a	8,448	8,463	8,487	8,514	8,528
de la maille					
X calculé	0,870	0,833	0,775	0,709	0,675
z réel	0,610	0,499	0,325	0,127	0,025

IV. — Mécanisme de la réaction de formation des titanomagnétites

Dans le but d'étudier le mécanisme de ces réactions de réduction nous avons utilisé comme four laboratoire celui d'une thermobalance, afin de pouvoir suivre les variations de masse du mélange des oxydes (REITHER, BOLFA 1967 - 15).

Nous avons adapté à la thermobalance munie de sa cloche prévue pour les essais sous atmosphère contrôlée un dispositif saturateur analogue à celui décrit précédemment.

La figure 2 reproduit la courbe de la variation de masse en fonction du temps.

L'analyse de cette courbe permet de mettre en évidence deux phénomènes au cours du processus de réduction.

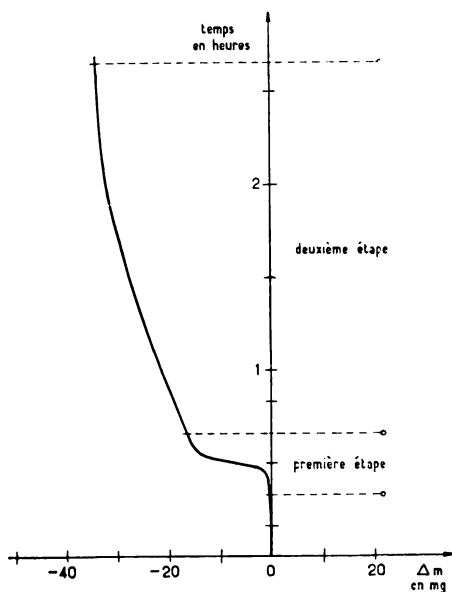


Fig. 2

La réduction du mélange débute après 20 mn environ, temps nécessaire à l'établissement de l'atmosphère réductrice à l'intérieur du tube laboratoire.

La première étape de la réduction, d'une durée d'environ 20 mn également, conduit à une diminution de masse d'environ 16,5 mg pour une masse d'oxydes au départ de 498 mg. Cette perte de masse correspond approximativement à la réduction du mélange Fe_2O_3 , TiO_2 en une solution solide du type $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(1-x)$ FeTiO_3 (ferri-ilménite avec $x = 0,33$).

La deuxième étape, beaucoup plus longue, d'une durée d'environ 2 heures, pendant laquelle la diminution de masse est continue, conduit à la réduction totale de tout le fer ferrique en fer ferreux (33 mg), ce qui correspond à la formation de l'ulvospinelle.

La phase finalement obtenue lors de la réduction complète correspond à l'ulvospinelle, comme nous avons pu le vérifier aux rayons X après avoir laissé refroidir l'échantillon dans le four balayé par un courant d'azote.

D'autres expériences sont en cours pour étudier les phases intermédiaires. En effet, il sera intéressant de pouvoir déterminer la structure exacte de la phase correspondant à la fin de la première étape de réduction, afin de préciser s'il s'agit d'un ferri-ilménite rhomboédrique $x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{FeTiO}_3$ ou d'une phase à structure spinelle lacunaire de type « titanomagnétite généralisée » (substance résultant de l'oxydation d'une titanomagnétite). Il serait en outre intéressant de pouvoir déterminer les limites de stabilité de la phase cubique afin de pouvoir expliquer certains phénomènes d'exsolution observés sur des minéraux naturels.

*Laboratoire
de Minéralogie et Cristallographie
Faculté des Sciences
94, avenue de Lattre-de-Tassigny
54 - NANCY*

BIBLIOGRAPHIE

1. T.F.W BARTH et E. POSNJAK, Z. Kristallogra., 82, 1932, p. 325.
2. R.-H. FORSTER et E.-O. HALL, Acta Cryst., 18, 1965, p. 857.
3. S. AKIMOTO, T. KATSURA et M. YOSHIDA, J. Geomag. Geol., 9, 1957, p. 165.
4. B.-A JANIKOV et I.-K. LATYCH, Geol. rudn. Mesterozdh. S.S.S.R., 4, 1962, p. 130.
5. J. GHORBANIAN et P. POIX, C.R. Acad. Sc. Paris t. é61, 1965, p. 3625.
6. E. POUILLARD, Ann. Chim., 5, 1949, p. 164.
7. E.-Z. BASTA, N. Jb. Minér., Abh. 94, 1960, p. 1017.
8. R.-W. TAYLOR, Am. Min., 49, 1964, p. 1016.
9. J.-C. REITHLER et J. BOLFA, C.R. Acad. Sc. Paris t. 262, 1966, p. 537.
10. M.-L. BLANCHET et L. MALAPRADE, Chimie Analytique, 49, 1967, p. 11.
11. F.MARION, Doc. Métallurgique, 87, 1955, p. 136.
12. G. CHAUDRON, Ann. Chim., 16, 1921, p. 221.
13. C. ZELLER et J. BABKINE, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 250, 1965, p. 1375.
14. S. AKIMOTO et T. KATSURA, J. Geomag. Geol., 10, 1959, p. 69.
15. J.-C. REITHLER et J. BOLFA, C.R. Acad. Sc. Paris, 265, 1967, p. 1157.

SUR LA PARAGENESE DES MINERAIS FILONIENS DE SALSIGNE (AUDE). PRESENCE DE MATILDITE

par

F. TOLLON et P. PICOT

La matildite Ag Bi S_2 a été observée dans les minerais du filon Fontaine de Santé (10° Niveau, abatage 0 - 115 Nord) de la Mine de Salsigne (Aude).

Ce filon est situé sur la principale faille Nord-Sud de la mine. Au mur se trouvent des alternances calcaires dolomitiques - grès, au toit, des grès et schistes qui sont stratigraphiquement supérieurs aux roches du mur (D. G. REYNOLDS, 1965). La faille est composée de cinq ou six branches s'anastomosant entre elles, avec un pendage de 45 à 55° vers l'Est, ainsi est délimitée une zone cataclasée de 5 à 10 mètres de puissance.

La minéralisation est nettement filonienne avec une gangue quartzo-carbonatée : essentiellement quartzreuse au voisinage d'épontes de grès, et formée en majeure partie de dolomie, sidérite et calcite près d'épontes dolomitiques. Le mispickel et la pyrite sont les sulfures les plus abondants. Parfois, très localement, la pyrrhotite est bien développée ainsi que la chalcopyrite. Des aiguilles de bismuthinite et de bismuth natif sont fréquemment visibles dans le quartz ou la dolomie.

Les échantillons étudiés ont été prélevés dans une zone où la gangue dolomitique domine (abatage 0 - 115 Nord - 10° niveau). Les teneurs moyennes dans le minerai abattu sont : Au 12, 1 g/t, Ag 35 g/t, Bi 630 g/t, Pb 280 g/t, Cu 0,32 %, avec 12,3 % de mispickel et 8,6 % de pyrite et pyrrhotite.

Les espèces métalliques reconnues en sections polies sont : mispickel, pyrite, marcasite, pyrrhotite, chalcopyrite, blende, stannite, galène, pearcëite, matildite, bismuth natif, bismuthinite.

Mispickel. — Il est très abondant, souvent automorphe ou subautomorphe, généralement très craquelé et traversé par des filonnets de galène, bismuth, bismuthinite, chalcopyrite, fréquemment associé à la pyrite qui semble postérieure.

Pyrite. — Elle se présente très abondamment sous deux aspects :

1) massive, subautomorphe, parfois associée au mispickel (elle est alors souvent recoupée par des filonnets de galène, de bismuth et bismuthinite) ;

2) en plages plus fines, souvent déchiquetées et parfois associées à de la magnétite (elle correspond alors à un épisode de transformation d'origine hypogène de la pyrrhotite).

Pyrrhotite. — Elle est assez rare, par suite d'une transformation en un mélange de pyrite et magnétite. On la trouve à l'état résiduel dans le mispickel, dans certaines pyrites et dans la chalcopyrite.

Chalcopyrite. — Elle est localement abondante, et dans certains échantillons forme le constituant essentiel. Elle cimente souvent des fractures dans le mispickel et la pyrite. Elle est souvent associée à la galène, au bismuth natif et à la bismuthinite.

Blende. — Elle est assez rare, parfois sous forme de petites étoiles dans la chalcopyrite, parfois en association avec un peu de stannite.

Stannite. — Elle est rare, parfois associée à la chalcopyrite et à la blende, ou indépendante, en bordure de cristaux de mispickel. Son anisotropie est assez faible, sa couleur légèrement olivâtre ; il s'agit d'une stannite banale type Cornouailles.

Galène. — Elle est abondante, et, avec la chalcopyrite et le bismuth natif, cimente les fractures du mispickel et de la pyrite. Le bismuth natif lui est généralement associé, et elle renferme très fréquemment des lamelles anisotropes de matildite.

Pearcëite. — $(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11}$. — Elle est assez rare, parfois associée à la chalcopyrite, plus souvent à la galène et la plupart du temps en bordure des plages de galène. Elle se caractérise par un pouvoir réflecteur nettement plus bas que celui de la galène, par une anisotropie nette dans des teintes vertes et, surtout, par une corrosion assez facile à la lumière de la lampe à arc. La corrosion est moins frappante cependant que pour la polybasite. La pearcëite ne présente pratiquement pas de réflexions internes à la différence des argents rouges.

Matildite. — $Ag Bi S_2$ — Elle est assez fréquente, toujours ou presque toujours, incluse dans la galène dont elle se distingue, en lumière naturelle, par un pouvoir réflecteur légèrement plus élevé et une nuance jaunâtre. Elle présente une anisotropie assez nette, mais dans des teintes peu caractéristiques : brun-jaune ou gris-brun (fig. 1 et 2).

Par contre, la texture est très caractéristique et ne peut se confondre avec aucune autre : en effet, comme dans le gisement de Schapbach (Forêt Noire), la matildite se présente dans la galène sous forme d'un réseau de fines lamelles enchevêtrées en un agencement visiblement pseudo-cubique. Les lamelles principales atteignent 0,1 mm

de long pour 0,02 mm de large. Entre ces grandes lamelles on observe un réseau très fin de lamelles beaucoup plus fines alternant avec de la galène. Il s'agit visiblement d'exsolution dans les clivages de la galène.

Une étude qualitative à la microsonde de Castaing a mis en évidence le bismuth et l'argent dans ces lamelles. Dans les intervalles entre lamelles, un balayage automatique (Scanning) fait apparaître simultanément bismuth, argent et plomb. La matildite et de la galène n'étant point miscibles, il s'agit probablement d'une association très fine de ces deux minéraux, en éléments de dimensions inférieures au pouvoir séparateur de la sonde.

Ce procédé d'analyse montre encore la présence de très petites quantités de bismuth et d'argent dans les galènes où la matildite ne s'est pas exprimée.

Indépendamment des lamelles incluses dans la galène, on observe parfois de petits amas homogènes de matildite, sans galène associée. Les caractères optiques ne sont pas différents.

Bismuth natif. — Il est très fréquent, et, dans certains échantillons, devient même très abondant. Il est toujours associé à la galène, sous forme de grandes plages (0,5 mm un maximum), biréfléchantes et présentant des systèmes de macles complexes, ou en agrégats lamellaires disposés dans les clivages de la galène et rappelant les enchevêtrements de matildite. On voit entre nicols croisés que le bismuth natif, disposé suivant une direction de clivage de la galène, est souvent relayé par une lamelle de matildite qui s'oriente dans le même clivage (fig. 1 et 2).

Bismuthinite. — Elle est moins abondante que le bismuth natif et lui est généralement associée dans la galène ou en bordure de la chalcopryrite. On la rencontre en fines inclusions dans la pyrite automorphe ou en filonnets sécants. Des aiguilles très fines, dans la dolomie ou le quartz présentant l'association $\text{Bi-Bi}_2 \text{S}_3$.

Liaison de l'argent avec les autres métaux

Le premier minéral qui s'est déposé est le mispickel automorphe. Il a été suivi par de la pyrrhotite en grande partie transformée postérieurement en pyrite avec magnétite, puis par de la pyrite subautomorphe. Après cataclase de ces minéraux majeurs (21 % du minerai tout-venant), on trouve dans leurs fissures (10 à 100 μ) ou en plages atteignant 1,5 mm dans la gangue carbonatée : pyrite, chal-

copyrite, blende, stannite, galène, pearcëite, maltildite, bismuth natif, bismuthinite. Ces dépôts secondaires représentent moins de 1 % du minerai du filon « Fontaine de Santé ». Cependant, ils en forment la partie économique la plus intéressante.

Il faut noter que dans ce filon aux teneurs peu élevées en or (12 g/t) nous n'avons pu observer ce métal natif sur les sections polies, tandis qu'il apparaît dans d'autres minerais beaucoup plus riches de Salsigne (TOLLON, 1967).

La présence de matildite, associée à la galène et au bismuth natif dans certains minerais filoniens de Salsigne, suggère la possibilité d'une relation génétique étroite entre le plomb, le bismuth et l'argent. Mais cette relation ne semble pas pouvoir être généralisée à l'ensemble du gisement. En effet, les minerais en imprégnation dans les grès (« grès riches ») présentent en général une teneur en bismuth relativement très forte (proche de 1 %) bien qu'ils soient presque dépourvus de plomb et d'argent (TOLLON et ORLIAC, 1966).

