

UTILISATION DES RADIATIONS INFRA-ROUGES  
DANS LES RECHERCHES MINÉRALOGIQUES  
ET EN PARTICULIER POUR LA DÉTERMINATION  
DES MINÉRAUX OPAQUES

PAR RENÉ BAILLY,

Ingénieur des Mines,

Ingénieur-Géologue,

Chef de Travaux à l'Institut de Minéralogie, Université de Liège.

L'étude des minéraux opaques a toujours été, pour le minéralogiste, une source de difficultés.

En effet, en plus des moyens de détermination utilisés pour tous les minéraux, les minéraux transparents permettent l'étude approfondie de leurs propriétés optiques au microscope ou au réfractomètre et se prêtent, par conséquent, à une détermination précise.

Les minéraux opaques ne pouvaient être étudiés que par leur examen macroscopique, couleur, forme des cristaux éventuels, éclat, couleur de la rayure, dureté, densité, association, etc...

Ces moyens, souvent insuffisants et nécessitant une longue habitude, devaient être complétés par l'analyse chimique, qualitative et quantitative.

Une méthode assez récente vint s'ajouter à nos moyens d'investigations, c'est l'étude des propriétés optiques par réflexion sur des sections polies du minéral, en utilisant un microscope muni d'un illuminateur vertical.

Cette méthode employée pour les études métallographiques, depuis les travaux de Sorby sur le fer en 1863, ne s'est généralisée en minéralogie que depuis les travaux

de W. Campbell et de J. Koenigsberger au début de ce siècle. En plus de l'examen de la couleur et de l'éclat des sections polies, on utilisait principalement l'examen sous le microscope de réactions chimiques produites sur les sections par différents réactifs, acides, bases, oxydants, etc...

Le réactif, la nature de la réaction, les traces laissées par celle-ci, sont autant de caractéristiques qui, reportées à des tables de détermination, mènent à la reconnaissance des minéraux. Les tables de détermination furent établies principalement par J. Murdoch en 1916. W. Davy et G. Farnham en 1920. Elles furent revues et mises sous une forme pratique par M. Légraye en 1927. La méthode est toujours d'un usage courant.

F. E. Wright en 1919, H. Schneiderhöhn en 1922, K. Schlossmacher en 1924, J. Orcel en 1925, ajoutèrent, à ces moyens, l'examen des sections polies par réflexion au microscope en lumière polarisée et entre nicols croisés.

On peut ainsi étudier les propriétés optiques des minéraux, isotropie ou anisotropie, absorption, indices et pouvoir réflecteur.

Le pouvoir réflecteur calculé par comparaison avec un étalon judicieusement choisi, fut d'abord mesuré par méthode visuelle en utilisant différents systèmes optiques analogues aux mesures colorimétriques.

Jean Orcel, vers 1930, montra que l'on pouvait éliminer les erreurs personnelles dues aux méthodes visuelles en substituant à l'œil humain une cellule photoélectrique. Le courant photoélectrique, produit par l'action de la lumière réfléchie, est mesuré au galvanomètre et donne le pouvoir réflecteur absolu du minéral, grâce à la connaissance préalable du pouvoir réflecteur d'un minéral étalon. Les mesures sont faites, soit en lumière blanche, soit en lumière monochromatique. Dans ce dernier cas, il est générale-

ment nécessaire d'amplifier le courant photoélectrique pour le rendre mesurable au galvanomètre.

D'autre part, on avait constaté que de nombreux minéraux, considérés comme opaques, étaient légèrement transparents en fragments très minces; leurs indices ont pu être mesurés approximativement par la méthode de la frange de Beck. Comme les indices de ces minéraux sont généralement élevés, il est nécessaire d'employer comme liquide d'immersion, un mélange de soufre et de sélénium fondus, ce qui rend la méthode délicate et peu pratique.

Les physiciens, de leur côté, étudiant les propriétés du spectre infra-rouge, ont recherché les spectres d'absorption et de réflexion de différents minéraux<sup>(1)</sup>. Ils purent constater que des sulfures, tels que la stibine  $Sb_2S_3$  et la molybdénite  $MoS_2$ , qui sont opaques à la lumière visible et possèdent, dans cette région du spectre, la réflexion métallique, sont très peu absorbants dès l'infra-rouge proche, depuis 0,8 jusque plus de 10  $\mu$ . Ainsi la stibine, sous une épaisseur de 4,9 mm. laisse passer 45 % des radiations à 12  $\mu$ . La molybdénite montre, d'autre part, des phénomènes photoélectriques remarquables dans le proche infra-rouge.

