

## CARACTÉRISATION CRISTALLOCHIMIQUE DE LA CASSITÉRITE DES GISEMENTS D'ÉTAIN ET DE TUNGSTÈNE DE GALICE, ESPAGNE

LAURENT IZORET\*, GÉRARD MARNIER ET YVES DUSAUSOY

Laboratoire de minéralogie et cristallographie, Université de Nancy I, Boîte postale 239,  
54045 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France

### SOMMAIRE

Des échantillons de cassitérite provenant de gisements d'étain et de tungstène situés en Galice (Espagne) ont été étudiés par microsonde électronique et spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (RPE). L'analyse fine de la zonation optique des cristaux montre que les bandes sombres sont enrichies en éléments mineurs (Ti, Fe, Nb et Ta), dont la concentration pondérale dépasse rarement 2%. Les bandes claires sont relativement pures: on y détecte un peu de titane. Les spectres RPE, obtenus à température ambiante à partir de poudres cristallines, montrent que le fer trivalent se répartit essentiellement dans les sites d'étain, à polyèdres de coordination déformés et, éventuellement, dans les sites interstitiels de la structure de type rutile ( $PA_2/mnm$ ). L'incorporation d'éléments mineurs dans la structure s'interprète en termes de substitutions couplées avec compensation locale des charges pour les ions  $Fe^{3+}$  et  $(Nb, Ta)^{5+}$ , sous contrôle géochimique et structural du titane ( $Ti^{4+}$ ). La distribution du fer trivalent dans les différents sites semble être fonction des proportions relatives de  $Fe^{3+}$  et  $(Nb, Ta)^{5+}$ .

**Mots-clés:** cassitérite, microsonde électronique, résonance paramagnétique électronique, éléments mineurs, substitution, compensation des charges, polyèdres de coordination déformés, Galice (Espagne).

### ABSTRACT

Samples of cassiterite taken from various tin and tungsten deposits in Galicia (Spain) have been studied by electron microprobe and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. The dark zones in these crystals are enriched in Ti, Fe, Nb and Ta, whose concentration rarely exceeds 2% by weight. The light-colored zones are relatively pure; only a little titanium can be detected. The EPR spectra, obtained at room temperature on powdered samples, indicate that the ferric iron mainly substitutes for tin in highly distorted co-ordination polyhedra but occasionally can be found in interstitial sites in the rutile-type structure ( $PA_2/mnm$ ). The incorporation of minor elements in the structure can be understood in terms of coupled substitution, with local compensation of charges for  $Fe^{3+}$  and  $(Nb, Ta)^{5+}$ , under geochemical and structural control of

$Ti^{4+}$ . The distribution of  $Fe^{3+}$  in the structure seems to depend on the relative proportions of  $Fe^{3+}$  and  $(Nb, Ta)^{5+}$ .

(Translated by the editorial staff)

**Keywords:** cassiterite, electron microprobe, electron paramagnetic resonance, minor elements, substitution, compensation of charges, distorted co-ordination polyhedra, Galicia (Spain).

### INTRODUCTION

Dans les systèmes magmatiques et hydrothermaux, l'incorporation et la répartition des éléments chimiques dans les minéraux sont guidées principalement par l'accord entre les propriétés structurales du minéral-hôte et les caractéristiques géochimiques des éléments en présence. Appliquées aux minéraux, les méthodes spectrométriques telles que l'absorption optique, la résonance paramagnétique électronique (RPE) et l'effet Mössbauer permettent de distinguer et de caractériser les différents sites cristallographiques occupés par les éléments mineurs ou en traces, piégés dans la structure. Ainsi, Morris (1975) a pu préciser par RPE le comportement des cations  $Gd^{3+}$  et  $Eu^{2+}$  dans différents silicates synthétiques en fonction des caractéristiques géométriques de ces ions qui se substituent au calcium. Une analyse similaire a été faite par Cottrant (1981) concernant les terres rares dans la scheelite de divers gisements. L'utilisation de telles sondes ponctuelles complète donc de façon efficace les données chimiques dans la compréhension des phénomènes géochimiques.

Nous présentons ici une caractérisation cristallographique de la cassitérite naturelle, fondée sur les analyses par microsonde électronique et complétée par l'étude du fer trivalent par RPE. Les échantillons étudiés proviennent de divers gisements d'étain et de tungstène situés en Galice, province du Nord-Ouest de la péninsule ibérique (Fig. 1). Les massifs granitiques de Fontao et Santa-Comba (Nesen 1978, 1979, 1981), de Monténémé et Penauta (Gouanvic 1979, 1980) sont caractérisés par un dispositif exogranite-endogranite à *stockscheider*. La minéralisation, à wolframite dominante et à cassitérite, se localise soit en disséminations dans l'endogranite, soit dans le faisceau filonien recoupant le dispositif granitique. D'une manière générale, les cristaux étu-

\*Adresse permanente: Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux, G.I.S. - C.N.R.S./B.R.G.M., 1A, rue de la Férellerie, 45045 Orléans Cedex, France.

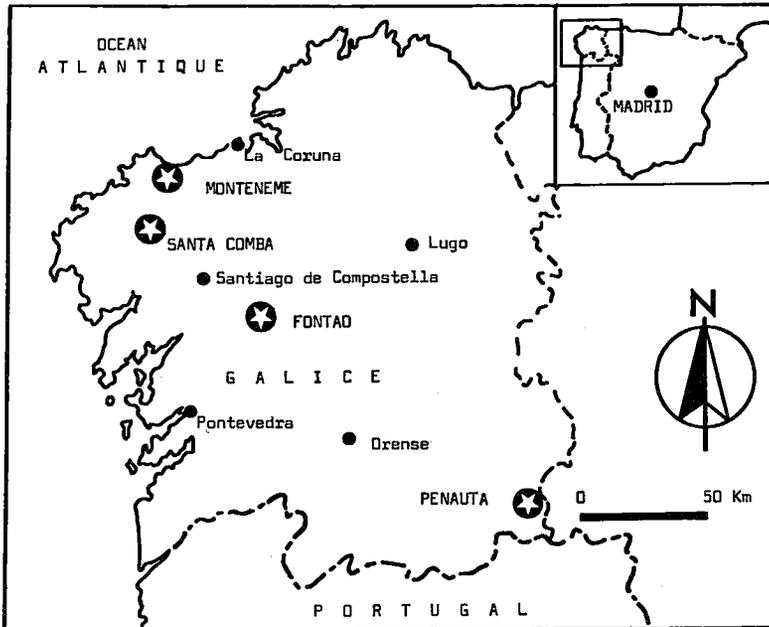


FIG. 1. Situation géographique des gisements de référence. Modifié d'après Nesen (1981).

diés proviennent du faisceau filonien. Pour le massif de Fontao, un échantillon supplémentaire, issu de l'endogranite, a aussi été étudié. Pour comparai-

son, un échantillon en provenance de Cornouaille a été caractérisé de la même façon.