Le filon « Fontaine de Santé » est relativement pauvre en argent (35 g/t) ; celui-ci est porté par la matildite et la pearcëite. Le minerai de ce filon ne contient ni proustite, ni argent natif qui existent en petits grains associés à la galène ou à la chalcopyrite dans des minerais plus riches en argent (200 g/t pour le type filons Ramèles).

Température du dépôt

L'association matildite-galène, bismuth natif-bismuththinite, dans le filon « Fontaine de Santé » fournit quelques indications sur la température de dépôt de la dernière phase de la minéralisation.

La coexistence Bi-Bi₂S₃ indique une température inférieure à 265° C, d'après SCHENCK et PARDUN (1933), de l'ordre de 271° C pour GODOVIKOV et KOLONINE (1964).

Ag Bi S₂ et Pb S forment une série continue de solutions solides à température élevée. Au-dessous de 225° C, la matildite orthorhombique se sépare sous forme de lamelles dans la galène : « La distribution et l'agencement peuvent être très semblables à celles de la kamacite et de la plessite dans les fers météoriques. L'équivalent de la kamacite est ici la matildite en lamelles, la galène étant l'équivalent de la plessite ». (RAMDOHR, 1938-1955.)

Les lamelles de matildite, observées à Salsigne, en fin réseau dans la galène semblent bien prouver qu'il y a eu exsolution et que, par

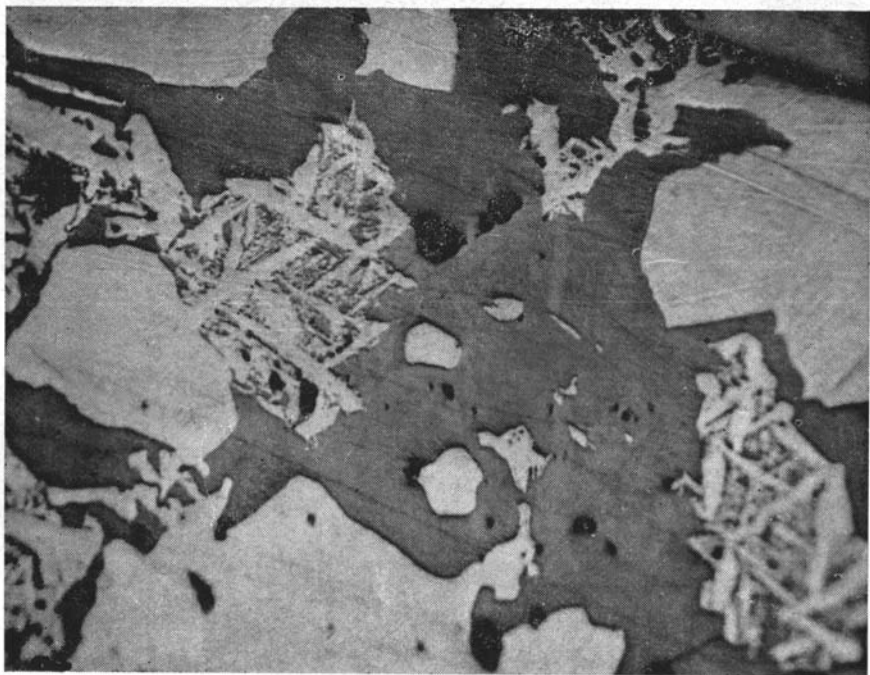


Figure 1. — Dans cette plage de galène (gris), le bismuth natif (blanc) se présente en plages irrégulières ou en lamelles disposées suivant les directions de clivages de la galène ; on distingue très mal les lamelles de matildite ayant un pouvoir réflecteur légèrement plus élevé que celui de la galène. Lumière naturelle x 220.

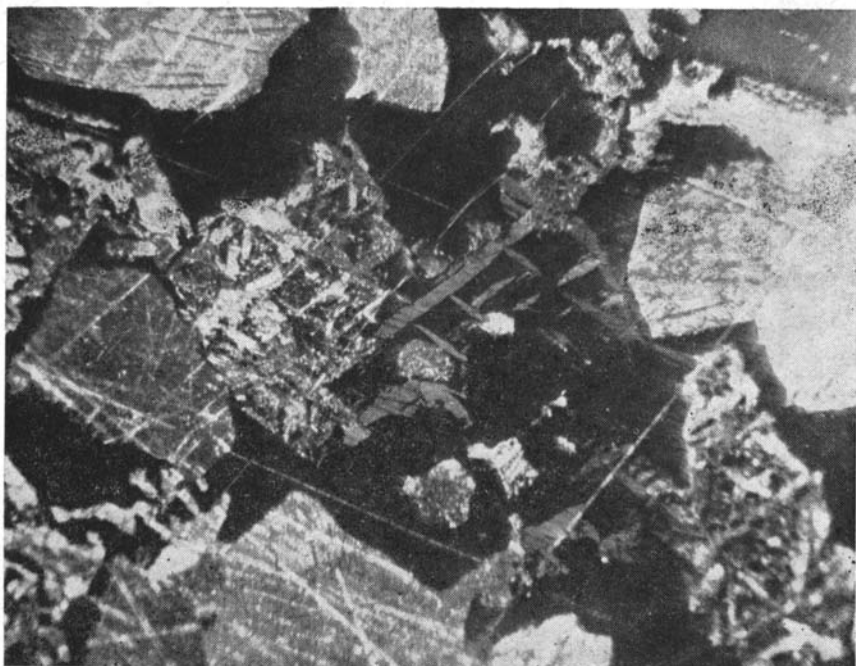


Figure 2. — En lumière polarisée, les lamelles de matildite (gris foncé) présentent une anisotropie assez nette, contrastant sur la galène (noir). Ces lamelles relaient celles de bismuth natif (gris), s'orientant ainsi dans les mêmes clivages de galène. Lumière polarisée x 220.

conséquent, le dépôt s'est produit au-dessus de 225° C ou tout au moins de 195° C comme l'indiquent les études de GRAHAM (1951) et VAN HOOK (1960).

Dans ces conditions, les petites plages homogènes de matildite sans galène associée, se seraient déposées sous forme de phase α - Ag Bi S₂ cubique qui, d'après P. RAMDOHR (1938-1955), se transformerait en matildite au-dessous de 195° C (GELLER et WERNICK, 1959).

BIBLIOGRAPHIE

- GELLER S. and WERNICK J.-H., 1959. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure : Ag Sb Se₂, Ag Sb Te₂, Ag Bi S₃, Ag Bi Se₃. Acta Cryst., V. 12, pp. 46-54.
- GODOVIKOV et KOLONINE, 1964. (Sur le bismuth natif en tant que thermomètre géologique) en Russe. Akad. Nauk. S.S.S.R. Sibir. Otdel., Trudy inst. Géol. Geofiz., n° 30, pp. 7-29, 30-46.
- GRAHAM A.-R., 1951. Matildite, aramayoïte, miargyrite. Am. Miner., V. 36, pp. 436-449.
- RAMDHOR P., 1938. Über schappacit, matildit, und den silberund wismut-gehalt mancher bleiglanze : Sitzungberichte der Preuss, Akad. Wiss., Phys. Math. Klasse., pp. 71-91.
- RAMDHOR P., 1955. Die erzmineralein und ihre ver wachungen, Akademik-Verlag, Berlin., 875, pp.
- REYNOLDS D.-G., 1965. Geology and mineralization of the Salsigne Gold Mine, France. Econ. Geol., Vol. 60, n° 4, pp. 772-791.
- SCHENCK R. and PARDUN H., 1933. Untersuchungen über die chemischen systeme der Lenard phosphore, I. zeitscher. anorg. allgem. Chem., V. 211, pp. 211, pp. 209-221.
- TOLLON F. et ORLIAC M., 1966. Minéralisation des épontes gréseuses des filons aurifères de Salsigne (Aude). C. R. Acad. Sc. Paris, t. 262, p. 1040-1042.
- TOLLON F., 1967. L'or natif dans les minerais de Salsigne (Aude). C. R. Acad. Sc. Paris, t. 264, p. 1372-1374.
- VAN HOOK H.-J., 1960. The ternary system Ag₂S, Bi₂S₃, PbS. Econ. géol., Vol. 55, pp. 759-788.

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie
Faculté des Sciences de Toulouse
et
Centre Scientifique et Technique d'Orléans
« La Source »*

SUR LA MAGNESIOFERRITE

par

A. SIAT et R. WEIL

La magnésioferrite ou magnoferrite est théoriquement le ferrite de magnésium $MgFe_2O_4$. Ce spinelle inverse, préparé par synthèse à partir des oxydes coprécipités de leurs chlorures en proportion équimoléculaire et calcinés vers 550° , a été étudié par CHAUDRON et FORESTIER (1925, 1926, 1928) au point de vue de ses propriétés thermiques et magnétiques, dans le cadre du système $Fe_2O_3 - MgO$ (système également étudié par ROBERTS et MERWIN (1939), et par Mademoiselle A. SERRES, (1929).

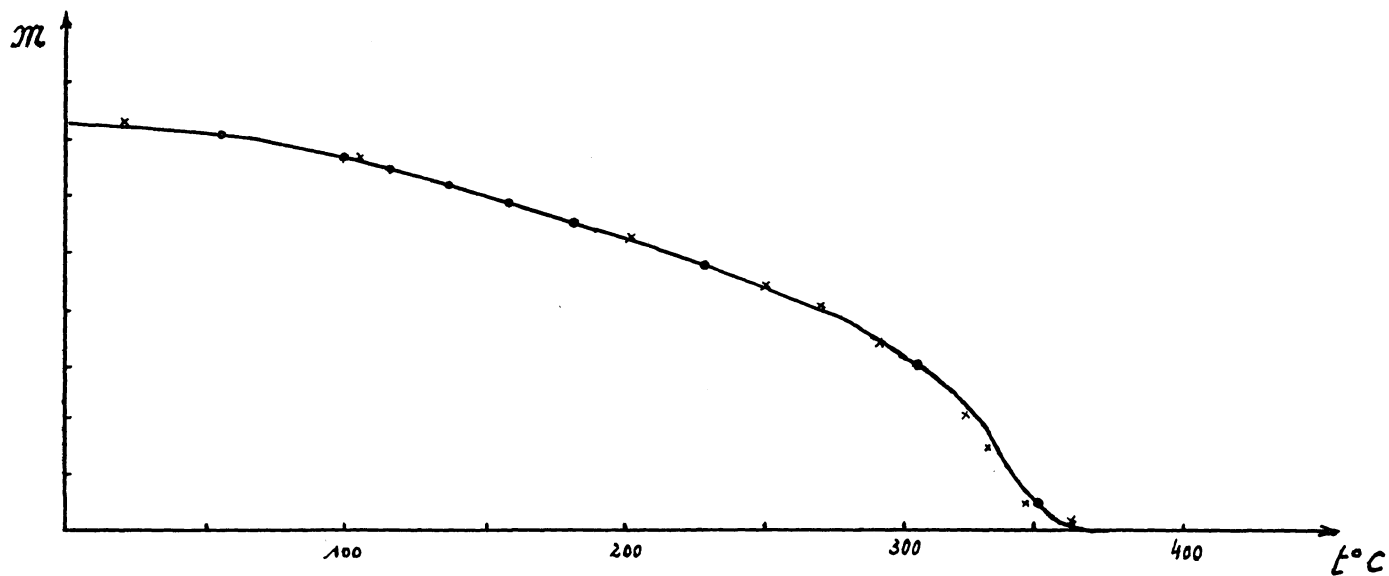
Le point de CURIE est à $324^\circ C$ (310° pour la température de transformation selon CHAUDRON et FORESTIER) qui s'élève jusqu'à $400^\circ C$ pour un faible excès de Fe_2O_3 formant une solution solide du ferrite dans le sesquioxyde (56 % molécules Fe_2O_3).

Dans la nature, le ferrite de magnésium stoechiométrique ne se rencontre pas. Cela est dû aux conditions mêmes de formation de cette espèce minérale ; si l'on excepte le gisement de Schelingen (Forêt-Noire, Pays de Bade) — et qui, comme nous le montrerons, ne renferme pas le véritable ferrite de magnésium — les autres gisements sont liés à des formations volcaniques fumeroliennes, c'est-à-dire à l'action de vapeurs et de gaz sur des minéraux préexistants. C'est ainsi qu'au Vésuve, la magnésioferrite s'est formée à partir de la roche encaissante par l'action de vapeurs métallifères (vraisemblablement $FeCl_3 + H_2O$), l'excès de fer cristallisant sous forme d'hématite épitaxique (HINTZE, 1933), (LACROIX, 1892), (ROYER, 1928).

SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (1861) a reproduit la magnésioferrite en octaèdres noirs à éclat métallique par l'action d'un courant d' HCl sur un mélange $MgO-Fe_2O_3$ fortement calciné, pendant 2-3 heures à $900-950^\circ C$. Ces conditions se rapprochent beaucoup des conditions naturelles. DRAPER (1935) l'a également reproduite de la même façon.

La magnésioferrite est un constituant important du système $MgO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ à une température ($1.225^\circ C$) beaucoup plus élevée que celle des conditions fumerolliennes. (MUAN et OSBORN 1956, MUAN 1958).