En 1903, Koenigsberger réussit à mesurer les indices d'absorption et les pouvoirs réflecteurs de la stibine, la molybdénite, la pyrite, la manganite, la marcassite, l'oligiste pour des longueurs d'ondes variant de 0,5 à 40  $\mu$  environ. En utilisant une source lumineuse et un thermocouple, il mesurait directement l'absorption produite par des lamelles de différentes épaisseurs. En résolvant les équations de l'absorption (voir ci-après) il obtenait les coefficients recherchés<sup>(2)</sup>.

1 J. LECOMTE, *Le Spectre infra-rouge*. Conférences-Rapports de documentation sur la physique. Vol. 14.

2 J. KOENIGSBERGER, *Phys. Zt.*, 4, 1903, S. 495.

L'examen des minéraux à l'infra-rouge se limita cependant à l'étude de la liaison entre les phénomènes d'absorption et de réflexion et la composition chimique. L'absorption, due au radical OH pour certaines longueurs d'onde, présente un grand intérêt pour l'étude des processus de déshydration.

En 1935, me vint l'idée d'utiliser le proche infra-rouge polarisé pour l'examen de divers minéraux au microscope et au réfractomètre, suivant les méthodes courantes d'étude des minéraux transparents.

Comme expérience préliminaire, j'examinai au microscope une lame mince de wolfram (Fe, Mn)  $WO_4$  d'environ 10 centièmes de millimètre d'épaisseur. Ne pouvant observer directement les caractères optiques du minéral, l'oculaire du microscope fut remplacé par une chambre photographique. Des clichés sur plaques Agfa 850, sensibles à l'infra-rouge, permirent l'examen des phénomènes.

La source de lumière était une lampe à arc de tungstène munie de filtres Zeiss ne laissant passer que les radiations voisines de  $8.500 \text{ \AA}$ . En lumière polarisée il me fut possible par photographies successives, d'obtenir avec précision les angles d'extinction de la lame par rapport à une trace de clivage.

Ces résultats acquis, j'étudiai le projet d'un appareil qui me permit de faire toutes les mesures que l'on fait généralement au microscope ou au réfractomètre en remplaçant l'observation visuelle par l'observation photoélectrique grâce à une cellule sensible à l'infra-rouge (fig. 1).

En principe, l'appareil se compose d'un microscope ou d'un réfractomètre, muni d'un oculaire photoélectrique éclairé par une source lumineuse riche en infra-rouge. Les phénomènes observés se traduisant par des variations d'intensité lumineuse, la cellule photoélectrique donne un cou-