#### MÉTHODES ANALYTIQUES

##### *Les minéraux analysés*

Au microscope polarisant, les cristaux de cassitérite, dont la taille varie entre 0.5 et 5 mm, possèdent un habitus généralement xénomorphe et contiennent parfois de petits cristaux de quartz et de muscovite. Le caractère optique le plus marquant de ces échantillons de cassitérite est sans doute la forte zonation que l'on peut observer en lumière polarisée (entre nicols croisés, la très forte biréfringence masque en partie la zonation). Les cristaux présentent alors une alternance de bandes claires de couleur beige et de bandes sombres de couleur brun-rouge. La largeur de ces dernières, qui surpasse rarement 5 à 10 micromètres, leur intensité et leur périodicité varient d'un échantillon à l'autre. Pour les sections parallèles au plan (001), les plans de la zonation sont généralement d'indices simples, soulignant les fronts de croissance, ce qui contraste avec l'aspect généralement xénomorphe du minéral (Fig. 2).

Les données bibliographiques concernant la composition chimique de la cassitérite et les relations éventuelles avec la zonation montrent que d'une façon générale, le fer, le tantale et le niobium sont les éléments les plus courants. Par microsonde électronique, Bahezre *et al.* (1961) ont dosé le fer, le

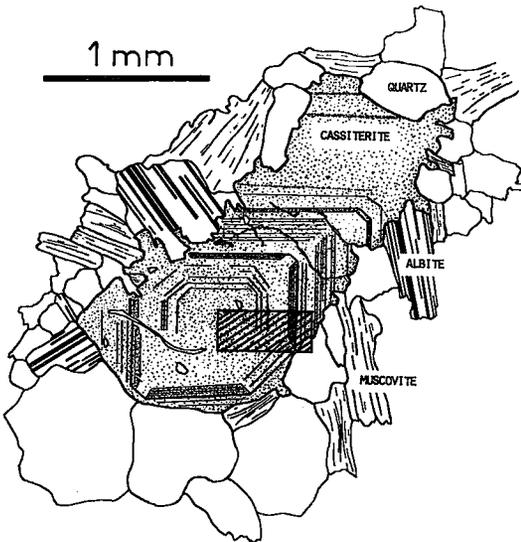


FIG. 2. Aspect caractéristique d'un cristal de cassitérite zoné (lumière normale). Dans ce plan d'observation (001), les bandes sombres soulignent les fronts de croissance, ce qui contraste avec l'habitue xénomorphe du minéral. La zone hachurée est celle qui est représentée en Figure 4.

titane et le tantale dans une cassitérite zonée et ont montré la corrélation qui existe entre l'augmentation des teneurs en ces éléments et les bandes sombres. Par cathodoluminescence et microsonde électronique, Hall et Ribbe (1971) soulignaient également ce type de corrélation pour les ions  $Ti^{4+}$  et  $Fe^{3+}$ . Les ions  $Ta^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$  et  $W^{6+}$  sont également détectés. Pour ces auteurs, les teneurs de ces ions ne dépassent pas 1%. À l'aide de l'analyseur ironique, Rémond (1973) a mis en évidence des traces de  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$  et  $W^{6+}$ . Les analyses à la microsonde de Clark *et al.* (1976), obtenues avec des témoins métalliques purs, donnent des teneurs en  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$  et  $Nb_2O_5$  de l'ordre de 0.5%. Ces données sont confirmées par celles de Schneider *et al.* (1978), obtenues par spectrométrie de masse à étincelle, ainsi que par celles de Moore et Howie (1979), qui ont précisé que la zonation chimique ne se superpose pas à la zonation optique des cristaux analysés.

L'ensemble de ces données, qui révèle que la cassitérite contient de nombreuses impuretés à l'état de traces ou d'éléments mineurs, montre que la relation entre zonation optique et composition chimique n'est pas établie de façon certaine dans tous les cas. Ces données quantitatives nous ont toutefois permis d'établir les conditions analytiques optimum pour les dosages à la microsonde.

### Microsonde électronique

Les analyses ont été effectuées sur une microsonde Camebax (Cameca) automatisée avec programme de correction MBXOR (Ancey *et al.* 1978). Le courant sur l'échantillon était de 10 nA, et la tension d'accélération, de 20 kV. À la lumière des données bibliographiques citées précédemment, nous avons procédé à une recherche systématique des éléments susceptibles d'entrer en faibles proportions dans le réseau de la cassitérite, à savoir : Na, Mg, Al, Fe, Si, W, Ti, Zr, Ta et Nb. Avec un temps de comptage de 20 secondes au lieu des 6 du programme de routine, tous ces dosages se sont révélés négatifs à l'exception des éléments Ti, Fe, Ta et Nb. Ainsi, en utilisant des témoins purs et synthétiques ( $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $LiTaO_3$  et  $LiNbO_3$ ) pour les éléments Sn, Ti, Fe, Ta et Nb, respectivement, et en dosant l'étain sur la raie  $SnL\beta$  pour s'affranchir de la superposition des raies  $SnL\alpha_1$  et  $TaM\alpha_1$ , les seuils de détection calculés pour les éléments Ti, Fe, Ta et Nb sont, respectivement, de 50, 95, 160 et 120 ppm (Ancey *et al.* 1978). Dans ces conditions, nous nous sommes attachés à suivre les variations de composition chimique des cristaux par des traverses point par point, selon des directions systématiquement perpendiculaires aux bandes de la zonation. Le pas des traverses est approximativement de 20 micromètres.

### Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Dans le but d'obtenir une caractérisation cristallographique rapide du fer trivalent dans la cassitérite naturelle, nous avons enregistré les spectres RPE à partir de poudres cristallines. Cette méthode, qui s'affranchit des conditions de taille et d'homogénéité des monocristaux, toujours sévères pour les minéraux naturels, permet de retrouver les transitions stationnaires.

Dans ces conditions, les seules grandeurs physiques accessibles sont: 1) le facteur  $g$  effectif (noté  $g_{eff}$ ), défini par la condition de résonance  $h\nu = g_{eff} \beta H$ , dans laquelle  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence de la radioonde utilisée,  $g_{eff}$  le facteur de décomposition spectroscopique,  $\beta$  le magnéton de Bohr,  $H$  le champ magnétique appliqué, et 2) la largeur de la raie, notée  $\Delta H_{pp}$ , obtenue directement sur le signal dérivé d'absorption par mesure de la distance pic à pic.