La magnésioferrite du Vésuve (échantillons 201, n° 115, 116, 117, 118 de la Collection de Minéralogie de l'Université de Strasbourg) se présente sous forme d'octaèdres très allongés suivant un axe qua-



Courbe thermomagnétique. Magnésioferrite Vésuve. Echant. 116 Coll.Min. STRASBOURG

- ○ points relevés au chauffage
- × × points relevés au refroidissement

ternaire, prenant ainsi un aspect d'octaèdres quadratiques, pouvant atteindre 8 mm de long et 5 mm suivant le côté du carré. Leur aspect est très chagriné, profondément corrodé. L'oligiste se présente en cristaux très petits, échancrés, ressemblant à ceux de carborundum et également en barres épitaxiques dont seul (0.0.1) est reconnaissable, manifestement postérieurs aux octaèdres. On trouve également des cristaux extrêmement minces dans les vacuoles. Les belles épitaxies d'oligiste figurées dans HINTZE : (00.1) parallèle à (111) de la magnétite avec l'arête (00.1) (10.1) = [10.0] perpendiculaire à celle de l'octaèdre = [110] sont nettes mais pas très abondantes. L'aspect général est très semblable à celui de la figure donnée par LACROIX (1892).

La magnésioferrite du Vésuve a pour composition chimique 12,58 % MgO, 86,96 % Fe₂O₃ (RAMMELSBURG, 1875). L'excès de Fe₂O₃, est évidemment dû à l'hématite qui ne peut être séparée de la magnésioferrite, la composition théorique étant 20,16 % MgO pour 79,84 % Fe₂O₃.

Le point de CURIE a été trouvé à 360° C, en accord avec les courbes de FORESTIER, donc très peu de Fe₂O₃ sous forme de cristaux mixte. (Voir courbe thermomagnétique. M = moment magnétique en unités arbitraires.)

La magnésioferrite de SCHELINGEN (échantillons 201, n° 13, 14, 15, 35, 203) est un constituant, peu important, des carbonatites du massif du Kaiserstuhl, elle s'est donc formée dans des conditions très différentes de celles des magnésioferrites volcaniques. Elle se présente en octaèdres bien formés ou en mouches. Ces octaèdres sont isométriques, non chagrinés et ne montrent pas d'épitaixie d'oligiste, il n'y a pas d'oligiste visible dans la roche.

Le point de CURIE est à 520° C il ne peut donc s'agir de magnésioferrite, c'est une magnétite assez impure. L'analyse chimique (HUGEL, 1912, 1913) est en accord avec cette interprétation. Ce minéral ne renferme que 6,74 % MgO et 61,95 % Fe₂O₃; par contre, il contient 18,72 % FeO, 6,57 Al₂O₃, 3,40 % MnO et 1,31 % TiO₂. La composition approchée peut être écrite ainsi : 60 % Fe₃O₄, 30 % MgFe₂O₄, 10 % MgAl₂O₄ ou, selon HUGEL : 15 Fe₃O₄ + 6 MgFe₂O₄ + 4 MgAl₂O₄ + 3 MnFe₂O₄ + FeTiO₃.

(FERSMAN et SCHOUBNIKOVA, 1937) ont proposé d'appeler « magnésiomagnétites » de telles magnétites, que BOLDYREV (1935) nommait « magnomagnétites »).

On donne (HINTZE) comme gisements de magnésioferrite l'Etna, le Stromboli et l'île d'Ascension. Les échantillons de la Collection du

Laboratoire de Minéralogie de Strasbourg provenant de l'Etna et de l'île d'Ascension ne montrent que de l'oligiste en cristaux simples ou maclés.

Nous n'avons pas eu à notre disposition les cristaux de magnétite sur oligiste décrits par LACROIX (1910) : Puy de la Tache, Grande Cascade, Puy de Dôme (nos échantillons ne renferment que l'oligiste). La magnésioferrite martitisée du Roc de Cuzeau (LACROIX, 1892) se présente sous deux types :

1° comme la magnésioferrite du Vésuve avec cristaux d'oligiste et aspect quadratique ;

2° en octaèdres plus réguliers que les précédents et recouverts d'une pellicule rouge d'oligiste apparemment non orientée.

L'étude thermomagnétique montre qu'il s'agit de deux phases : oligiste et magnétite et non de magnésioferrite.

En conclusion : le nom de magnésioferrite doit être réservé au minéral ayant sensiblement la composition $MgFe_2O_4$, sans teneur notable en TiO_2 et un point de CURIE ne dépassant pas $400^\circ C$. Seule la magnésioferrite du Vésuve — parmi les échantillons que nous avons étudiés — répond à cette définition.

BIBLIOGRAPHIE

- BOLDYREV A.-K. (1935), Kurs. Opis. Miner. 3, p. 115.
DRAPER R.-B. (1935), Amer. J. Sci. V. 30, p. 106.
FERSMAN A.-E. et SCHOUBNIKOVA O.-H. (1937), Sputnik Geochimika i Mineraloga Moscou - Leningrad, p. 167.
FORESTIER H. et CHAUDRON G., (1925), C.R. Acad. Sc. Paris, 181., p. 509.
FORESTIER H. et CHAUDRON G., (1926), C.R. Acad. Sc. Paris, 182, p. 777.
FORESTIER H., (1928). Thèse, Paris.
HINTZE C., (1933). Handbuch der Mineralogie, I, 1 p. 31.
HUGEL E., (1912). Thèse, Fribourg-en-Brisgau (Deutsch.), p. 50.
HUGEL E., (1913). Ref. N.Jahrb. f. Miner., I, p. 200.
LACROIX A., (1892). Bull. Soc. Fr. Minér., 15, p. 11.
LACROIX A., (1910). Minéralogie de la France, IV, p. 317.
MUAN A., (1958). Amer. Journ. Sc., 256, p. 171.
MUAN A. et OSBORN E.-F., (1956). Journ. Amer. Ceram. Soc., 39, p. 121.
RAMMELSBERG C.-F., (1875). Mineralchemie, p. 133.
ROBERTS H.-S. et MERWIN H.-E., (1939). Amer. J. Sc. (5) 21, p. 149.
ROYER L., (1928). Bull. Soc. Fr. Minér., 51, p. 134.
SAINTE-CLAIRE-DEVILLE H., (1861). C.R. Acad. Sc. Paris, 53, p. 149.
SERRES A., (1929). C.R. Acad. Sc. Paris, 188, p. 1239.
SERRES A., (1929). Bull. Soc. Fr. Phys., 280, p. 1125.

*Laboratoire de Minéralogie
Strasbourg*

**PROGRAMME DE CALCUL
SUR ORDINATEUR DES DIVERSES CORRECTIONS A APPLIQUER
AUX ANALYSES A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE**

par

C. ZELLER, J. BABKINE, J.-C. REITHLER, J. BOLFA et F. ZELLER

Les auteurs proposent d'effectuer ces corrections moyennant certaines hypothèses et un certain formalisme de calcul dans lequel les inconnues C_i (concentrations vraies) sont nettement mises en évidence. Les différentes corrections sont mises sous une forme analytique : correction de numéro atomique (termes R et S), correction d'autoabsorption et correction de fluorescence. Les cas des témoins complexes et des analyses d'oxydes sont envisagés.

I. — Les conditions de la microanalyse par sonde électronique

La Minéralogie offre à la microsonde électronique un champ de recherches particulièrement vaste. Les échantillons étudiés sont souvent très complexes et renferment un grand nombre de minéraux dans un petit volume. L'analyse chimique ne donne que la *composition d'ensemble* et il est du premier intérêt de connaître la répartition des éléments qu'elle révèle entre les différents constituants de la roche. Les substitutions isomorphiques sont toujours très nombreuses et dans une même phase leur importance peut varier d'ailleurs beaucoup d'un point à l'autre. Aussi, doit-on s'attendre à ce que la microsonde apporte une contribution importante à la connaissance quantitative des minéraux.

La spectroscopie des rayons X constitue une méthode d'analyse élémentaire particulièrement fructueuse, par sa simplicité d'interprétation, du fait de deux raisons principales :

— Contrairement au domaine visible ou ultra-violet, les rayons X ont un spectre très simple, formé d'un très petit nombre de raies principales dans les séries spectrales situées dans le domaine de longueurs d'onde utilisées en pratique (série K et série L).

— La loi de MOSELEY, découverte en 1913, relie directement la racine carrée de la fréquence d'une raie donnée au numéro atomique de l'élément chimique émetteur, suivant la relation :

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

Or l'impact d'un faisceau d'électrons sur un corps quelconque donne naissance à un rayonnement X qui contient les radiations caractéristiques des éléments constituants. Il est donc en principe possible, par l'analyse du faisceau de rayons X émis par un échantillon sous l'impact d'une sonde électronique, de déterminer la composition chimique du très petit volume de matière irradié par les électrons, et d'effectuer ainsi l'analyse élémentaire ponctuelle de l'échantillon.

C'est GUINIER qui a eu l'idée de cette méthode nouvelle et qui en a confié la réalisation à CASTAING (1951).

Cette méthode semble a priori devoir présenter des avantages appréciables. Tout d'abord la possibilité de réaliser des sondes électroniques de très faible diamètre laisse espérer une localisation de l'analyse bien supérieure à celle que l'on peut attendre des procédés usuels (comme l'analyse par spectroscopie X qui permet l'analyse d'échantillons dans un domaine d'un dixième à quelques dizaines de millimètres de diamètre).

D'autre part, le petit nombre de raies caractéristiques et leur invariance vis-à-vis des diverses conditions extérieures rendent très aisée l'interprétation, tout au moins qualitative, des résultats obtenus dans une analyse spectrophotographique utilisant les rayons X.

II. — Principe de l'analyse quantitative

L'analyse de l'échantillon débute par une analyse qualitative obtenue en faisant balayer par le spectrographe tout son domaine de longueurs d'onde. Les constituants de l'échantillon se signaleront donc immédiatement et sans ambiguïté possible, par une intensité réfléchie importante sur la longueur d'onde de leur raie caractéristique.

L'analyse qualitative est donc immédiate et absolument sûre. Il s'agit maintenant de procéder à l'analyse quantitative.

Rappelons que la concentration d'un élément dans une anticathode complexe est sensiblement égale au rapport des intensités X émises, dans la raie caractéristique de cet élément, par l'anticathode et par un bloc témoin de l'élément pur. Une méthode directe, analogue à celle utilisée en spectrographie lumineuse, consisterait en l'emploi de témoins de composition voisine du minéral, la comparaison de l'émission $K\alpha$ (A) du minéral inconnu à l'émission $K\alpha$ (A) fournie dans les mêmes conditions par les minéraux types, permettant de déterminer par interpolation la concentration de l'élément A dans l'échantillon analysé. Mais cette méthode exigerait des minéraux témoins présentant toute une gamme de concentrations et qui soient homogènes à petite échelle : on n'est pas toujours en possession de tels minéraux. Dans le domaine de la minéralogie cette méthode se révèle souvent prohibitive vu le nombre de témoins qu'il faudrait employer. L'analyse d'un minéral à n constituants demande au moins $2n$ témoins dont les concentrations des différents éléments sont réparties de manière à pouvoir effectuer des interpolations valables.

Il importe donc de chercher à prévoir l'intensité des raies caractéristiques fournies par un minéral de composition donnée, en établissant une formule générale théorique. Dans ce cas on emploie des témoins simples (métal pur, oxyde ou autre) et on passe des concentrations mesurées K_i (rapport des intensités X émergentes de l'échantillon et du témoin) aux concentrations vraies au moyen de relations analytiques.

Nous avons montré dans un travail antérieur (ZELLER, 1966)* que les concentrations mesurées K_i des n éléments de l'échantillon

* C. ZELLER, C. R. Acad. Sc., Paris, t. 263, 1966, pp. 1050-53.

étudié sont reliées aux concentrations vraies C_i par le système suivant de n relations :

$$K_i = C_i \frac{G_i \text{ (échantillon)}}{G_i^* \text{ (témoin)}} \quad i = 1 \dots n \quad (1)$$

L'efficacité G_i de l'élément i par rapport à l'échantillon ou par rapport au témoin se calcule par la même expression ; on a :

$$\text{Log } G_i = \sum_{j=1}^n C_j \text{Log } G_{ij} \quad (2)$$

L'indice i se rapporte à l'élément émetteur et l'indice j à l'élément absorbant. Pour ce qui est du témoin la somme est effectuée sur tous les éléments constitutifs.

[G_{ij}] est appelée matrice des efficacités. L'efficacité d'un élément i par rapport à un élément j est définie par la limite du rapport K_i/C_i lorsque la concentration C_i tend vers zéro, et par suite la concentration C_j tend vers l'unité ; c'est en quelque sorte le rendement électrons incidents-photons émergents par atome émetteur i , situé dans une matrice absorbante j . L'efficacité d'un élément par rapport à lui-même vaut l'unité. Aussi si le témoin est un métal pur, G_i^* (témoin) est égal à 1. Le but de la présente publication est de présenter des programmes permettant de calculer ces efficacités et par suite de déterminer les concentrations vraies à partir des concentrations mesurées. Ces programmes sont écrits en langage ALGOL pour un ordinateur C A E 510 8K. Nous ne nous proposons absolument pas de décrire le phénomène physique et nous nous bornons uniquement à donner la suite des calculs.