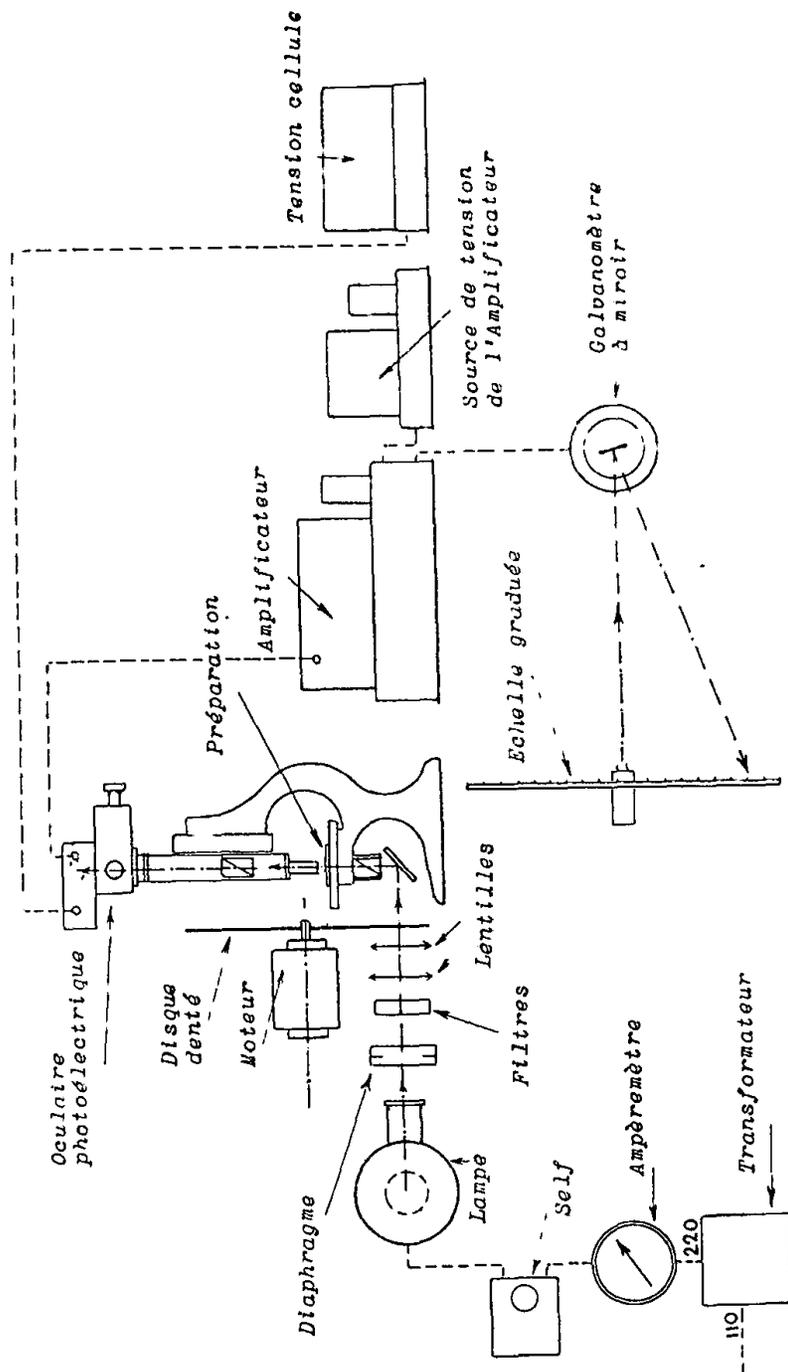


Fig. 1.

rant variable qui peut être amplifié et dont les variations sont perçues par un galvanomètre très sensible.

Pour faciliter l'amplification, le faisceau lumineux traverse un disque denté tournant à vitesse constante. La lumière est modulée et la cellule photoélectrique donne un courant pulsatoire, facile à amplifier fortement.

J'ai adopté l'alimentation totale de l'appareil par le réseau alternatif. L'alimentation par le réseau présente des inconvénients provenant des fluctuations de celui-ci. Les effets des variations de tension et des parasites ont pu cependant être fortement éliminés par des dispositifs décrits plus loin.

D'autre part, ce système permet la construction d'un appareil de manipulation relativement simple, qui peut être utilisé sans connaissances particulières et l'on évite les frais et les ennuis donnés par les grosses batteries d'accumulateurs.

Il serait évidemment souhaitable pour des mesures particulièrement délicates, de pouvoir alimenter certaines parties de l'appareil, par une source de courant fixe, principalement la source lumineuse. Cela peut être réalisé sans modification de l'appareil.

L'appareil initial, construit grâce à une subvention du Fonds National de la Recherche Scientifique, obtenu en 1937, par M. le Professeur Buttgenbach, fut mis au point et commença à fonctionner en juin 1938. Les résultats obtenus et la description de l'appareil furent publiés en décembre 1938 (1).

Les différents appareils qui constituent l'appareillage complet furent, pour la plupart, entièrement construits au

(1) R. BAILEY, *Emploi de l'infra-rouge dans l'étude des minéraux*. Bull. Acad. Roy. Belge (cl. Sc.) 3 déc. 1938, N° 12.

laboratoire, et en particulier, l'amplificateur fut l'objet d'études très longues et subit de nombreuses modifications pour obtenir une grande amplification et un fonctionnement suffisamment stable.

L'appareil, tel qu'il fut construit et décrit en 1938, n'était pas assez sensible. Il fut considérablement modifié en 1940-41, son principe de fonctionnement restant le même.

Comme précédemment, l'appareil permet les études au réfractomètre à prisme, au microscope polarisant par transparence ou par réflexion, depuis l'ultra-violet jusqu'à l'infra-rouge proche (10.000 Å).

#### APPAREIL.

##### a) Source lumineuse.

Diverses sources lumineuses peuvent être utilisées. La lampe à arc au charbon n'est pas à conseiller, à cause des grandes fluctuations de l'arc. Les lampes à arc au tungstène en atmosphère raréfiée sont intéressantes, car l'arc n'est pas éclairant, mais chauffe une pastille de tungstène de masse suffisamment grande pour rendre imperceptibles les petites variations du réseau.

La lampe Osram pointolite fonctionnant sous 55 V. avec une intensité de 7,5 A. pour courant continu, a un fonctionnement relativement stable. La pastille carrée de tungstène a environ 8 mm. de côté sur 2 mm. d'épaisseur.