L'enregistrement des spectres a été réalisé sur un spectromètre Brücker fonctionnant en bande X (9.15 à 9.50 GHz), avec une modulation de 100 kHz. Tous les tracés ont été obtenus à température ambiante (298 K) et permettent de distinguer le fer trivalent dans trois sites de substitution distincts et un site interstitiel. Les inclusions de type oxyde de fer sont détectables sans ambiguïté par une raie large située vers  $g_{eff} = 2$ . Nos enregistrements sont similaires à ceux obtenus dans les mêmes conditions analytiques par Anufrienko *et al.* (1972) et Calas et Cottrant (1982).

## RÉSULTATS

### Composition chimique et zonation dans la cassitérite

D'une façon générale, et en accord avec les auteurs précédents, les cristaux de cassitérite analysés se révèlent relativement purs. Le nombre d'atomes de Sn, calculé sur la base de deux atomes d'oxygène, varie de 0.9700 à 0.9998. La Figure 3A, qui donne les variations du taux en  $Sn^{4+}$  en fonction de celui de  $Ti^{4+} + Fe^{3+} + Ta^{5+} + Nb^{5+}$ , montre sans ambiguïté le faible écart à la stoechiométrie (coefficient de corrélation  $\Pi = 0.956$ ). Une telle corrélation des points prouve également la bonne cohérence des résultats d'analyse à la microsonde sur des éléments dont les concentrations dépassent rarement 2%, étain mis à part.

La substitution de  $Sn^{4+}$  par  $Ti^{4+}$  est clairement établie dans la Figure 3B, qui montre la corrélation négative existant entre ces deux ions. On remarquera que deux familles d'échantillons se distinguent en fonction du taux de substitution du titane. En effet, pour les échantillons F-41, F-43, SC-101, SC-151,

SC-1521 et Monténémé, l'écart à la stoechiométrie est faible et augmente légèrement avec la teneur en titane. Pour les échantillons F-25 et Penauta, l'écart à l'idéalité est sensiblement plus important par appauvrissement en titane. Dans les deux cas de la Figure 3B, l'équilibre des charges est atteint (Fig. 3A), ce qui nécessite l'introduction d'autres éléments substituants, à savoir les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ . Le comportement de ces derniers paraît couplé d'après la Figure 3C, qui exprime les relations existant entre

le fer total exprimé sous forme  $\text{Fe}^{3+}$  et la somme des ions de valence cinq. Les points représentatifs de ce diagramme sont placés autour de deux droites de corrélation de pente inférieure à 1, ce qui indique qu'au delà de la relation linéaire  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Me}^{5+}$ , on se trouve en présence d'un excès de niobium + tantale. Ces relations confirment celles de Kosakevitch (1976), qui trouve en un rapport massique  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{FeO}$  de 5 dans des échantillons de cassitérite sans inclusion visible au microscope provenant du