III. — Calcul des efficacités

But du programme

A partir des constantes physiques relatives aux éléments étudiés, et des conditions d'utilisation de la microsonde, ce programme calcule la matrice des efficacités.

Données

Les données sont lues sur cartes

1. — N nombre d'éléments à étudier (noté n)

2. — A, Z, V, VK, VL, LK, COST, LGT sont des tableaux de dimension N chacun étant perforé sur une carte (ou plusieurs si N est trop grand)

MU est un tableau N x N perforé ligne par ligne sur N cartes au moins

- a) A_i $i = 1, n$ est la masse atomique de l'élément.
- b) Z_i $i = 1, n$ est le numéro atomique.
- c) V_i $i = 1, n$ est le potentiel accélérateur des électrons incidents relatif à l'élément i .
- d) VK_i $i = 1, n$ est le potentiel d'excitation de la raie K.
- e) VL_i $i = 1, n$ est le potentiel d'excitation de la raie L.
V, VK, VL sont donnés en kilovolts.
- f) LK_i (λK_i) $i = 1, n$ est la longueur d'onde d'émission K.
- g) $COST_i$ ($\text{cosec}\theta_i$) $i = 1, n$ est la cosécante de l'angle du faisceau de rayons X analysé avec le plan de l'échantillon.
- h) MU_{ij} (μ_{ij}) $i = 1, n, j = 1, n$ est le coefficient massique d'absorption de l'élément j pour la raie $K\alpha_1$ de l'élément i .
- i) LGT_i $i = 1, n$ est le logarithme népérien de l'efficacité du témoin par rapport à l'élément i .

Calculs

Notations du Programme

$$(SIG) \sigma_i = \frac{2.39 \cdot 10^5}{V_i^{1.5} - VK_i^{1.5}}$$

coefficient de LENARD modifié

$$(R) r_i = \frac{VK_i}{VL_i}$$

formule de THOMSON des discontinuités d'absorption

$$(U) U_i = \frac{V_i}{VK_i}$$

taux d'excitation de l'élément i

$$(PH) \Phi_i = 1 - \frac{U_i - 1 - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{1}{U_i^4}\right)}{5 (U_i \log U_i - U_i + 1)}$$

coefficient exprimant la variation en U_i du facteur de rétrodiffusion

$$(CT1) CT_{1i} = \frac{4}{1.65 + 2.35 \exp(VK_i - V_i)}$$

coefficient du taux d'excitation dans le terme en logarithme de la section efficace d'ionisation

$$(KI) \chi_{ij} = \frac{\mu_{ij}}{\operatorname{cosec} \theta_i} \left. \vphantom{\chi_{ij}} \right\}$$

$$(H) h_i = \frac{1.2 A_i}{Z_i^2} \left. \vphantom{h_i} \right\}$$

interviennent dans les corrections de fluorescence et d'auto-absorption

$$(OM) \omega_i = \frac{TR}{1 + TR}$$

rendement de fluorescence du niveau K

$$\text{où } TR = (-0.0217 + 0.03318 Z_i - 1.14 \cdot 10^{-6} Z_i^3)^4$$

$$(U1) U_{1ij} = \frac{\chi_{ij}}{\mu_{ij}} \left. \vphantom{U_{1ij}} \right\}$$

$$(U2) U_{2ij} = \frac{\sigma_i}{\mu_{ij}} \left. \vphantom{U_{2ij}} \right\}$$

coefficients intervenant dans la correction de fluorescence

$$(E(I,J)) E_{ij} = \frac{1 + h_j}{\left(1 + \frac{\chi_{ij}}{\sigma_i}\right) \left[1 + h_j \left(1 + \frac{\chi_{ij}}{\sigma_i}\right)\right]}$$

correction d'auto-absorption de PHILIBERT

$$(FR(I,J)) \quad R_{ij} = 1 - \text{TRAV} \times \phi_{i,x} \left(0.7827 - \frac{2}{(\text{TRAV} + 9.2)^2} \right)$$

Facteur de rétrodiffusion

où

$$\text{TRAV} = \frac{Z_j^2}{5.57(Z_j + 8)}$$

$$(IE(I,J)) \quad \left(\frac{1}{S} \right)_{ij} = \text{fonction de } VK_i, Z_j, U_i, A_j, CT1_i \text{ terme d'émission}$$

R_{ij} et $\left(\frac{1}{S} \right)_{ij}$ sont les deux termes de la correction de numéro atomique

$$(F(I,J)) \quad F_{ij} = 0 \quad \text{si } \lambda K_j > \frac{12.394}{VK_i}$$

$$F_{ij} = \frac{\omega_j(r_i-1) \lambda K_j Z_j \mu_{ji} \left(\frac{\log(1+U1_{ij})}{U1_{ij}} + \frac{\log(1+U2_{ij})}{U2_{ij}} \right)}{4r_i \lambda K_i Z_j \mu_{jj}}$$

si

$$\lambda K_j \leq \frac{12.394}{VK_i}$$

F_{ij} est la correction de fluorescence d'après CASTAING

$$(CNA(I,J)) \quad \alpha_{ij} = \frac{R_{ij} \left(\frac{1}{S} \right)_{ij}}{R_{ij} \left(\frac{1}{S} \right)_{ij}} \text{ coefficients réduits de correction de numéro atomique}$$

$$(G(I,J)) \quad G_{ij} = \left(1 + \frac{F_{ij}}{2} \right) \frac{E_{ij} \alpha_{ij}}{E_{i1} \exp(LGT_1)} \text{ matrice des efficacités}$$

Résultats

Le programme imprime les matrices $E_{ij}, R_{ij}, \left(\frac{1}{S} \right)_{ij}, F_{ij}, G_{ij}, \alpha_{ij}$ et $\log(G_{ij})$ i étant considéré comme un numéro de ligne et j comme un numéro de colonne.

De plus, la matrice G_{ij} est perforée pour être utilisée dans le programme qui fait suite (correction des analyses).

Note : le programme boucle sur la lecture des données pour un nouveau problème.

PROGRAMME

```

'DEBUT'
'ENTIER' N;
DEB:   LIRC(N);
      'DEBUT'
      'ENTIER' I, J; 'REEL' CT1, X, SIG, R, KI, H, TRAV, TR, OM, U1, U2, U, PH;
      'TABLEAU' E, G, MU, F, FR, IE, CNA.(1:N, 1:N).,
      A, Z, V, VK, VL, LK, COST, LGT.(1:N).;
      'REEL' 'PROCEDURE' FROND(X); 'VALEUR' X; 'REEL' X;
      'DEBUT'
      'REEL' UN, S; 'ENTIER' P;
      S=LN(X)+1; UN=X; P=1;
      BC:
      P=P+1; UN=UN*(P-1)*X/(P*P);
      'SI' ABS(UN)' SUP' $-06' ALORS'
      'DEBUT'
      S=S+UN; 'ALLERA' BC
      'FIN';
      FROND=S
'FIN';

LIRC(A); LIRC(Z); LIRC(V); LIRC(VK);
LIRC(VL); LIRC(LK); LIRC(COST); LIRC(MU);
LIRC(LGT);
BEGIN:
  'POUR' I=1' PAS' 1' JUSQUA' N' FAIRE'
  'DEBUT'
    SIG=2.39$+5/(V.(1).11.5-VK.(1).11.5);
    R=VK.(1)./VL.(1).;
    U=V.(1)./VK.(1).;
    PH=1-(U-1-(1-1/(U*U*U*U))/4)/(5*(U*LN(U)-U+1));
    CT1=4/(1.65+2.35*EXP(VK.(1).-V.(1).));
    'POUR' J=1' PAS' 1' JUSQUA' N' FAIRE'
    'DEBUT'
      KI=MU.(I, J).*COST.(I).;
      H=1.2*A.(J)./Z.(J)./Z.(J).;

```

```

TRAV=-0.0217+0.03318*Z.(J).-1.14$-06
      *Z.(J).*Z.(J).*Z.(J).;
TR=TRAV*TRAV*TRAV*TRAV;
OM=TR/(1+TR);
U1=K1/MU.(J,J).;U2=SIG/MU.(J,J).;
TRAV=1+K1/SIG;
E.(1,J).=(1+H)/(TRAV*(1+H*TRAV));
TRAV=Z.(J).*Z.(J)/(5.57*(Z.(J)+8));
FR.(1,J).=1-TRAV*PH*(0.7827-2/(TRAV+9.2))/(TRAV+9.2);
X=101.3*VK.(1)/Z.(J).;
TRAV=FROND(LN(U*X))-FROND(LN(X));
IE.(1,J).=A.(J).*(U-1+TRAV*LN(CT1/X)/X)/Z.(J).;
'SI' LK.(J). 'SUP' 12.394/VK.(1). 'ALORS' F.(1,J).=0
      'SINON' F.(1,J).=OM*(R-1)*LK.(J).*Z.(1).
      *MU.(J,1).*(LN(1+U1)/U1+LN(1+U2)/U2)
      /(4*R*LK.(1).*Z.(J).*MU.(J,J).)
      'FIN'
'FIN';

EXL(<||MATRICE E!>);IMPR;
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
      'POUR' J=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
      EXD(8,4,E.(1,J).);
      IMPR
'FIN';

EXL(<||MATRICE R!>);IMPR;
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
      'POUR' J=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
      EXD(8,4,FR.(1,J).);
      IMPR
'FIN';

EXL(<||MATRICE 1/S!>);IMPR;
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
      'POUR' J=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
      EXD(8,4,IE.(1,J).);
      IMPR
'FIN';

```

```
EXL(<||MATRICE_F|>);IMPR;
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
  'POUR' J=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
    EXD(8,4,F.(I,J).);
  IMPR
'FIN';

EXL(<||MATRICE_G|>);IMPR;
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
  'POUR' J=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
    'DEBUT'
      CNA.(I,J).=FR.(I,J).*IE.(I,J)./(FR.(I,I).*IE.(I,I).);
      G.(I,J).=(1+F.(I,J).)*E.(I,J).*CNA.(I,J)./
        (E.(I,I).*EXP(LGT.(I).));
      EXD(8,4,G.(I,J).);
    'FIN';
  IMPR;PERF
'FIN';

EXL(<||MATRICE_ALPHA|>);IMPR;
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
  'POUR' J=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
    EXD(8,4,CNA.(I,J).);
  IMPR
'FIN';

EXL(<||MATRICE_LOG_G|>);IMPR;
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
  'POUR' J=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
    EXD(8,4,LN(G.(I,J).));
  IMPR
'FIN';

'FIN';
PAUSE(0);'ALLERA'DEB
'FIN';
#
```

IV. — Calcul des corrections

But du programme

A partir des pourcentages apparents obtenus par l'analyse à la microsonde, calculer les pourcentages réels.

Données

1. N nombre d'éléments analysés (noté n) lu sur carte
2. G tableau N x N est lu sur le ruban perforé par le programme
« calcul des efficacités »
G est la matrice des efficacités
3. K_i $i=1 \dots n$ pourcentages apparents mesurés à la sonde ; le tableau K est lu sur carte

Calculs

Les C_i pourcentages réels (ou pourcentages corrigés), sont la solution du système

$$\log K_i - \log C_i - \sum_{j=1}^n C_j \log G_{ij} = 0 \quad i = 1 \dots n \quad (3)$$

Ce système est défini par la procédure EQUA, et résolu par la procédure RESNEWTON*.

* Procédures ALGOL en Analyse numérique. (Edition du C.N.R.S., 1967).

Résultats

- Pour chaque élément on imprime
- le pourcentage corrigé C_i
 - le pourcentage apparent K_i
 - la quantité $\log K_i/C_i$

De plus, on imprime

$$S C = \sum_{i=1}^n C_i$$

$$S K = \sum_{i=1}^n K_i$$

Note

On peut boucler

- soit à la lecture des données au niveau 1 (lecture de N) pour un nouveau problème ;
- soit en mettant la clé 1, à la lecture des données au niveau 4 (lecture de K) = lecture d'une nouvelle analyse relative aux mêmes éléments et aux mêmes conditions d'utilisation de la microsonde.

V. — Exemple d'utilisation

Nous avons porté sur le tableau 1 les données nécessaires à la correction d'analyses de sulfures de Fe, Co, Ni, Cu. Ces données permettent de calculer la matrice G des efficacités. (Tableau 2.)

Ce dernier résultat permet à partir des pourcentages apparents obtenus par l'analyse à la microsonde de calculer les pourcentages réels que nous donnons dans le tableau 3 où C est la concentration vraie, K la concentration mesurée, et LK/C le logarithme népérien de K/C . Les éléments sont classés dans l'ordre S, Fe, Co, Ni, Cu et le programme a été utilisé pour quatre échantillons.