Le modèle pour courant alternatif est irrégulier et, de plus, donne au faisceau lumineux une modulation très nette à 50 périodes, la pastille de tungstène étant trop petite.

Quand une grande intensité lumineuse est nécessaire, j'emploie une lampe de projection à filament, Philips, 110 V. 10 Ampères, fonctionnant sur alternatif. Le fila-

ment assez long est disposé en grille carrée de  $20 \times 18$  mm. L'intensité lumineuse est de 21.500 lumens. L'inertie calorifique du filament est suffisante pour atténuer fortement les pulsations dues au réseau. L'ampoule est partiellement argentée, formant miroir sphérique.

On note cependant des variations d'intensité lumineuse, dues au réseau et à de légers déplacements des spirales du filament. Les variations du réseau peuvent être réduites par des lampes régulatrices fer-hydrogènes supportant 10 A. Il est évident que l'on a intérêt à choisir une lampe à filament très gros, à grande inertie, donc à bas voltage et forte intensité.

Quand on désire obtenir une raie bien définie du spectre, on doit utiliser soit un monochromateur, soit des lampes à vapeur métalliques.

Nous avons utilisé différentes lampes à vapeur métalliques. Avec un jeu d'ampoules au sodium, cadmium, potassium, mercure, caesium, on a le choix entre de nombreuses raies depuis l'ultra-violet-jusqu'à l'infra-rouge. La lampe au caesium donne les raies infra-rouges 8943, 8761, 8521, 8079. La raie 8521 a été particulièrement utilisée.

La lampe fonctionne sous 220 volts et l'intensité est réglée pour chaque type d'ampoule par une self à noyau de fer variable et contrôlée par un ampèremètre.

La tension de 220 volts est donnée par un transformateur éleveur de tension 110-220.

La lampe, qu'elle soit à filament ou à arc, est enfermée dans un boîtier étanche à la lumière et ventilé par une cheminée.

La lumière est concentrée par un condensateur en verre, le verre n'étant guère absorbant pour les longueurs d'onde inférieures à  $1,5 \mu$ . Par un jeu de lentilles, de diaphragme et de miroirs, le faisceau lumineux est dirigé vers l'appareil

de mesure, mais avant d'atteindre celui-ci, la lumière est filtrée et modulée.

### b) Filtres.

Selon la précision à obtenir dans les mesures et l'intensité lumineuse nécessaire, j'ai employé les lampes décrites plus haut en combinaison avec différents filtres.

Ces filtres sont des verres spéciaux colorés ou non, suivant les types de Reichert, Zeiss et Jena Glass Works.

Le verre RG7 de Jena Glass Works, épais de 2 mm.,

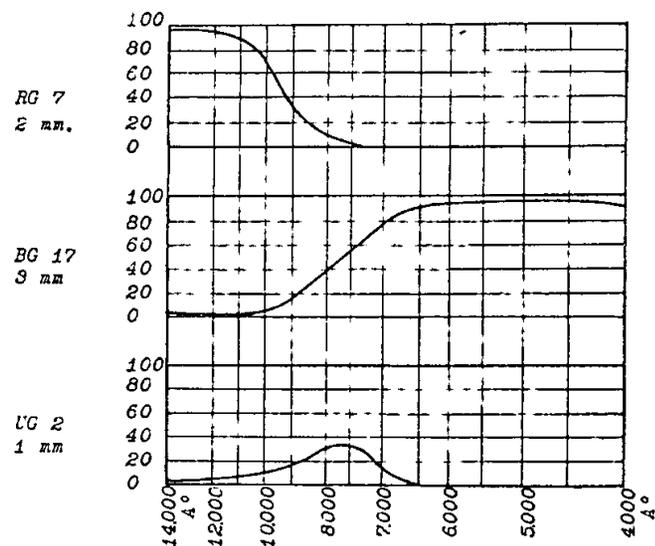


FIG. 2.

arrête complètement les rayons visibles en dessous de  $7.500 \text{ \AA}$ . Le diagramme montre que ce verre laisse passer environ 90 % du rayonnement à  $11.000 \text{ \AA}$ , 35 % à  $9.000 \text{ \AA}$  et 10 % à  $8.000 \text{ \AA}$  (fig. 2).

En combinaison avec la lampe à vapeur à caesium, on obtient principalement les raies 8521, 8761, 8943. La raie 8761 est faible et n'intervient pas dans les mesures.