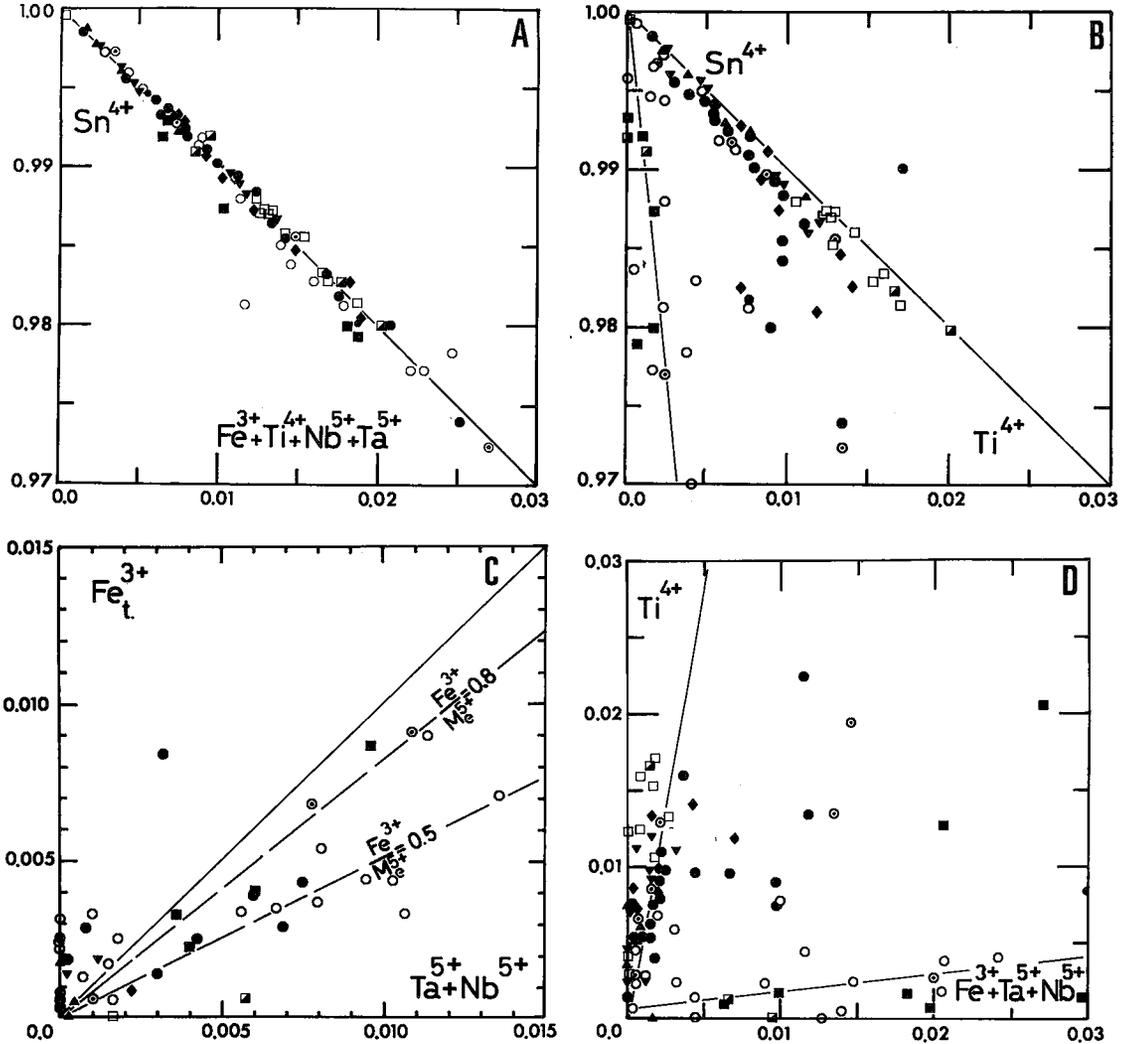


FIG. 3. Substitutions dans la cassitérite et corrélations interéléments (voir texte). Les données quantitatives sont exprimées en nombre de cations pour deux atomes d'oxygène de la formule structurale. A. Substitution de  $\text{Sn}^{4+}$  par  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  et  $\text{Nb}^{5+}$ ; B. substitution de  $\text{Sn}^{4+}$  par  $\text{Ti}^{4+}$ ; C. corrélation entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $(\text{Ta}, \text{Nb})^{5+}$ ; D. corrélation entre  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{3+} + (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+}$ . Symboles: ○ F-25, faisceau filonien, massif de Fontao; ⊙ F-41 et ● F-43, endogranite, massif de Fontao; ▲ SC-101, ▼ SC-151 et ◆ SC-1521, faisceau filonien, massif de Santa-Comba; ■ Penauta, □ Monténémé et ▣ Cornouaille.

granite de Beauvoir (France). Enfin, la Figure 3D montre que la présence de titane n'est pas strictement indépendante de celles des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ .

Le rapport des concentrations  $\text{Ti}^{4+}/[\text{Fe}^{3+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}]$  dans ces échantillons semble donc pouvoir caractériser un milieu de croissance donné au cours de l'évolution tardi-magmatique. Ainsi, dans le cas de Fontao, un échantillon de cassitérite issu de l'endogranite (F-41, F-43) se caractérise par un rapport  $\text{Ti}^{4+}/[\text{Fe}^{3+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}]$  voisin de 6, alors qu'un autre, issu du faisceau filonien (F-25) et donc plus tardif, possède un rapport beaucoup plus faible (Fig. 3D). L'ensemble de ces corrélations se retrouve lorsque l'on porte les concentrations mesurées en éléments mineurs en fonction de l'abscisse du point de mesure dans une direction de croissance d'indice simple.

La Figure 4 illustre une telle traverse dans un cristal de cassitérite de l'échantillon F-43, selon la direction [100] dans le plan (001). Le figuré en pointillés représente le cristal et permet de visualiser les variations de composition avec la zonation. Les bandes sombres correspondent à une augmentation de la teneur en fer, couplée soit à une augmentation de la teneur en titane, soit à une augmentation simultanée des teneurs en titane et niobium + tantale; corrélativement, la teneur en étain décroît. Les bandes claires sont relativement pures; on y détecte un peu de titane et de fer.

La présence d'une bande sombre représente l'incorporation d'une frange de l'interface solide-liquide, enrichie en impuretés (Rutter et Chalmers 1953, Jambon 1982) et constitue une zone représentative des substitutions respectant l'électroneutralité du cristal, pour une composition donnée du milieu de croissance.

L'étude à la microsonde a donc permis de confirmer les très faibles teneurs en titane, fer, tantale et niobium dans les cristaux de cassitérite. Les corrélations inter-éléments établies plus haut permettent d'envisager les substitutions de l'étain par le titane d'une part et par le fer couplé au niobium + tantale d'autre part. Le rôle du rapport des concentrations  $\text{Ti}^{4+}/[\text{Fe}^{3+} + (\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+})]$  ressort nettement comme traceur de l'évolution tardi-magmatique dans le cas du massif de Fontao.

#### Répartition du fer trivalent dans la structure

Dans la cassitérite, qui cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace  $P4_2/mnm$ ), l'étain  $\text{Sn}^{4+}$  se trouve associé à l'oxygène dans une structure isotype de celle du rutile et possède une coordination VI. L'octaèdre  $\text{SnO}_6$  constitue l'unité de base des études RPE (Low et Offenbacher 1965). La Figure 5 représente les deux types de sites de substitution (octaèdre hachuré) équivalents à une rotation de  $\pi/2$  près autour de l'axe tétragonal du cristal, et

l'un des quatre sites interstitiels (octaèdre vide), qui définissent des canaux parallèles à l'axe  $c$  du cristal.

À température ambiante, les spectres RPE du fer trivalent ( $^6\text{S}_{5/2}$ ) dans la cassitérite montrent, conformément aux données et à l'interprétation de Anufrienko *et al.* (1972) et de Calas et Cottrant (1982), une série de transitions d'intensité variable dont les facteurs  $g$  effectifs s'échelonnent de 8.0 (champ faible) à 1.9 (champ fort), lorsque cette transition est visible. La Figure 6 montre l'allure générale du spectre

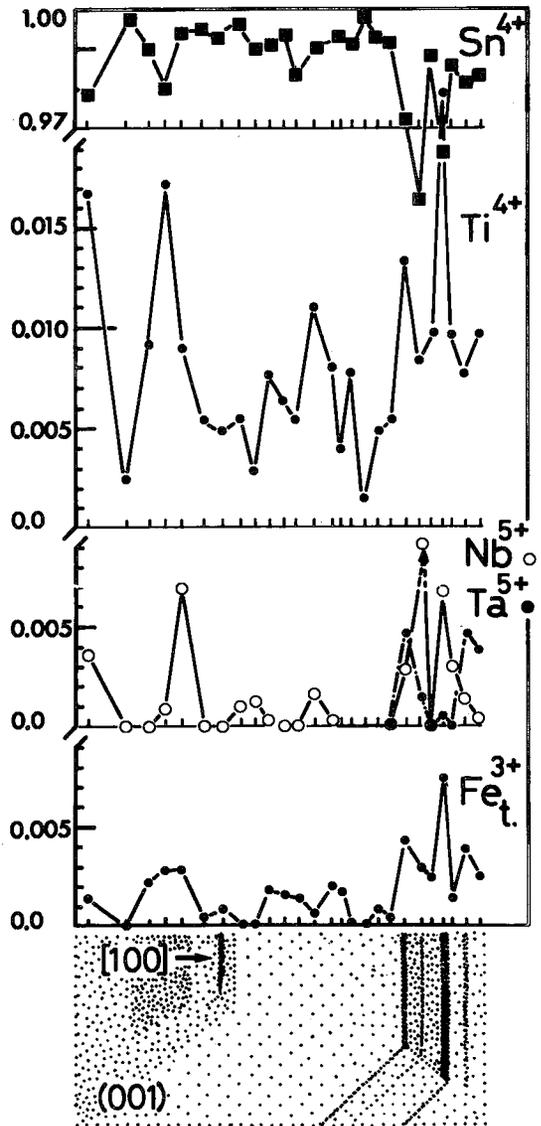


FIG. 4. Variation de la composition chimique avec la zonation optique d'un cristal de cassitérite (F-43). La portion de cristal représentée correspond à la zone hachurée de la Figure 2.