PROGRAMME

```
'DEBUT'  
'ENTIER' N;  
DEB:  
  LIRC(N);  
  'DEBUT'  
  'ENTIER' I, J;  
  'REEL' SC, SK, COX, S, CAT, SCAT;  
  'TABLEAU' ALP, BET, K, C, H, CO.(1:N), G.(1:N, 1:N).;  
  
  'PROCEDURE' RESNEWTON(N, EQUA, EPS, P, K, XO, H, X, BO, NONPOSS);  
  
  'FIN' RESNEWTON;  
  
  'PROCEDURE' EQUA(N, C, F);  
  'VALEUR' N;  
  'ENTIER' N; 'TABLEAU' C, F;  
  'DEBUT'  
    'ENTIER' I, J;  
    'POUR' I=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'  
    'DEBUT'  
      F.(I).=LN(K.(I).)-LN(C.(I).);  
      'POUR' J=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'  
        F.(I).=F.(I).-C.(J).*LN(G.(I, J).)  
    'FIN';  
  'FIN' EQUA;  
  
  LIRTC(ALP); LIRTC(BET); LIRT(G);  
  DEB2:  
    LIRTC(K);  
    'POUR' I=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'  
    'DEBUT'  
      CO.(I).=K.(I).;  
      H.(I).=0.001  
    'FIN';  
  EXL(<||        C        K        LK/C        COX        CAT|>); IMPR;
```



```
RESNEWTON(N,EQUA,$-9,50,100,CO,H,C,'VRAI',NONPOSS);
SC=SK=S=SCAT=0;
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
    SC=SC+C.(1).;
    SK=SK+K.(1).;
    COX=ALP.(1).*C.(1).;
    S=S+COX;
    CAT=BET.(1).*C.(1).;
    SCAT=SCAT+CAT
'FIN';
'POUR' I=1'PAS'1'JUSQUA'N'FAIRE'
'DEBUT'
    COX=100*ALP.(1).*C.(1)./S;
    CAT=100*BET.(1).*C.(1)./SCAT;
    EXD(8,4,C.(1).,K.(1).,LN(K.(1)./C.(1).));
    EXD(9,2,COX,CAT);
    IMPR
'FIN';
EXL(<I>);
EXD(7,4,SC,SK);IMPR;

NONPOSS:
    PAUSE(0);
    'SI'CLE(1)'ALORS''ALLERA'DEB2;
'FIN';

'ALLERA'DEB
'FIN';
#
```

	S	Fe	Co	Ni	Cu
Ai	32,06	55,85	58,93	58,71	63,55
Zi	16	26	27	28	28
Vi	19	19	19	19	19
Vki	2,50	7,10	7,70	8,30	9,00
Vli	0,19	0,85	0,93	1,00	1,10
λki	5,373	1,937	1,790	1,659	1,542
cosec θi	3,66	3,32	3,50	3,60	3,63
S	239,4	1157,5	1305,3	1458,0	1620,5
Fe	167,4	71,4	80,6	90,0	100,0
Co	134,7	57,6	64,9	72,5	80,6
Ni	109,2	379,6	52,8	58,9	65,5
Cu	89,2	311,1	341,2	48,3	53,7

TABLEAU I

TABLEAU 2

MATRICE G

1.3024	0.7397	0.6932	0.6200	0.5975
0.7843	1.0000	1.0138	1.1459	1.1554
0.7824	0.9846	1.0000	0.9600	1.1893
0.8219	0.7760	1.0400	1.0000	1.0450
0.7906	0.7797	0.7805	0.9554	1.0000

TABLEAU 3

C	K	LK/C
0.3558	0.3187	— 0.1101
0.6054	0.5587	— 0.0803
0.0001	0.0001	— 0.0978
0.0413	0.0330	— 0.2232
0.0035	0.0028	— 0.2362

1.0061 0.9133

C	K	LK/C
0.3706	0.3370	— 0.0951
0.6394	0.5844	— 0.0900
0.0001	0.0001	— 0.1008
0.0000	0.0000	— 0.2348
0.0003	0.0002	— 0.2462

1.0104 0.9217

C	K	LK/C
0.3462	0.2906	— 0.1752
0.3096	0.2988	— 0.0355
0.0000	0.0000	— 0.0320
0.0029	0.0025	— 0.1317
0.3338	0.2840	— 0.1585

0.9925 0.8768

C	K	LK/C
0.3391	0.2888	— 0.1605
0.3890	0.3717	— 0.0455
0.0106	0.0096	— 0.1001
0.2691	0.2282	— 0.1647
0.0005	0.0004	— 0.1914

1.0082 0.8987

VI. — Analyses d'oxydes

Un problème se pose pour les oxydes parce qu'il n'est pas possible à la microsonde d'analyser l'oxygène. De manière à conserver un système de n équations à n inconnues, on remplace l'équation (3) relative à l'oxygène par l'équation :

$$\sum_{j=1}^n (\alpha_j - 1) C_j = 0$$

où α_j est l'inverse de la proportion du métal j dans l'oxyde correspondant. Pour les éléments à valence multiple il y a une incertitude et il faut effectuer les calculs pour les nombres de valences extrêmes. L'expérience montre que malgré cette incertitude les rapports cationiques sont bien définis. Nous avons testé notre programme sur des analyses de silicates contenant jusqu'à 10 éléments et pour de telles matrices la durée des calculs de corrections sur ordinateur C A E 510 est de l'ordre de un quart d'heure.

*Laboratoire
de Minéralogie et Cristallographie
Faculté des Sciences
54 - NANCY*

SUR LA NATURE MINÉRALOGIQUE DES SPINELLES DES LAVES DE L'ETNA (SICILE)

par

C. ZELLER et J. BOLFA

Introduction

Comme le révèle l'examen microscopique en lumière réfléchie, les spinelles des laves de l' « Etna » ont les caractères optiques des « titanomagnétites » (solutions solides entre la magnétite Fe_3O_4 et l'ulvöspinelle Fe_2TiO_4) et par suite ils sont responsables du ferrimagnétisme de la lave.

Pour déterminer leur constitution la plus exacte possible, nous avons été amenés à utiliser plusieurs méthodes.

Devant la difficulté de séparer les éléments spinelles dans un état de pureté satisfaisant (dimensions de l'ordre de 10μ) nous avons d'abord appliqué la technique de l'analyse modale au compteur de points sur des sections polies.

Rappelons que les nombres de points lus sur le tabulateur fournissent immédiatement et sans calculs la composition minéralogique de la roche étudiée. Le rapport entre le nombre de points k comptés dans le minéral M et le nombre de points n comptés dans la totalité de la section polie fournit une estimation valable du pourcentage en volume p du minéral M dans la roche ($p = \frac{k}{n}$) (JUNG et BROUSSE, 1959).

L'étude microscopique en lumière réfléchie a été complétée par la détermination du chiasmisme à la microsonde électronique de CASTAING. La composition chimique ne pouvant être atteinte que par cette voie, de nouveaux calculs de corrections ont été indispensables pour des résultats valables (C. ZELLER, J.-C. REITHLER, J. BOLFA et F. LABOUR, 1966).

Les propriétés magnétiques ont fait l'objet de l'étude la plus complète possible. Sur la roche globale considérée comme une structure granulaire ont été successivement effectuées :

- l'analyse thermomagnétique qualitative dans les champs faibles (100 à 400 gauss),
- la mesure de l'aimantation spontanée à 20°C ,

— la mesure de l'aimantation dans les champs faibles (100 à 600 gauss) et la détermination de la susceptibilité initiale.

Sur les substances séparées on a mesuré la variation thermique de l'aimantation spontanée.

L'application systématique de toutes ces méthodes a permis de donner la structure et le chimisme des spinelles de l'Etna.

I. Les coulées historiques

Les échantillons étudiés ont été prélevés sur les coulées de 693 avant J.-C., 1284, 1329, 1381, 1566, 1669, 1911, 1928, 1950 après J.-C.

Nous avons fait surtout une étude systématique des échantillons de la coulée de 693 avant J.-C. et de la coulée de 1381 après J.-C.

Les résultats obtenus se généralisent sur les autres coulées.

I-1 — *Propriétés thermomagnétiques des coulées*

Pour chaque substance nous avons enregistré la courbe de variation du moment magnétique en fonction de la température. La courbe de premier chauffage ne coïncide pas en général avec celle du premier refroidissement ; par contre les courbes de chauffage et de refroidissement qui suivent le premier enregistrement sont à peu près réversibles du moins pour des durées de chauffage très courtes (durée d'un enregistrement). Nous avons convenu d'appeler ces courbes « courbes stabilisées ».

I-1. 1 — *Le réseau des courbes stabilisées*

Ayant réduit toutes ces courbes en adoptant une même ordonnée à l'origine et une même échelle en température, nous les avons portées sur un graphique unique et nous avons constaté qu'elles formaient un réseau régulier sans empiètement sensible d'une courbe sur sa voisine.

C'est ce réseau que représente la figure 1 a (coulée de 693 avant J.-C.). La figure 1 b montre le même réseau de courbes stabilisées de la coulée de 1381 après J.-C.

La parenté entre ces 2 faisceaux de courbes est évidentes. Les numéros des échantillons sont ceux de la collection des coulées historiques des laves de l'Etna de R. CHEVALLIER conservée au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Nancy.

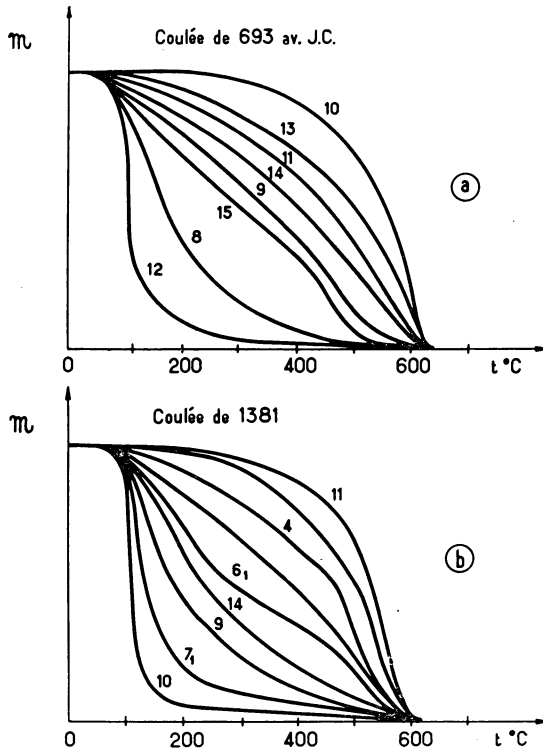


Fig. 1

On voit qu'une courbe quelconque dérive de la précédente par amplification des températures à aimantation constante. Jamais deux courbes ne se coupent. La déformation est progressive comme si le stade correspondant à une courbe donnée impliquait le passage par les stades des courbes antérieures.

Les discontinuités les plus marquées sont celles des courbes extrêmes.

12 et 10 pour la coulée de 693 avant J.-C.

10 et 11 pour la coulée de 1381 après J.-C.

La première s'atténue à mesure que la seconde s'accuse dans les courbes de transition.

I-1. 2 — Détermination du Point de Curie

Pour toutes les substances homogènes ferromagnétiques, il existe un point de CURIE, c'est-à-dire une température pour laquelle l'aiman-

tation tombe brusquement à zéro. La courbe thermomagnétique présente en ce point une tangente verticale. L'expérience montre que pour les laves, cette discontinuité n'existe pas, mais le ferromagnétisme disparaît progressivement. Nous admettons que cela tient à l'hétérogénéité des solutions solides constitutives des grains. Dans le cas de ces substances, les courbes obtenues sont continues. La disparition du ferromagnétisme se fait progressivement entre deux températures limites t_1 et t_2 d'ailleurs grossièrement définies.

Pour les courbes 12 (693) et 10 (1381) l'intervalle est assez serré, de sorte que la courbe présente approximativement une discontinuité. On peut alors définir un point de CURIE moyen θ_c . C'est cette température de CURIE moyenne que nous avons mesurée et qui vaut $\theta_c = 110^\circ \text{C}$.

I. 2 — *Caractères minéralogiques des roches correspondantes*

Sur chaque échantillon nous avons effectué une lame mince et une ou plusieurs sections polies. Tous les échantillons des coulées de 693 avant J.-C. et de 1381 après J.-C. ont pratiquement les mêmes caractères.

a) *Etude en lames minces.* — En lame mince, la lave présente des phénocristaux de plagioclases (andésine surtout) contenant un grand nombre d'inclusions de verre, des phénocristaux d'augite et des petits phénocristaux d'olivine. Tous ces minéraux ne présentent aucune altération à l'observation microscopique. La pâte microcristalline est composée de petites baguettes de feldspath, de petits grains d'augite et d'olivine et surtout d'éléments opaques.

Ces observations sont pratiquement les mêmes que celles effectuées par d'autres auteurs WASHINGTON, (1926), BOLFA, (1960), TANGUY (1966). Elles montrent que, du point de vue de leur constitution pétrographique, ces laves sont d'une grande uniformité. Elles sont essentiellement andésitiques.

b) *Etude en sections polies :*

Coulée de 693 avant J.-C.

Echantillon n° 12 : l'examen optique à l'immersion montre que tous les éléments opaques en lames minces sont homogènes, isotropes et ont les caractères des titanomagnétites.

Echantillon n° 10 : tous les éléments opaques sont hétérogènes et présentent une martitisation épitaxiale caractéristique.

Echantillons n^{os} 8, 15, 9, 14, 11 et 13 : l'examen optique révèle une martitisation épitaxique de plus en plus poussée de l'échantillon 8 à l'échantillon 13 dans l'ordre indiqué.

Coulée de 1381 après J.-C. :

L'échantillon n^o 10 provient du centre de la coulée ; tous les éléments opaques en lames minces sont homogènes, isotropes et ont les caractères optiques des titanomagnétites.