D'autre part, en utilisant le verre incolore BG 17 (fig. 2), on peut éliminer presque complètement le rayonnement infra-rouge au-dessus de  $11.000 \text{ \AA}$ . Sous 3 mm. d'épaisseur, en combinaison avec RG7, le minimum d'absorption a lieu pour  $8.500 \text{ \AA}$  environ. Cependant, le verre BG 17 n'est guère nécessaire ici, car les cellules photoélectriques employées ont également une limite de sensibilité et jouent le même rôle que ce filtre sans présenter l'inconvénient d'une forte absorption.

Le filtre Zeiss se compose de deux verres colorés, un verre violet et un verre rouge, tous deux très transparents à l'infra-rouge. Le verre rouge absorbe les rayons bleus et violets, transmis par le verre violet. L'ensemble laisse passer les radiations supérieures à  $7.500 \text{ \AA}$  environ.

Le filtre Reichert est perméable aux radiations supérieures à  $7.000 \text{ \AA}$ .

Avec la lampe à vapeur de potassium, on obtient les raies  $7.665 \text{ \AA}$  et  $7.699 \text{ \AA}$ , à la limite du spectre visible. Dans ce cas, on utilise le filtre Jena U. G. 2 de 1 mm. d'épaisseur. Ce verre arrête les rayons visibles dès  $6.500 \text{ \AA}$  et présente un minimum d'absorption à  $7.500 \text{ \AA}$  environ (fig. 2).

Avec les lampes à incandescence ou à arc au tungstène, au lieu de raies, on obtient des bandes assez larges, limitées par les caractéristiques des filtres et les courbes de sensibilité des cellules photoélectriques. Avec les filtres précités et les cellules employées, la bande présente un maximum vers  $8.500 \text{ \AA}$ .

Les lampes à incandescence sont nécessaires, quand une très forte intensité lumineuse est requise.

Pour les longueurs d'onde inférieures à  $9.500 \text{ \AA}$ , il est prudent d'interposer une cuve à eau pour protéger les appareils contre le rayonnement calorifique.

### c) Dispositif de modulation.

Le faisceau lumineux, concentré et filtré, est coupé à une fréquence uniforme par un obturateur tournant.

L'obturateur se compose d'un disque denté calé sur l'arbre d'un petit moteur asynchrone synchronisé. Le disque est en deux pièces, un plateau de 250 mm. de diamètre en tôle d'acier de 8 mm. formant volant, et un disque en tôle mince ou en carton de 400 mm. de diamètre, boulonné sur le plateau.

Dans le disque mince, sont découpées 10 dents de 30 mm. de haut. Le tout est convenablement équilibré. Le moteur tournant à 1.000 tours/minute, la lumière est coupée 166,66... fois par seconde. Cette fréquence a été choisie après différents essais pour des raisons d'amplification que nous verrons plus loin.

Après avoir traversé la partie dentée du disque, le faisceau lumineux est limité par un écran percé d'un trou circulaire de 30 mm. de diamètre. L'écran est destiné à intercepter les rayons parasites.

Le moteur est monté sur le bloc de caoutchouc, pour éviter toute transmission de vibrations à la cellule et à l'amplificateur.

D'autre part, il faut éviter toute diffusion parasite de lumière modulée, qui viendrait troubler le fonctionnement des appareils, en employant des écrans non réfléchissants, enduits de couleur noire mate.

### d) Appareils de mesure.

1. *Microscope et oculaire photoélectrique.* — Le microscope employé est un Leitz à grand champ. Le modèle

à nicols tournants est préférable, car il y a intérêt à ne pas toucher à la préparation pendant les mesures. Les nicols