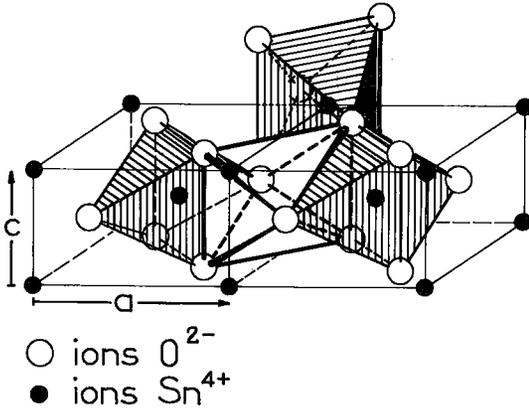


FIG. 5. Visualisation des sites de substitution et du site interstitiel dans la structure de la cassitérite. Octaèdres hachurés: sites de substitution, octaèdre vide: site interstitiel.

entre 0 et 2000 Gauss et le pointage des transitions en utilisant la notation de Calas et Cottrant (1982). On y distingue les sites suivants: 1) le site de substitution non déformé, noté S, décrit dans les échantillons synthétiques par Nadaka *et al.* (1966) et Anufrienko *et al.* (1972), et dans les échantillons naturels par Calas et Cottrant (1982). Ce site est identifié par deux transitions situées à des valeurs de  $g_{\text{eff}}$  de 8.0 et de 5.6. La faible intensité des signaux traduit le

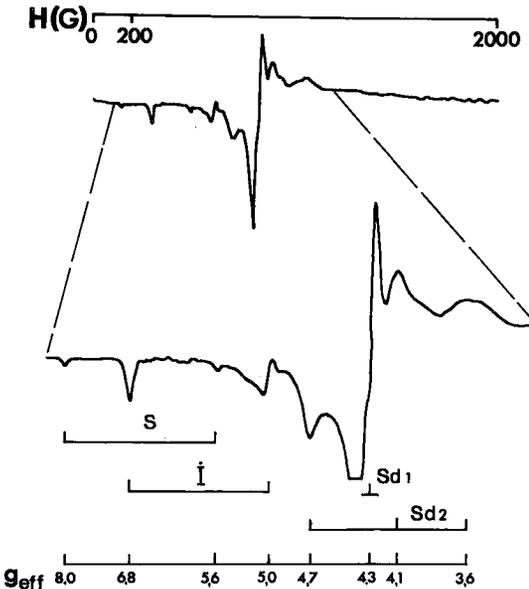


FIG. 6. Allure générale d'un spectre RPE de cassitérite et pointage des structures (spectre de poudre, température ambiante). S site de substitution non déformé, I site interstitiel, Sd1, Sd2 sites de substitution déformés.

faible taux d'occupation de ce site. 2) Le site de substitution déformé de type 1, noté Sd 1. Ce signal, décrit dans la cassitérite par Anufrienko *et al.* (1972) et Calas et Cottrant (1982), est également connu dans les verres (Castner *et al.* 1960) et dans les argiles (Herbillon *et al.* 1976, Bonnin *et al.* 1982). Il se caractérise par une raie isotrope très intense située à  $g_{\text{eff}} = 4.3$ . Ce signal est attribué à un environnement octaédrique avec déformation rhombique très intense (Castner *et al.* 1960, Wickman *et al.* 1965, Dowsing *et al.* 1969), impliquant un processus de compensation de charge à courte distance. 3) Le site de substitution déformé de type 2, noté Sd 2. Ce troisième site de substitution est attribué aux raies relativement intenses situées à  $g_x = 4.1$ ,  $g_y = 3.6$ ,  $g_z = 4.7$ . Ces valeurs s'écartent sensiblement de celles de Anufrienko *et al.* (1972), mais restent compatibles avec celles de Calas et Cottrant (1982). La déformation de ce site est moins prononcée que dans le cas précédent. 4) Le site interstitiel, noté I. Les transitions spécifiques de cet environnement se situent à  $g_x = 5.0$ ,  $g_y = 6.8$ ,  $g_z = 1.97$  selon Bartowski et Tunheim (1972) et Anufrienko *et al.* (1972). Sur nos spectres, la transition située à  $g_z = 1.9$  n'est généralement pas visible en raison de sa très faible intensité. Si les transitions  $g_x$  et  $g_y$  sont plus nettes, elles ont toutefois une intensité systématiquement faible.

De l'ensemble de ces données spectroscopiques, il ressort que si le site interstitiel peut être occupé par le fer trivalent, ce dernier se localise essentiellement dans les sites octaédriques de substitution caractérisés par une déformation rhombique plus ou moins intense, impliquant une compensation de charge rapprochée. Une étude comparative de la structure des différents spectres obtenus fait ressortir que si le fer trivalent se localise qualitativement toujours de la même façon dans le réseau de la cassitérite, le taux d'occupation des différents sites possibles est variable selon l'origine de l'échantillon. Dans le but de visualiser cette variation, nous avons établi une classification des spectres obtenus dans les mêmes conditions analytiques. Le paramètre d'évolution, noté  $\Lambda$ , est défini comme étant le rapport relatif de l'intensité des signaux dérivés d'absorption les plus intenses (mesurée pic à pic) pour les sites Sd1 et Sd2. Autrement dit, on a:

$$\Lambda = h_{pp}(\text{Sd1}) / [h_{pp}(\text{Sd1}) + h_{pp}(\text{Sd2})] \quad (1)$$

où  $h_{pp}$  représente la hauteur de la raie d'absorption, mesurée pic à pic pour les composantes principales des sites Sd1 et Sd2. La raie Sd1 a été choisie comme référence puisqu'elle représente une transition très intense visible sur tous les échantillons et que sa largeur à mi-hauteur est constante ( $\Delta H_{pp} = 41.5$  G). La raie Sd2 a été choisie pour sa variabilité.

Dans ces conditions, le classement des spectres, représenté à la Figure 7, permet de caractériser l'évo-

lution suivante: le site de substitution non déformé S possède un signal d'intensité toujours faible, quel que soit l'échantillon. Dans les sites de substitution déformés Sd1 et Sd2, l'intensité du pic Sd2 est généralement plus faible que celle du pic Sd1, sauf pour l'échantillon issu de Penauta, où la situation est inversée. Pour les échantillons issus du massif de Fontao, l'intensité de ces deux pics ne présente pas de variation notable. D'une façon générale, le site Sd1 possède un taux d'occupation sensiblement constant pour tous les échantillons, alors que le site Sd2 voit son taux de population varier d'un gisement à l'autre (cf. SC-10 et Penauta). On remarquera que la diminution de l'intensité du pic interstitiel I s'accompagne d'une augmentation de celle des pics Sd2. Ces variations corrélatives ont déjà été relevées par Calas et Cottrant (1982). Parallèlement, il semble qu'à une augmentation d'intensité du pic Sd2 corresponde un léger affaiblissement du pic Sd1. Par ailleurs, les spectres de Penauta et Fontao (F-25 et F-43) présentent des pics d'absorption supplémentaires qui ne peuvent être attribués à la présence de fer dans le réseau de la cassitérite. Ces pics trouvent leur origine dans la présence de microinclusions du type rutile d'après les résultats de Calas (1980) sur ce minéral.