L'échantillon n^o 11 provient de la partie superficielle ; tous les éléments sont hétérogènes et présentent une martitisation épitaxique caractéristique.

Les échantillons n^o 3, 12, 4, 6₁, 5₁ ont été prélevés entre le centre de la coulée et la partie superficielle. L'examen optique révèle une martitisation épitaxique de plus en plus poussée de l'échantillon n^o 3 à l'échantillon n^o 5₁ dans l'ordre indiqué. Pour la position exacte des points de prélèvement de la coulée de 1381 après J.-C. on se reportera au mémoire de R. CHEVALLIER : » L'aimantation des laves de l'Etna et l'orientation du champ terrestre en Sicile du XII^e au XVII^e siècle ». Ann. Physique, 10^e série, t. 4, juillet-août 1925.

I. 3 — *Interprétation des faits*

L'analyse optique et thermomagnétique des éléments opaques en lames minces des échantillons de laves de l'Etna nous a montré que les échantillons présentant la courbe thermomagnétique la plus basse renferment des titanomagnétites homogènes. Leur courbe thermomagnétique est réversible et est pratiquement la même. Le point de CURIE correspondant est de l'ordre de 110° C. Ces éléments étant des titanomagnétites, leur composition moléculaire pourra être révélée par le point de CURIE et l'aimantation à saturation et nous en concluons que cette composition est pratiquement identique pour les deux coulées. Les échantillons donnant la courbe thermomagnétique la plus haute, renferment des exsolutions épitaxiques d'hématite dans la titanomagnétite. Entre ces deux extrêmes, on a une déformation progressive de la courbe thermomagnétique et l'examen optique révèle la présence d'exsolutions d'hématite à partir de la courbe 9 qui va en progressant de l'échantillon donnant la courbe thermomagnétique la plus basse à celui donnant la courbe thermomagnétique la plus haute.

Pour la coulée de 1381 où l'on connaît avec précision le point de prélèvement des échantillons, il n'y a homogénéité que pour l'échantillon pris au centre de la coulée. L'examen optique révèle la présence d'exsolutions d'hématite dans la titanomagnétite quand l'échantillon

provient de la surface. La présence d'exsolutions d'hématite va en progressant du centre à la surface de la coulée. Dans ce cas, cette variation de la texture de l'élément opaque peut s'interpréter en admettant qu'il s'est produit une oxydation du fer ferreux depuis le centre de la lave jusqu'à la périphérie.

I. 4 — Concentration de la lave en éléments magnétiques

Nous avons trouvé une concentration moyenne de cet élément en poids de 10,4 % avec un écart quadratique moyen de 1,3 % pour la coulée de 693 avant J.-C. et 9,2 % avec un écart quadratique moyen de 1,2 % pour la coulée de 1381 après J.-C. Ces nombres ne sont pas significativement différents au sens des statistiques. Aussi pouvons-nous dire que la concentration en élément magnétique est la même pour les deux coulées. Ce résultat est le même pour les diverses coulées historiques que nous avons étudiées.

I. 5 — Résultats relatifs aux échantillons à courbe thermomagnétique minimum

Si l'on veut comparer les propriétés magnétiques des roches d'une même coulée et à plus forte raison de deux coulées différentes, il ne faut pas considérer les aimantations d'échantillons pris au hasard. On trouverait des nombres absolument incoordonnables car à l'intérieur d'un bloc de quelques décimètres cubes, l'aimantation varie aisément du simple au triple. Mais si nous nous astreignons à n'utiliser que des échantillons à *courbe thermomagnétique minimum*, les résultats deviennent cohérents et les conclusions essentielles se résument ainsi :

1) La courbe thermomagnétique minimum est constante et le point de CURIE correspondant est invariable

- a) pour les échantillons d'un même bloc ;
- b) pour les blocs d'une même coulée distants de plusieurs kilomètres ;
- c) pour les diverses coulées historiques.

On a vérifié cette constance sur les différentes coulées.

Le point de CURIE est compris entre 100° C et 200° C, ce qui implique que l'élément ferromagnétique a une constitution à peu près constante dans les échantillons à courbe minimum.

2) L'aimantation à saturation σ_{∞} fournie par la mesure et rapportée à 1 gr de roche.

D'autre part, on peut, à l'aide du compteur de points, déterminer le volume d'élément magnétique (opaque) par cm^3 de roche et par suite, en utilisant les densités connues, la masse p d'éléments magnétiques par gramme de roche. Ces nombres σ_∞ et p varient peu dans une coulée et même dans l'ensemble des coulées historiques. On trouve par exemple :

$$\begin{aligned}\sigma_\infty &= 1,4 \text{ à } 1,6 \text{ u e m} \\ p &= 0,085 \text{ à } 0,100\end{aligned}$$

pour les coulées de 693 avant J.-C. et 1381 après J.-C. Si nous calculons à partir de ces chiffres l'aimantation à saturation rapportée à 1 gr d'élément magnétique (Σ_∞), nous trouvons un nombre remarquablement constant

$$\Sigma_\infty = \frac{\sigma'_\infty}{p} = 16,4 \pm 1,6 \text{ u e m}$$

pour les deux coulées ci-dessus.

3) Il en résulte que la constitution de l'élément magnétique est pratiquement constante et que sa concentration ne fluctue que légèrement dans les échantillons à courbe minimum. Si nous prenons comme variables pour exprimer la constitution :

$$X = \frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Ti}}, \quad Y = 32 \frac{\text{Fe} + \text{Ti}}{0}$$

$$\text{nous avons } X = 0,775 \quad Y = 24$$

La titanomagnétite initiale est un spinelle non lacunaire solution solide entre la magnétique Fe_3O_4 et l'ulvöspinelle Fe_2TiO_4 .

4) A mesure que la courbe thermomagnétique se transforme et tend vers ce que nous appelons la courbe maxima, on constate que l'élément ferromagnétique originel s'oxyde jusqu'à devenir hétérogène avec ségrégation d'hématite. Ce dernier minéral est nettement visible au microscope.

Dans le premier stade de transformation nous pouvons supposer que la substance s'oxyde en gardant une structure spinelle ; dans un deuxième stade, la titanomagnétite se transforme en hématite.

II. Les formations préétniennes

Après avoir étudié la nature exacte des constituants opaques en lames minces responsables du ferrimagnétisme des coulées historiques des laves de l'Étna nous avons entrepris l'étude de ces éléments dans

le cas de deux formations classées préétnéennes par SARTORIUS (1880) et WASHINGTON, AUROUSSEAU et KEYES (1926) : Paterno et Motta Sant'Anastasia.

L'ancien volcan ou neck de Paterno se dresse tout près de la ville du même nom, au pied Sud-Ouest du massif de l'Etna et non loin du fleuve Simeto. Ce vieil édifice volcanique apparaît comme une protubérance allongée dans le sens Nord-Sud. Sur son sommet nord se trouvent les restes d'un ancien château normand et c'est à la base de ce château qu'ont été prélevés les échantillons.

Le neck de Motta Sant'Anastasia est encore plus nettement individualisé que celui de Paterno. Il surgit en plein terrain sédimentaire, à plusieurs kilomètres de la limite méridionale de l'Etna et forme un pointement isolé dans un état d'érosion avancé. La structure interne du neck est visible vers le sud où l'on peut observer d'énormes prismes colonnaires. C'est dans ces « orgues » qu'ont été prélevés les échantillons.

Du point de vue pétrographique, la lave de Paterno se distingue aisément des autres laves d'Etna ; elle est riche en gros phénocristaux d'olivine vert-clair. Beaucoup moins fréquents sont les plagioclases et rarissime l'augite. Dans la pâte aphanitique on distingue de fines lattes brillantes de plagioclase. La lave de Motta Sant'Anastasia dans la partie centrale de l'édifice (orgues) renferme des phénocristaux d'olivine et d'augite à côté de gros microlites de pyroxène et de plagioclases.

II. 1 — *Echantillons de Paterno*

L'étude en sections polies montre que les éléments opaques en lames minces sont homogènes et ont les caractères optiques des titanomagnétites. Le pourcentage volumique de ces éléments mesuré par la méthode du compteur de points donne $5,3 \pm 0,2$ %.

L'analyse de la courbe thermomagnétique montre une décroissance continue de l'aimantation de 110° C à 500° C (fig. 2). Nous interprétons cette courbe comme résultant de l'oxydation inhomogène d'une titanomagnétite originelle dont nous préciserons la constitution par l'analyse à la microsonde de CASTAING.

Les mesures d'aimantation à saturation de la roche ont été effectuées sur des carottes de 0,1 gramme environ. Les résultats, comme le laissait prévoir la courbe thermomagnétique, sont très dispersés et sont compris entre des valeurs extrêmes de 0,94 et 2,68 u e m C.G.S. avec une aimantation moyenne de 2,10 u e m C.G.S. Si nous rame-

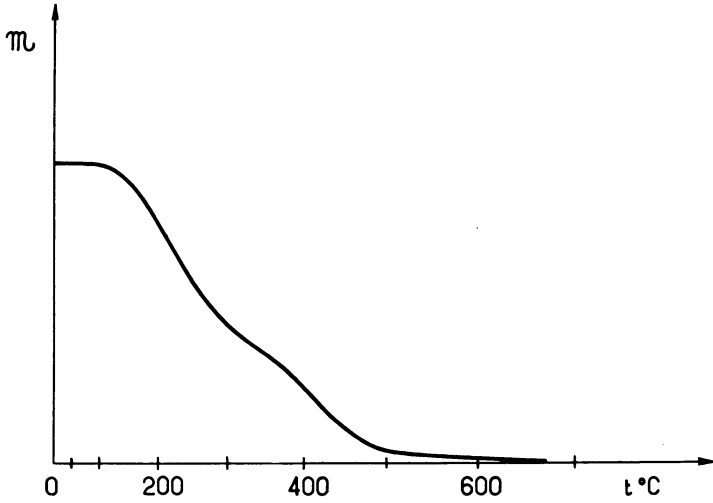


Fig. 2

nous cette aimantation globale à l'aimantation de l'élément opaque d'après le résultat de l'analyse volumique et sur la base d'un rapport densité titanomagnétite/densité basalte égal à 1,75, nous trouvons une aimantation à saturation moyenne de 22,6 u e m C.G.S. par gramme de titanomagnétite. L'analyse de ces éléments à la microsonde de CASTAING nous a permis de déterminer les pourcentages pondéraux en Fe, Ti, Mn, Al, Mg.

La microsonde ne permettant pas de différencier le Fe^{2+} du Fe^{3+} , nous avons été amenés à utiliser les résultats de l'étude des aimantations à saturation pour résoudre ce problème. Si l'aimantation minimale correspond à la titanomagnétite originelle supposée non lacunaire et l'aimantation maxima à la titanomagnétite oxydée extrême

de même rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Ti}}$, nous aurons sensiblement comme composition :

$$Y = 24 - \frac{8 \bar{\sigma} - \sigma_m}{3 \bar{\sigma} M - \sigma_m}$$

où $\bar{\sigma}$ est l'aimantation moyenne, σ_m l'aimantation minimale.

Nous supposons ainsi que l'aimantation de la titanomagnétite varie linéairement avec son degré d'oxydation.

Les variables X et Y définissent sans ambiguïté le chimisme d'une titanomagnétite oxydée.

L'analyse à la microsonde donne les pourcentages pondéraux en métaux (tableau I) que nous avons transformés en pourcentages pondéraux en oxydes (tableau II).

TABLEAU I		TABLEAU II	
Ti	15,1	TiO ₂	25,2
Fe	51,4	FeO	33,5
Al	0,47	Fe ₂ O ₃	36,2
Mn	0,39	Al ₂ O ₃	0,9
Mg	1,32	MgO	2,2
		MnO	0,5

Ces résultats montrent que le chimisme et la concentration de l'élément responsable du ferromagnétisme de la formation volcanique de Paterno sont pratiquement les mêmes que ceux des coulées historiques.

II. 2 — *Echantillons des « orgues » de Motta Sant'Anastasia*

L'étude microscopique en section polies montre que les éléments opaques en lames minces sont homogènes mais présentent les caractères optiques des ferri-ilménites.

Nous avons ramené le pourcentage volumique déterminé au compteur de points au pourcentage pondéral qui se trouve être de $8,4 \pm 0,2$ %. L'analyse de la courbe thermomagnétique révèle l'existence de deux phases, l'une donnant un point de CURIE moyen de 250° C, l'autre de 500° C (fig. 3).

Les mesures d'aimantation à saturation effectuées sur des carottes de 0,2 à 0,3 gr sont très peu dispersées (aimantation à saturation moyenne de 0,34 u.e.m. C.G.S.) Si nous ramenons cette aimantation globale à l'aimantation de l'élément opaque sans différencier les 2 phases nous trouvons 4,07 u.e.m. C.G.S.