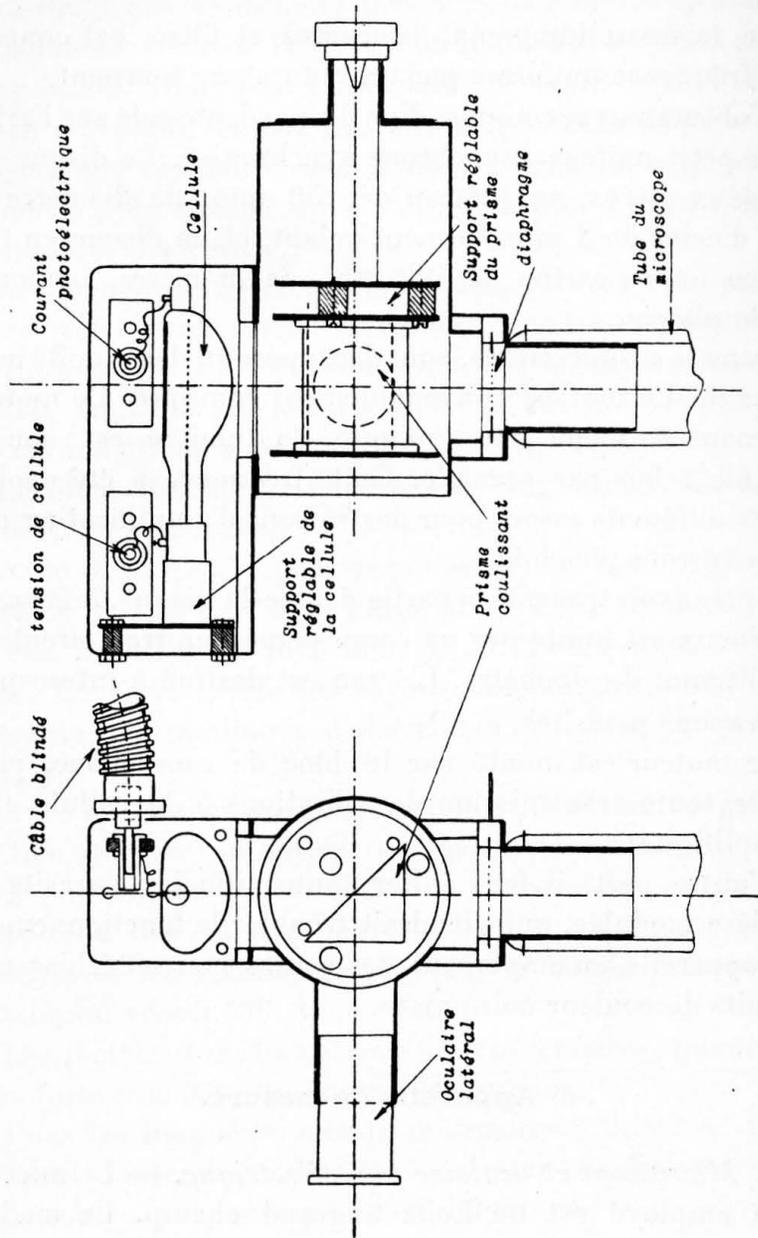


Fig. 3.

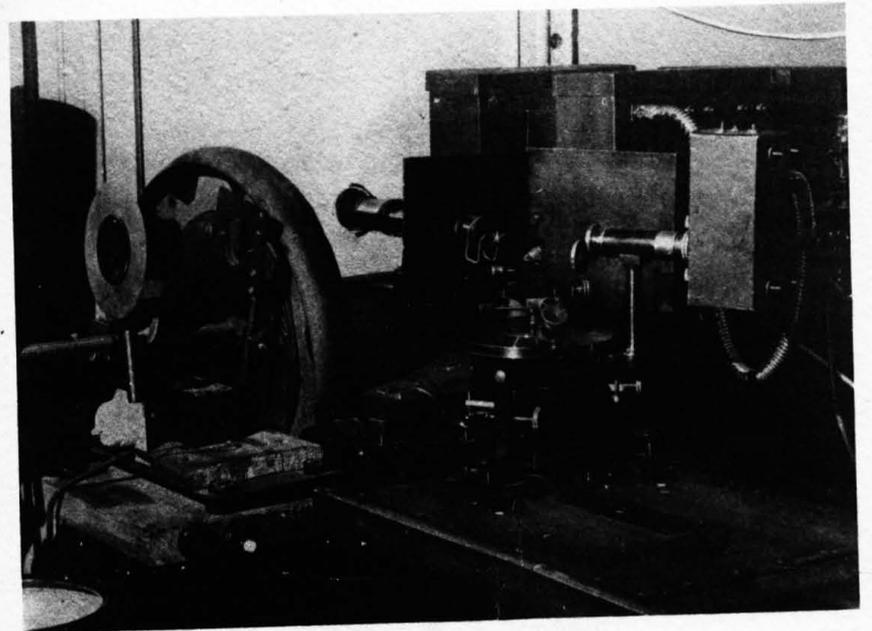
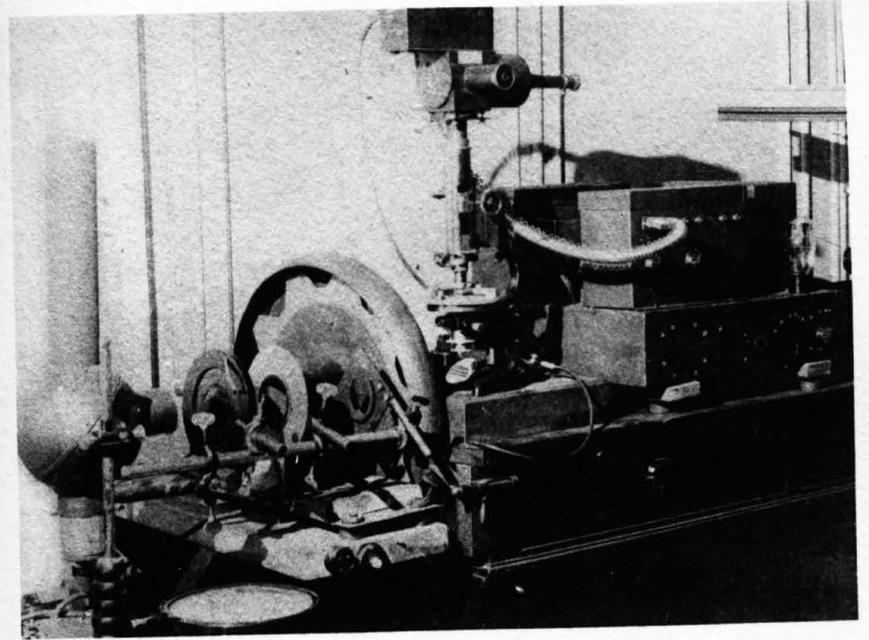