#### INTERPRÉTATION ET DISCUSSION

D'après les compositions chimiques, les corrélations entre éléments mineurs et au vu de l'évolution des spectres RPE, il semble logique d'interpréter ces résultats dans un modèle idéalisé de compensation de charges propre au réseau de la cassitérite. Cependant, la présence de microinclusions du type rutile, contenant les mêmes éléments mineurs mais en concentrations différentes de celles de la cassitérite, peuvent induire des corrélations identiques à celles trouvées précédemment. De plus, l'existence de microinclusions de niobo-tantalate ou d'oxydes de fer (Calas et Cottrant 1982) indique que la concentration en fer réellement présent dans le réseau est peut être plus faible que ne le laissent supposer les résultats d'analyses chimiques. Ces considérations conduisent à interpréter avec prudence les corrélations mises en évidence dans les diagrammes. Malgré les objections précédentes, on peut proposer un modèle idéalisé, qui ne tiendra pas compte de la présence d'inclusions éventuelles, d'une possible non-stoechiométrie en oxygène, de la présence d'ions  $Fe^{2+}$  et des mécanismes relevant de la présence d'ions  $OH^-$  ou d'alcalins.

#### Proposition d'un modèle de substitution

Le modèle le plus simple pour interpréter les données analytiques de la microsonde et de la RPE consiste à envisager les substitutions isomorphes de

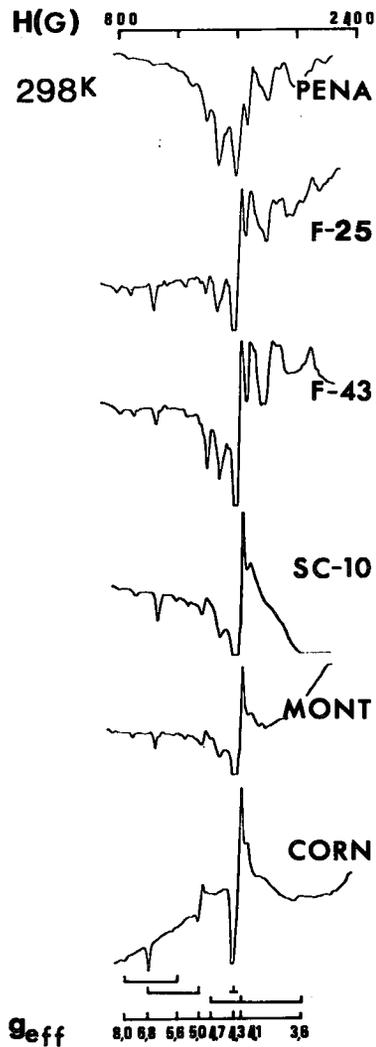
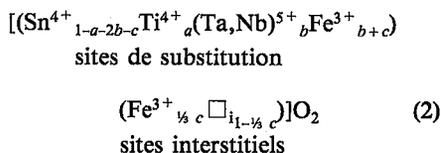


FIG. 7. Essai de classification des spectres RPE: évolution de la structure fine due au fer trivalent (spectre de poudre, température ambiante). Pena Penauta, Mont Monténémé, Corn Cornouaille, SC-101 Santa-Comba, F-25 Fontao, faisceau filonien, F-43 Fontao, endogranite.

l'étain, compatibles avec l'électroneutralité de l'édifice cristallin. Ainsi, en considérant les ions  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ta^{5+}$  et  $Nb^{5+}$ , de rayons ioniques 0.69, 0.60, 0.64, 0.64 et 0.65 Å, respectivement (Shannon et Prewitt 1969, 1970), on peut envisager les substitutions suivantes: a)  $Sn^{4+} \rightleftharpoons Ti^{4+}$  substitution isomorphe homovalente, b)  $2 Sn^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + (Ta, Nb)^{5+}$  substitution couplée hétérovalente nécessitant une compensation locale des charges, et c)  $Sn^{4+} + \square_i \rightleftharpoons Fe^{3+} + \frac{1}{2} Fe^{3+}$  substitution couplée homogène et hétérovalente avec introduction de  $\frac{1}{2}$

de  $\text{Fe}^{3+}$  en site interstitiel d'après les données RPE, ce type de substitution pouvant relever d'un modèle plus compliqué. Avec ce dernier mécanisme, il devient nécessaire de faire appel au site interstitiel vacant (Fig. 5), dont le taux d'occupation est mis en évidence par RPE. On remarquera que le mécanisme c) ne se réalise que lorsque le fer trivalent est en excès par rapport aux éléments pentavalents ou en l'absence de ceux-ci.

Dans ces conditions, la formule structurale de la cassitérite s'écrit:

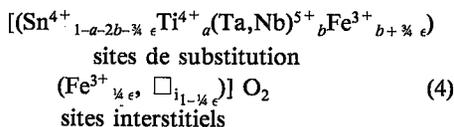


Dans cette formule,  $a$ ,  $b$  et  $4/3 c$  représentent, respectivement, les nombres d'atomes de Ti, (Ta, Nb) et Fe pour deux atomes d'oxygène de la forme structurale;  $\square_i$  représente le site interstitiel vacant.