L'analyse à la microsonde de CASTAING confirme l'existence de 2 phases. Si nous portons en abscisse le pourcentage pondéral en fer et en ordonnée, le pourcentage pondéral en Ti nous obtenons le diagramme de la figure 4 sur lequel la droite IH représente les ferri-

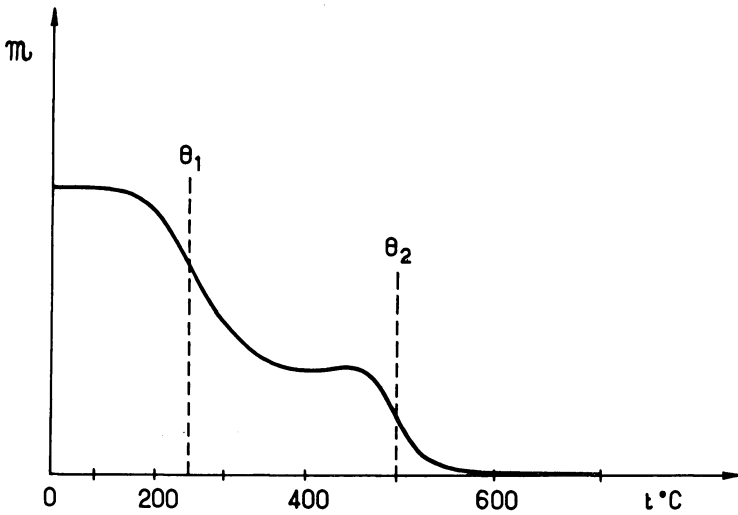


Fig. 3

ilménites théoriques. On constate 2 groupements de points A et B le premier se rapprochant de la constitution de l'ilménite, l'autre d'une ferri-ilménite $z \text{Fe}_2\text{O}_3 (1-z) \text{FeTiO}_3$, avec des valeurs moyennes de z égales à 0,085 pour A et 0,46 pour B. D'autre part, la méthode du compteur de points appliquée à la microsonde montre que les ferri-ilménites B constituent 31 % des minéraux opaques.

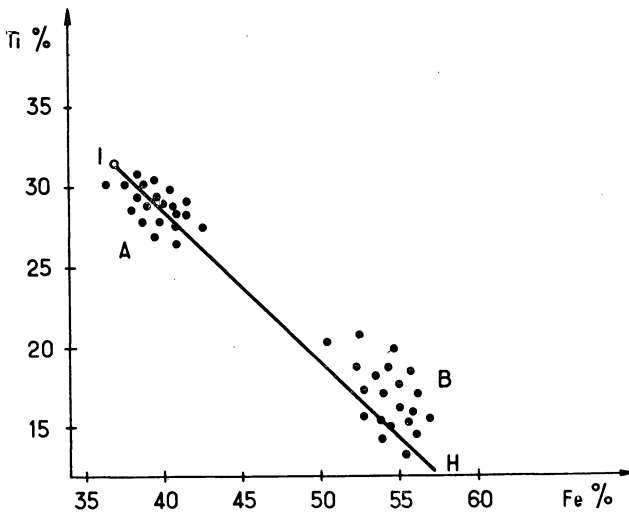


Fig. 4

L'aimantation à saturation, ramenée à la phase B, puisque l'élément A est paramagnétique d'après sa constitution (R. CHEVALLIER, J. BOLFA et S. MATHIEU, 1955), vaut 13,1 u.e.m. C.G.S.

Ces résultats montrent que les ferri-ilménites B sont un mélange de ferri-ilménites ferrimagnétiques de $z = 0,43$ et de température de CURIE $\theta = 250^\circ \text{C}$ et de ferri-ilménites de type titanohématite de $z = 0,8$ et de température de CURIE $\theta_2 = 500^\circ \text{C}$.

II. 3 — Conclusion :

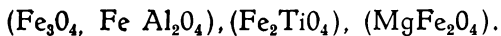
Cette étude nous montre que, dans les formations préétnéennes, nous devons distinguer, du point de vue des éléments opaques en lames minces 2 types :

a) Le type Paterno où le chimisme de cet élément et sa nature minéralogique sont approximativement les mêmes que ceux des coulées historiques.

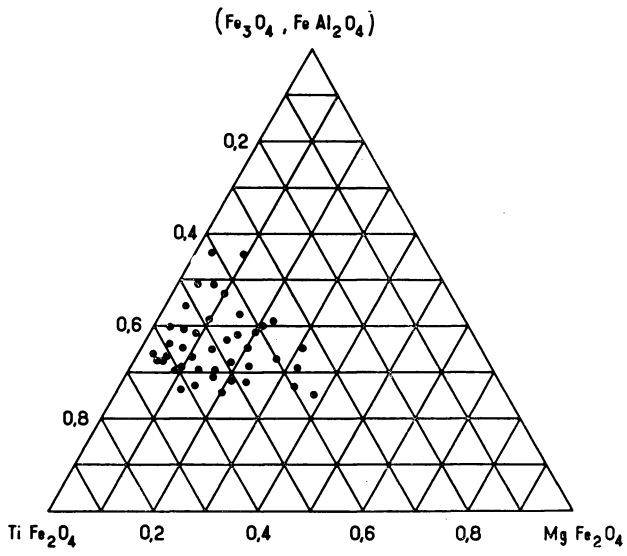
b) Le type Motta Sant'Anastasia où le chimisme et la nature minéralogique sont profondément différents.

III. Distribution du fer, titane et magnésium dans les spinelles de l'Etna

Après avoir analysé les éléments responsables du ferrimagnétisme des diverses coulées de l'Etna, nous pouvons nous demander comment sont distribués les divers éléments dans ces substances. Nous avons arbitrairement ramené toutes les analyses effectuées à la microsonde électronique à un spinelle non lacunaire et porté ces résultats dans le diagramme ternaire dont les 3 pôles sont :



Nous voyons (figure 5) que toutes les analyses se groupent dans un domaine restreint de ce diagramme. C'est le résultat essentiel de notre travail.



BIBLIOGRAPHIE

- J. BOLFA, N.-Jb Min. Abh, Dtsch, Festband RAMDLER, 1960.
R. CHEVALLIER. — Ann. Phys. Fr., 10^e série, 4, juillet-août 1925.
R. CHEVALLIER, J. BOLFA et S. MATHIEU. — Bull. soc. franç. Min. et Crist.,
78, 1955.
C. TANGUY. — Thèse de Doctorat 3^e cycle. Paris, 1966.
C. ZELLER et J. BOLFA. — Bull. Soc. franç., Min. et Crist., 87, 1964, pp. 411-428.
C. ZELLER, J.-C. REITHLER, J. BOLFA et F. LABOUR. — C. R. Ac. Sc. Paris,
t. 263, 1966, pp. 1050-53.
C. ZELLER. — Thèse de Doctorat ès Sciences-Physiques, Nancy, 1968.

*Laboratoire
de Minéralogie et Cristallographie
Faculté des Sciences de Nancy*

**SUR QUELQUES MINÉRAUX DE LA ZONE D'OXYDATION
DU GISEMENT DE CUIVRE DE BOU-SKOUR (SUD-MAROCAIN)**

par

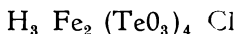
J.-E. DIETRICH

Résumé.

Le gisement de cuivre de Bou-Skour se situe dans la partie occidentale du Massif du Jbel Sarhro (Anti-Atlas). La zone d'oxydation a fourni de nombreux échantillons minéralogiques remarquables : azurite, cuprite, wulfénite et un arséniate de cuivre yttrifère. L'azurite, par endroits extrêmement abondante, souvent très fraîche, parfois transformée en malachite, se présente en cristaux pouvant atteindre trois centimètres sur un. La cuprite, en cristaux millimétriques est assez abondante et a donné quelques très beaux spécimens de la variété aciculaire chalcotrichite. La wulfénite, montre des cristaux souvent bipyramidés, allant jusqu'à un centimètre de long sur cinq millimètres de diamètre. Enfin, une étude détaillée de l'arséniate de cuivre yttrifère a été réalisée en collaboration avec M. ORLIAC et F. PERMINGEAT. Il s'agit d'un minéral isotype de la mixite et du chlorotite, en cristaux aciculaires extrêmement tenus, formant des gerbes ou des touffes cotonneuses de couleur vert-bleu.

*Laboratoire
de Minéralogie et de Cristallographie
de la Faculté des Sciences
Allée Jules-Guesde — 31 - Toulouse*

**STRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE
DE LA RODALQUILARITE**



par

Y. DUSAUSOY et J. PROTAS

Résumé :

La Rodalquilarite, chlorotellurite acide de fer, est une nouvelle espèce minérale découverte en 1965 dans le gisement aurifère de Rodalquilar en Espagne. Les analyses microchimiques, thermopondérales et celles réalisées à la microsonde électronique n'ayant pu définir exactement sa composition, l'étude structurale de ce minéral a été entreprise dans ce but. Les positions des atomes de Tellure ont été déterminées par déconvolution de la fonction de PATTERSON, un affinement de ces positions par une méthode de moindres carrés et un calcul de sections de densité électronique ont permis de localiser tous les atomes dans la maille.

Le facteur résiduel final est de 0,092. Description de la structure et interprétation cristallographique :

*Laboratoire
de Minéralogie et de Cristallographie
de la Faculté des Sciences
94, avenue de-Lattre-de-Tassigny
54 - NANCY*

RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES PHYSIQUES DES TITANOMAGNETITES ET LEUR COMPOSITION CHIMIQUE

par

Claude ZELLER et Jean-Claude REITHLER

Le ferrimagnétisme des roches est généralement attribué à la présence de minéraux opaques en lames minces ayant une structure spinelle et étant essentiellement constitués de magnétites titanifères.

La composition chimique de ces minéraux n'est pas toujours en accord avec la droite idéale des titanomagnétites (solutions solides entre la magnétite Fe_3O_4 et l'ulvöspinelle Fe_2TiO_4) mais le plus souvent, elle place ces substances dans le diagramme ternaire $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ à l'intérieur du quadrilatère, dont les sommets sont la magnétite Fe_3O_4 , l'ulvöspinelle Fe_2TiO_4 , la magnétite $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ et l'ilménite FeTiO_3 . Ces substances appelées « titanomagnétites généralisées » (AKIMOTO, KATSURA et YOSHIDA, 1957 - 1), résultent de l'oxydation des titanomagnétites, au cours de laquelle leur structure devient lacunaire.

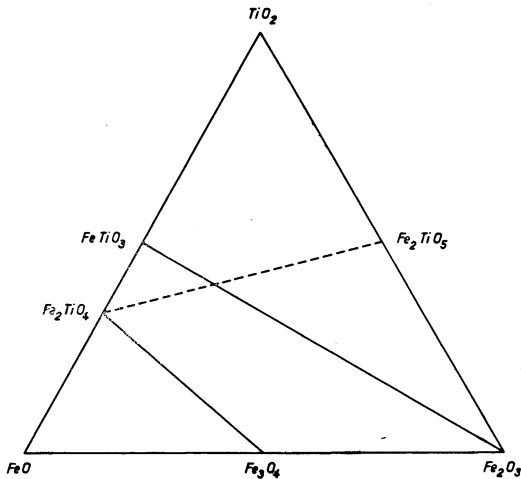


Fig. 1

Par suite de l'importance de ces minéraux, il nous a semblé intéressant de disposer de relations reliant leurs propriétés physiques essentielles à leur chimisme et de trouver une méthode de détermination de leur structure spinelle.

I. — Relations entre les propriétés physiques et le chimisme

Pour établir ces relations, (2) (3), nous avons cherché à exprimer le paramètre cristallin a , l'aimantation à saturation $\sigma_{\infty}20^{\circ}\text{C}$ et le point de CURIE θ par des polynômes des deux variables X et Y suivantes, introduites par AKIMOTO et KATSURA (4) :

$$X = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ti}) \text{ et } Y = 32 (\text{Fe} + \text{Ti})/0$$

où Y représente le nombre de cations contenus dans la maille spinelle.

Les coefficients de ces polynômes sont déterminés de manière à avoir la meilleure approximation au sens des moindres carrés par rapport à l'ensemble des mesures que nous avons relevées dans la littérature [cf. Bibliographie citée dans les références (2) et (3)]. Ces calculs ont été effectués sur l'ordinateur de l'Institut de Calcul Automatique de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy à l'aide de programmes originaux de C. et F. ZELLER.

1° Paramètre cristallin

Dans la détermination de la loi reliant le paramètre cristallin au chimisme, nous sommes partis de 163 séries de mesures (a_i, X_i, Y_i). Nous avons constaté qu'il suffit de prendre une fonction linéaire par rapport à chacune des deux variables, un degré supérieur n'améliorant pas la qualité de l'approximation. La loi que nous avons adopté finalement est la suivante :

$$a = 6,943 + 0,912X + 0,0776 Y - 0,0551 XY$$

2° Aimantation à saturation à 20° C

En partant de 86 séries de mesures (σ_i, X_i, Y_i) et en essayant d'utiliser des polynômes d'approximation de degrés variables en X et en Y nous avons constaté que le meilleur résultat était obtenu avec le degré 2 pour chacune des variables. Nous avons finalement obtenu le polynôme.

$$\sigma_{20^{\circ}\text{C}} = a + bX + cX^2 + dY + eXY + fX^2Y + gY^2 + hXY^2 + iX^2Y^2$$

dont les coefficients ont les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{l|l|l} a = 1465,856 \ 6 & d = -51,731 \ 7 & g = -1,225 \ 6 \\ b = -1297,846 \ 9 & e = -21,347 \ 2 & h = 4,663 \ 4, \\ c = 1223,642 \ 9 & f = -46,432 \ 3 & i = -0,713 \ 0, \end{array}$$

Lorsque la valeur du polynôme qui représente $\sigma_{20^{\circ}\text{C}}$ (dans le domaine des titanomagnétites) s'annule et devient négative, les substances sont paramagnétiques.