Fig. 4

conviennent parfaitement pour la polarisation de l'infrarouge jusque 25.000 Å.

A la place de l'oculaire, est adapté un oculaire photoélectrique analogue à l'oculaire photoélectrique employé par M. Orceel pour la mesure des pouvoirs réflecteurs (fig. 3, 4).

Cet oculaire fut construit au laboratoire, aucun modèle, adapté à nos recherches, ne se trouvant sur le marché.

La partie sensible de la cellule est placée au-dessus du tube du microscope; elle en est séparée par un corps cylindrique contenant un prisme à réflexion totale réglable, pouvant coulisser pour dégager le passage des rayons lumineux vers la cellule. Le prisme permet l'observation visuelle par un oculaire latéral fixé aux corps cylindriques (fig. 3).

Un diaphragme situé au-dessus du tube du microscope permet de limiter le faisceau lumineux à la région utile.

La cellule photoélectrique est adaptée, avec des précautions d'isolement électrique spéciales, à l'intérieur d'un boîtier métallique, lequel est fixé au corps de l'appareil par 4 vis molletées, permettant un démontage rapide. On peut utiliser différentes cellules, toutes les cellules étant enfermées dans des boîtiers identiques et interchangeables. Pour éviter toute transmission de vibrations mécaniques, les cellules sont montées sur caoutchouc souple.

Les cellules employées sont du type photoémétrice à vide ou à remplissage gazeux, de marque Infram, Pressler, ou Philips.

J'ai choisi le type de cellules photoémétrices, car elles permettent l'étude dans le spectre visible, ultra-violet et infra-rouge proche.

Il suffit de changer de cellule, les dispositifs d'alimentation et d'amplification restant les mêmes.

Trois cellules Infram à vide permettent les études entre 2.000 et 12.000 Å.

La cellule M. 122 en quartz, au potassium GVK, est sensible de 2.000 à 6.000 Å avec maximum vers 4.000 Å (courbe 3, fig. 5).

La cellule M. 112 au Cs. K est sensible de 4.000 à 9.000 Å avec maximum vers 6.500 Å (courbe 4, fig. 5).

La cellule M. 122 au Cs, spéciale, sensible de 5.500

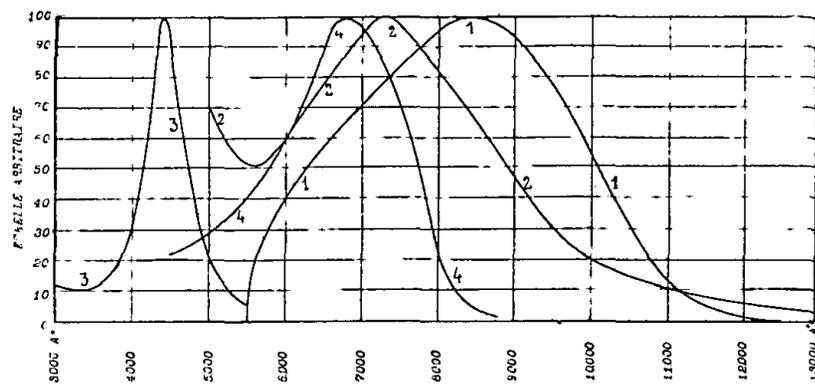


FIG. 5. — Sensibilité des cellules en fonction de la longueur d'onde.