Pour souligner le comportement du fer en excès par rapport aux éléments pentavalents, qui implique l'occupation des sites interstitiels, on pose:

$$\epsilon = f - b \quad (3)$$

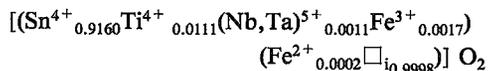
avec  $f = b + 4/3 c$ , la quantité de fer total pour deux atomes d'oxygène;  $\epsilon$  représente le taux de fer en excès par rapport aux éléments pentavalents. La formule structurale s'écrit alors:



#### Discussion en fonction du paramètre $\epsilon$

La valeur du paramètre  $\epsilon$  rend compte de la possibilité d'incorporation du fer trivalent dans les sites interstitiels de la structure. Ainsi, trois cas sont à envisager: 1)  $\epsilon < 0$ : le fer est en défaut par rapport au niobium - tantale. Ces éléments sont incorporés dans le réseau de la cassitérite avec compensation de charges par le fer trivalent jusqu'à épuisement de ce dernier. En l'absence d'autres hypothèses de substitution, l'excès de niobium - tantale pourrait être incorporé sous forme d'inclusions submicroscopiques de niobo-tantalate. C'est ce qui semble indiquer la pente des droites de corrélation  $\text{Fe}^{3+} - \text{Me}^{5+}$  de la Figure 3C. 2)  $\epsilon = 0$ : le fer et les éléments pentavalents (Nb, Ta) sont présents en quantités équivalentes, et le mécanisme b) est strictement réalisé. Comme dans le cas précédent, seuls les sites de substitution sont peuplés. 3)  $\epsilon > 0$ : le fer est en excès par rapport

au niobium - tantale et le mécanisme c) peut se réaliser après l'épuisement des éléments pentavalents ou en l'absence de ceux-ci. La composition 6 de l'échantillon de SC-151 (Santa-Comba) correspond à cette situation (Tableau 1), et la formule structurale s'écrit:



L'introduction du fer trivalent dans la structure de la cassitérite peut être également liée à la présence d'un autre élément, le titane dans le cas présent. En effet, si l'on compare les structures de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SnO}_2$ , on constate que pour les octaèdres de coordination  $\text{MO}_6$ , la distance Ti-O (1,96 Å) est plus courte que la distance Sn-O (2,05 Å) (Shannon et Prewitt 1969, 1970), soit des volumes de 10,13 Å<sup>3</sup> pour  $\text{TiO}_6$  et de 11,99 Å<sup>3</sup> pour  $\text{SnO}_6$ . Par conséquent, une substitution de l'étain par le titane provoquerait une contraction de l'octaèdre de coordination de l'ordre de 18%, favorisant ainsi, de façon géométrique, les sites interstitiels et de substitution. C'est ce qui tend à prouver les diagrammes des Figures 3D et 8 qui montrent, respectivement, l'influence positive du titane sur l'introduction du fer compensant les ions  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$  et sur celle du fer en excès  $\epsilon$  par rapport à ces mêmes ions, dans les différents sites de la structure.

#### Taux de population et distorsion des sites du fer trivalent

Les données de la RPE ayant permis de caractériser la géométrie des sites occupés par le fer trivalent, il est remarquable de constater que cet ion se place

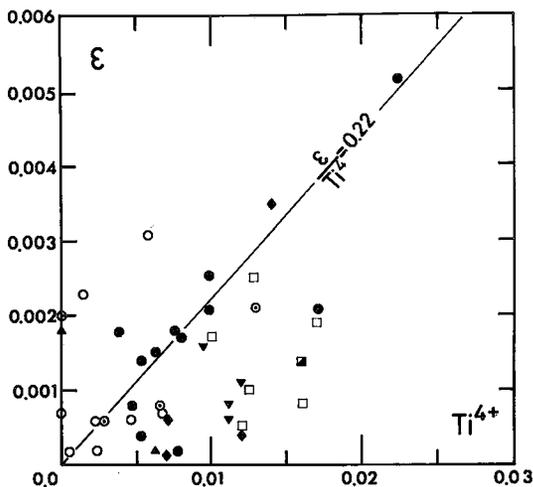


FIG. 8. Diagramme  $\epsilon$  en fonction de  $\text{Ti}^{4+}$ , montrant l'influence du titane sur l'introduction du fer en excès  $\epsilon$  par rapport aux éléments de valence cinq, Nb et Ta.



pour réaliser le mécanisme *c*. Cette observation pose donc le problème de la présence simultanée des pics Sd2 d'une part et (Sd1, I) d'autre part. En fait, si l'on considère la distribution des éléments en fonction de la zonation des minéraux, on constate que seules les zones claires sont susceptibles de contenir des ions Fe<sup>3+</sup> non couplés aux ions niobium + tantale. La présence des pics Sd1 et I pourrait donc être, dans ce cas précis, représentative des bandes claires de la zonation, le pic Sd2 étant plutôt représentatif des bandes sombres. Cette hypothèse est étayée par la corrélation des variations de l'intensité des pics Sd2 et I ainsi que par le fait que lorsqu'il y a compétition entre les mécanismes de substitution *b* et *c*, le premier est certainement plus probable que le second.

Ces remarques montrent l'intérêt d'une méthode telle que la RPE qui nous a permis d'appuyer qualitativement des hypothèses de substitution et de pouvoir distinguer différentes "espèces" de fer trivalent dans la cassitérite.

#### CONCLUSIONS

Au cours de cette étude, nous avons montré que la zonation optique des cristaux de cassitérite peut refléter des variations de leur composition, mais que le phénomène observable au microscope est d'une grande sensibilité en égard aux faibles concentrations en impuretés et à leurs variations d'amplitude réduite. L'analyse fine de la zonation compositionnelle des cristaux par microsonde électronique, menée parallèlement à l'étude de la cristallographie du fer trivalent par RPE, nous a permis d'envisager les processus de compensation de charges les plus immédiats. L'étude plus détaillée du gisement de Fontao a montré le rôle géochimique du titane dans les échantillons de cassitérite de l'endogranite et ceux, plus tardif, du faisceau filonien. Toutefois, une analyse plus fine est nécessaire pour déterminer si tous les éléments étrangers se trouvent liés à la structure de la cassitérite ou y figurent sous forme de micro-inclusions.

Le taux d'occupation de différents sites de la structure par le fer trivalent, mis en évidence à partir de spectres RPE, permet une classification cristallographique des échantillons de cassitérite dont l'interprétation géochimique reste à préciser. L'ensemble de ces propriétés chimiques et structurales constitue une signature cristallographique dont la connaissance systématique, pour des gisements génétiquement distincts, doit contribuer à mieux comprendre les conditions de genèse de la cassitérite.

#### REMERCIEMENTS

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'assistance technique de Monsieur D. Ohnenstetter (Laboratoire de Pétrologie, Université de Nancy I) pour les analy-

ses microsonde et de Madame Goulon (Laboratoire de Chimie théorique, Université de Nancy I) pour l'enregistrement des spectres RPE. Les auteurs les en remercient vivement, ainsi que Monsieur G. Calas (Laboratoire de Minéralogie, Université de Paris VII), Madame M. Ohnenstetter (Laboratoire de Pétrologie, Université de Nancy I) et Monsieur J.-L. Robert (CNRS/CRSCM, Orléans) pour leurs critiques constructives à la lecture de la première version de cet article.