3° Point de Curie

En essayant d'adapter un polynôme aux 157 mesures relevées, nous avons abouti à des résultats aberrants. Aussi avons-nous admis pour représenter θ une loi de la forme

$$\theta(X, Y) = \theta_1(X) + (24 - Y) \alpha(X),$$

$\theta_1(X)$ est le polynôme de degré 2 qui approche la loi de variation des points de CURIE de la série magnétite ulvöspinelle ; son expression est la suivante :

$$\theta_1(X) = 3990 X - 1080 X^2 - 2060.$$

$\alpha(X)$ est un polynôme dont les coefficients ont été déterminés par approche au sens des moindres carrés des valeurs expérimentales des points de CURIE.

Nous avons constaté que, pour un chimisme donné, le point de CURIE fluctue autour de la valeur calculée entre deux limites, d'autant plus éloignées que la substance est plus riche en titane et plus oxydée. Pour déterminer les deux courbes limites de ces fluctuations, nous avons repris le calcul de $\theta(X, Y)$, en remplaçant $\alpha(X)$ par deux polynômes $\alpha_{\min}(X)$ et $\alpha_{\max}(X)$ déterminés par une méthode statistique. Nous avons obtenu les deux relations de $\theta(X, Y)$ suivantes :

$$\theta_{\min}(X, Y) = \theta_1(X) + (1876,2 - 7981,5X + 11364,3X^2 - 5184,0X^3)(24 - Y)$$

et

$$\theta_{\max}(X, Y) = \theta_1(X) + (-431,0 + 1696,8X - 1191,6X^2)(24 - Y).$$

Une des explications de la fluctuation des points de CURIE pourrait être la suivante : au chauffage, nécessaire à la détermination de son point de CURIE, la substance peut subir des modifications de constitution. Il peut, en particulier, apparaître une phase rhomboédrique plus riche en titane à côté de la phase cubique, cette dernière s'appauvrit en titane ce qui conduit à l'augmentation de son point de CURIE.

Le θ_{\min} pourrait correspondre à la « titanomagnétite généralisée ».

4° Comparaison des résultats dans le cas de
 $\sigma_{\infty 20^{\circ}\text{C}} = 0$ et $\theta = 20^{\circ}\text{C}$.

Sur la figure 2 nous avons représenté dans le diagramme rectangulaire X, Y, la courbe représentant la valeur $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 0$ ainsi que les deux courbes du point de CURIE de 20°C . Remarquons la coïncidence des courbes $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 0$ et $\theta_{\text{min}} = 20^\circ\text{C}$. L'homogénéité de ces résultats constitue une preuve de la validité des lois établies.

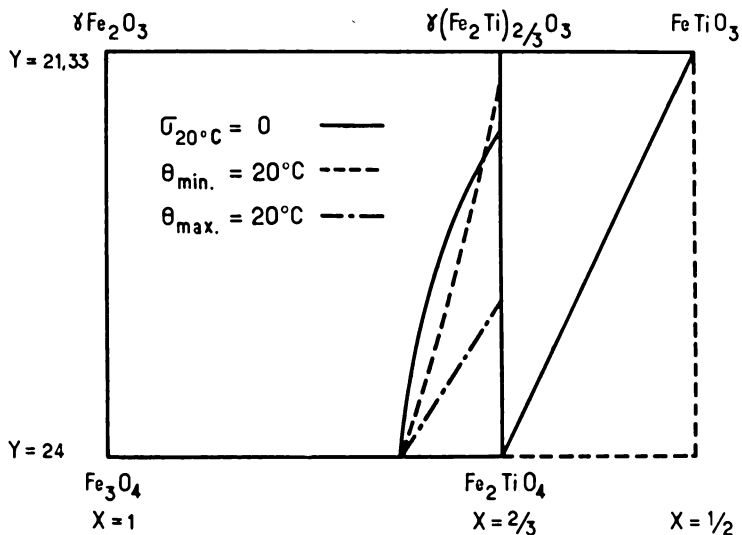


Fig. 2

5° Utilisation des relations établies

Connaissant les valeurs du paramètre cristallin, de l'aimantation à saturation et du point de CURIE, les relations permettent de trouver le chimisme de la titanomagnétite généralisée étudiée.

Prenons comme exemple une titanomagnétite généralisée dont le paramètre cristallin est $a = 8,405 \text{ \AA}$ et l'aimantation à saturation à 20°C $\sigma_{\infty 20^\circ\text{C}} = 71,5 \text{ uem cgs}$. Sur la figure 3, nous avons tracé les courbes $a = \text{constante}$ et $\sigma_{\infty 20^\circ\text{C}} = \text{constante}$. Ces deux courbes se coupent au point de coordonnées $X = 0,940$ et $Y = 23,44$. En calculant les points de CURIE correspondants on obtient : $\theta_{\text{min}} = 797^\circ\text{K}$ et $\theta_{\text{max}} = 798^\circ\text{K}$; l'expérience donne un point de CURIE de 793°K . Ces résultats sont en bon accord avec ceux donnés par le calcul.

II. — Structure des titanomagnétites (5)

En partant des mesures de l'aimantation absolue des titanomagnétites $x\text{Fe}_3\text{O}_4 (1 - x) \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, nous avons déterminé la structure spi-

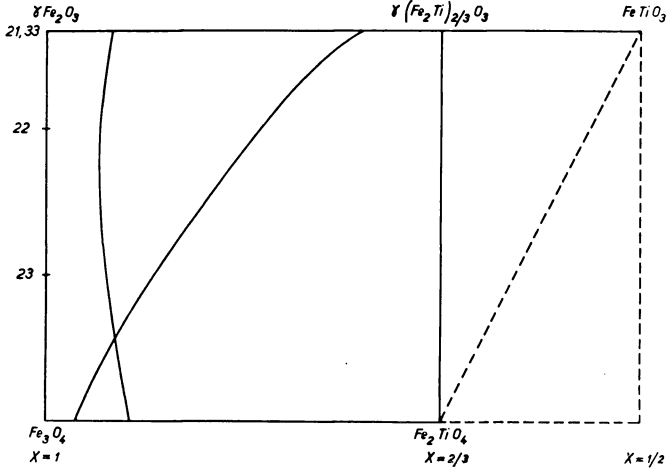


Fig. 3

nelle de ces substances en généralisant la notion de coefficient d'inversion. D'après l'hypothèse de NÉEL [(6),(7)] la seule mesure de l'aimantation au zéro absolu permet la détermination du coefficient d'inversion de Fe_3O_4 et de Fe_2TiO_4 . Par contre, dans le cas des solutions solides entre ces composés, il y a une infinité de répartitions d'ions qui donnent la même aimantation résultante. Pour lever cette indétermination nous proposons une généralisation du coefficient d'inversion qui tiendra compte de tous les échanges d'ions entre les différents sites.

Soit λ_i la proportion des ions i en site A (tétraédriques) et μ_i celle des ions en site B. Pour tenir compte de tous les échanges d'ions, c'est-à-dire du passage d'un ion A en un site B accompagné de l'échange inverse, on obtient un système de 3 relations : $\Delta\lambda_i M_i + \Delta\lambda_j M_j = 0$, où $\Delta\lambda_i$ est une variation de λ_i , M_i et M_j les nombres d'ions i et j . Nous pouvons écrire $[\Delta\lambda_i]$ sous la forme d'une matrice égale au produit d'une matrice carrée $[A_{ij}]$ antisymétrique d'ordre 3 par la matrice colonne du nombre d'ions $[M_j]$:

$$(1) \quad [\Delta\lambda_i] = [A_{ij}] [M_j].$$

En partant d'une structure arbitraire $[\lambda_{oi}]$, $[\lambda_i]$ s'écrira

$$(2) \quad [\lambda_i] = [\lambda_{oi}] + [A_{ij}] [M_j].$$

Au zéro absolu les moments magnétiques en site A sont parallèles entre eux, ceux en site B le sont également, mais le groupe A est

antiparallèle au groupe B. Le moment résultat s'obtient par différence [NÉEL (6)]. n_{Bi} étant le nombre de magnétons de BOHR de l'ion i , nous avons :

$$(3) \quad n_B = \left[\overline{M_i} \right] \left[\overline{[I]} - 2 \left[\overline{\lambda_i} \right] \right] [n_{Bi}].$$

La courbe expérimentale obtenue à partir des mesures relevées dans la littérature (cf. Bibliographie citée dans la référence (5)) de l'aimantation absolue en fonction de x est parfaitement représentée par un polynôme du troisième degré en x dont les coefficients sont déterminés de manière à avoir la meilleure approximation au sens des moindres carrés de l'ensemble des mesures :

$$(4) \quad n_B = 4,06 - 4,85 x + 0,78 x^2 + 0,01 x^3$$

Si la matrice $[A_{ij}]$ est représentée par un développement en x limité à l'ordre p , les λ_i seront de degré $p + 1$ et n_B de degré $p + 2$, les M_i étant des fonctions linéaires. Par identification avec le polynôme expérimental représentant n_B il en résulte que les λ_i sont du deuxième degré en x et que les coefficients A_{ij} sont des fonctions linéaires de x :

$$(5) \quad A_{ij} = a_{ij} + a'_{ij}x.$$

la matrice $[A_{ij}]$ étant antisymétrique d'ordre 3, nous avons à déterminer six coefficients. En identifiant l'expression expérimentale (4) à l'expression théorique (3) des aimantations absolues, nous avons quatre relations entre les coefficients A_{ij} . Nous obtenons deux relations supplémentaires en écrivant $\lambda_{Ti}4^+$ sous la forme

$$(6) \quad \lambda_{Ti}4^+ = T + E_x - (T + E) x^2,$$

de manière à tenir compte de la structure de l'ulvöspinelle ($\lambda_{Ti} 4^+ = 0$) pour $x = 1$ et en identifiant la relation (6) à $\lambda_{Ti} 4^+$ donné par (2).

Les grandeurs λ_i doivent satisfaire simultanément à la condition $0 \leq \lambda_i \leq 1$, ce qui définit trois domaines dont l'intersection contient le point représentatif du système. Le seul paramètre indéterminé est T ; pour lever cette indétermination nous nous servirons, et c'est le seul point arbitraire de la méthode, du fait contenu dans les règles de VERWEY [(8), (9)] que $\lambda_{Ti} 4^+$ doit être minimal dans l'intersection des trois domaines (préférence de l'ion Ti^{4+} pour les sites octaédriques). La valeur de T ainsi déterminée est $T = 0,0461$.

Finalement les λ_i sont donnés par les 3 relations suivantes :

$$\lambda\text{Fe}^{3+} = 0,50 + 0,310 x + 0,106 x^2$$

$$\lambda\text{Fe}^{2+} = 0,335 x + 0,165 x^2$$

$$\lambda\text{Ti}^{4+} = 0,046 - 0,092 x + 0,046 x^2$$

Partant de ces relations, la répartition des cations sur les différents sites dans le cas d'une titanomagnétite $x \text{Fe}_3\text{O}_4 (1-x) \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, pour $x = 0,5$ est la suivante :

$$\text{Fe}^{3+} = 0,680 \text{ en sites A (tétraédriques)} \\ \text{et } 0,320 \text{ en sites B (octaédriques)}$$

$$\text{Fe}^{2+} = 0,314 \text{ en sites A (tétraédriques)} \\ \text{et } 1,186 \text{ en sites B (octaédriques)}$$

$$\text{Ti}^{4+} = 0,006 \text{ en sites A (tétraédriques)} \\ \text{et } 0,494 \text{ en sites B (octaédriques)}$$

Remarquons que la quantité de Ti^{4+} en site A est faible en accord avec les règles de VERWEY qui nous servent dans le calcul du paramètre T.

III. — Conclusion

Les différentes relations que nous avons établies permettent de déterminer le chimisme des titanomagnétites connaissant leurs propriétés physiques, ce qui peut rendre de grands services chaque fois que la quantité de substance obtenue par séparation permet d'effectuer les mesures de paramètre cristallin et d'aimantation à saturation, mais est insuffisante pour effectuer l'analyse chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AKIMOTO, KATSURA et YOSHIDA. J. Geomag. and Geol. 9, 1957, pp. 165-178.
- (2) ZELLER et BABKINE. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 250, 1965, pp. 1375-1378.
- (3) BABKINE, ZELLER, REITHLER et BOLFA. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 263, 1966, pp. 1135-1138.
- (4) AKIMOTO et KATSURA. J. Geomag. and Geol. 10, 1959, pp. 69-90.
- (5) ZELLER, HUBSCH, REITHLER et BOLFA. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 265, 1967, pp. 1335-1338.
- (6) NÉEL. Ann. Phys., 12, 1948, pp. 137-198.
- (7) NÉEL. C. R. Acad. Sc. Paris, 230, 1950, p. 190.
- (8) VERWEY et HEILMANN. J. Chim. Phys., 15, 1947, p. 147.
- (9) VERWEY, HAAYMANN et HEILMANN. Rev. tech. Philips, 9, 1947, p. 186.

*Laboratoire
de Minéralogie et Cristallographie
94, avenue de-Lattre-de-Tassigny
Nancy*