#### RÉFÉRENCES

- AASA, R. (1970): Powder line shapes in the electron paramagnetic resonance spectra of high-spin ferric complexes. *J. Chem. Phys.* **52**, 3919-3930.
- ANCEY, M., BASTENAIRE, F. & TIXIER, R. (1978): Application des méthodes statistiques en microanalyse. In *Microanalyse et Microscopie Electronique*. Ecole d'Eté, Saint-Martin-d'Hères, Edition de Physique, Orsay, France.
- ANUFRIENKO, V.F., YANDRALOVA, L.G. & TARASOVA, D.V. (1972): Electron paramagnetic resonance spectra and state of Fe<sup>3+</sup> ions in SnO<sub>2</sub>. *Sov. Phys. Solid State* **13**, 1970-1973.
- BAHEZRE, C., CAPITANT, M. & DUONG, PHAN KHIEU (1961): Analyse ponctuelle d'une cassitérite zonée. *Bull. Soc. franç. Minéral. Crist.* **84**, 321-322.
- BARTOWSKI, R.R. & TUNHEIM, J.A. (1972): Electron paramagnetic resonance of a new Fe<sup>3+</sup> center in SnO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 2023-2029.
- BONNIN, D., MULLER, S. & CALAS, G. (1982): Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométries RPE, Mössbauer et EXAFS. *Bull. Minéral.* **105**, 467-475.
- CALAS, G. (1980): Application de l'étude optique des minéraux à la distinction des gisements. In *Valorisation des Ressources du Sous-sol*. Rapport DGRST, A.C., éditions BRGM, Orléans, France.
- \_\_\_\_\_ & COTTRANT, J.F. (1982): Cristallographie du fer dans les cassitérites bretonnes. *Bull. Minéral.* **105**, 598-605.
- CASTNER, T., JR., NEWELL, G.S., HOLTON, W.C. & SLICHTER, C.P. (1960): Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. *J. Chem. Phys.* **32**, 668-673.
- CLARK, A.M., FEJER, E.E., DONALDSON, J.D. & SILVER, J. (1976): The <sup>119</sup>Sn Mössbauer spectra, cell dimensions and minor elements content of some cassitérites. *Mineral. Mag.* **40**, 895-898.
- COTTRANT, J.F. (1981): *Cristallographie et Géochimie des Terres Rares dans la Scheelite*. Application à

- Quelques Gisements Français*. Thèse de spécialité (3ème cycle), Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- DOWSING, R.D. & GIBSON, J.F. (1969): Electron spin resonance of high-spin  $d^5$  systems. *J. Chem. Phys.* **50**, 294-303.
- GOUANVIC, Y. (1979): Linéaments à leucogranites minéralisés en Sn-W et nouvelle occurrence de stockscheider en Galice méridionale (Espagne). *Réunion Ann. Sci. Terre (Lyon)* **7**, 288 (résumé).
- \_\_\_\_\_ (1980): Zones de cisaillements ductiles hercyniens et minéralisations à Sn-W associées en Galice: exemples des linéaments granitiques de Vérin et Monténémé. *Réunion Ann. Sci. Terre (Marseille)* **8**, 170 (résumé).
- HALL, M.R. & RIBBE, P.H. (1971): An electron microprobe study of luminescence centers in cassiterite. *Amer. Mineral.* **56**, 31-46.
- HERBILLON, A.J., MESTDAGH, M.M., VIELVOYE, L. & DEROUANE, E.G. (1976): Iron in kaolinite, with special reference to kaolinite from tropical soils. *Clay Minerals* **11**, 201-219.
- JAMBON, A. (1980): *Diffusion cationique dans les Silicates Fondus: Etude Expérimentale et Modèles Pétrologiques*. Thèse d'état, Université d'Orléans, Orléans, France.
- KOSAKEVITCH, A. (1976): Evolution de la minéralisation en Li, Ta et Nb dans la coupole granitique de Beauvoir, Massif d'Echassières, Allier (France). In *Valorisation des Minerais Polymétalliques Disséminés et Fins*. Rapport DGRST, A.C., éditions BRGM, Orléans, France.
- LOW, W. & OFFENBACHER, E.L. (1965): Electron spin resonance of magnetic ions in complex oxides. Review of ESR results in rutile, perovskite, spinel and garnet structures. *Solid State Phys.* **17**, 135-216.
- MOORE, F. & HOWIE, R.A. (1979): Geochemistry of some cornubian cassiterites. *Mineral. Deposita* **14**, 103-107.
- MORRIS, R.V. (1975): Electron paramagnetic resonance study of the site preferences of  $Gd^{3+}$  and  $Fu^{2+}$  in polycrystalline silicate and aluminate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 621-634.
- NADAKA, R., EBINA, A. & TAKANASHI, T. (1966): Electron spin resonance of  $Fe^{3+}$  in  $SnO_2$ . *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 288.
- NESEN, G. (1978): Découverte d'un endogranite limité par un stockscheider, au coeur d'un complexe granitique circulaire minéralisé en Sn-W (Fontao, Galice, Espagne). *Réunion Ann. Sci. Terre (Orsay)* **6**, 289 (résumé).
- \_\_\_\_\_ (1979): Une minéralisation liée à un complexe annulaire à endogranite et stockscheider, en Galice (Espagne). *C.R. Acad. Sci. Paris* **288D**, 787-790.
- \_\_\_\_\_ (1981): *Le Modèle Exo-Endogranite à Stockscheider et la Métallogénèse Sn-W*. Thèse de spécialité (3ème cycle), Université Nancy I, Nancy, France.
- RÉMOND, G. (1973): Exemples d'identification et de localisation des éléments en traces dans des minéraux luminescents (cassitérites), à l'aide de l'analyseur ionique. *Bull. Soc. franç. Minéral. Crist.* **96**, 183-198.
- RUTTER, J.W. & CHALMERS, B. (1953): A prismatic sub-structure formed during the solidification of metals. *Can. J. Phys.* **31**, 15-39.
- SCHNEIDER, H.-J., DULSKI, P., LUCK, J., MOLLER, P. & VILALLPANDO, A. (1978): Correlation of trace element distribution in cassiterites and geotectonic position of their deposits in Bolivia. *Mineral. Deposita* **13**, 119-122.
- SHANNON, R. & PREWITT, C.T. (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
- \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1970): Revised values of effective ionic radii. *Acta Cryst.* **B26**, 1046-1048.
- WICKMAN, H.H., KLEIN, M.P. & SHIRLEY, D.A. (1965): Paramagnetic resonance of  $Fe^{3+}$  in polycrystalline ferrichrome A. *J. Chem. Phys.* **46**, 2117-2123.

Reçu le 28 juillet 1983, manuscrit révisé accepté le 13 août 1984.