à 12.000 Å avec maximum vers 8.500 est la plus couramment employée pour les mesures précises dans l'infra-rouge (courbe 1, fig. 5).

J'emploie également la 3512 Philips, de sensibilité plus faible.

Toutes les cellules à vide sont d'une stabilité parfaite pour une tension d'alimentation comprise entre 10 et 120 volts pour les Pressler, 60 et 120 volts pour les 3512.

Pour les mesures où une plus grande sensibilité est requise, mais où des mesures numériques ne sont pas nécessaires, j'emploie la cellule à gaz Philips 3535 (fig. 5, courbe 2). Cette cellule est sensible de 5.000 à 12.000 Å

avec un maximum entre 7.000 et 7.500 Å. Elle est encore très sensible à 8.500 Å et peut donner plus de 160 microampères par lumen sous 100 volts, alors que les meilleures cellules à vide n'en donnent que 40. Par contre, la stabilité de la cellule est fonction de la stabilité de la tension d'alimentation.

Enfin, on peut employer aussi une cellule à couche d'arrêt 3.002 Å. Gallois, sensible de 3.000 à 7.500 Å avec maximum dans le jaune. Ce genre de cellule ne nécessite pas de tension d'alimentation et donne environ 1 microampère par lux ; elle est utilisée pour la mesure des pouvoirs réflecteurs.

#### Remarques.

1) Par l'emploi d'un illuminateur vertical, à prisme ou glace, l'appareillage est parfaitement adapté à la mesure des pouvoirs réflecteurs.

2) Le genre d'études, entreprises dans le domaine de l'infra-rouge, peut évidemment être adopté pour l'ultra-violet. La seule difficulté est la nécessité d'employer des optiques au quartz.

3) Pour pousser les recherches un peu plus loin, dans le spectre, on pourrait utiliser les cellules photoconductrices à base de sulfures telles que la cellule thalofide. La couche photoconductrice est composée d'oxysulfure de thalium et présente une résistance de plusieurs centaines de mégohms dans l'obscurité. La résistance diminue fortement sous l'effet du rayonnement infra-rouge. La cellule présente un maximum de sensibilité à 10.000 Å. La sensibilité s'annule vers 14.000 Å.

Il faut cependant adopter d'autres dispositifs d'alimentation et d'amplification.

Les autres systèmes récepteurs tels que les holomètres,

radiomètres, piles thermoélectriques, sont utilisables, mais leur manipulation est très délicate.

2. *Réfractomètre.* J'utilise un goniomètre horizontal Fuess pour la mesure des indices par la méthode du prisme, par mesure de la déviation minimum ou par incidence normale (fig. 4, 8). Le collimateur fixe, à fente verticale réglable, est solidaire du bâti.

La fente est éclairée par un condensateur de lumière, comportant un nicol amovible et tournant. On peut donc polariser la lumière et orienter le plan de polarisation selon les mesures à effectuer.

La lunette est mobile autour de l'axe vertical portant le prisme à mesurer. Un cercle divisé peut être rendu solidaire de la lunette ou de l'axe porte-cristal.

Le cercle porte deux verniers symétriques à loupes permettant d'apprécier une rotation d'une demi-minute du prisme ou de la lunette.

Sur la lunette peuvent s'adapter des oculaires à réticule réglable pour les mesures visuelles ou un oculaire photoélectrique.

Une lentille amovible, fixée devant l'objectif de la lunette, permet de voir le prisme et de régler sa position.

L'oculaire photoélectrique se compose d'un tube qui s'adapte à la lunette, solidaire d'un bâti qui supporte le boîtier contenant la cellule. Les mêmes boîtiers servent pour le microscope et le réfractomètre.

La lumière, venant du collimateur et pénétrant dans la lunette, atteint la cellule après son passage dans un système de fente verticale réglable, fixé au tube de l'oculaire. L'image de la fente du collimateur se projette exactement sur la fente de l'oculaire photoélectrique, comme sur un réticule d'oculaire ordinaire.

On règle la fente de l'oculaire selon la largeur de la fente du collimateur. D'autre part, la fente de l'oculaire photoélectrique et le réticule de l'oculaire visuel peuvent être réglés pour correspondre aux mêmes divisions du vernier.

#### Remarque.

Le réfractomètre à réflexion totale peut parfaitement être utilisé ; les limites d'ombre et de lumière étant faciles à déceler par un oculaire photoélectrique. Cependant, son emploi est limité car les indices minéraux opaques étudiés sont presque toujours supérieurs à l'indice de la demi-boule de verre.

#### e) Tension d'alimentation des cellules photoélectriques.

Les cellules photoémettrices à vide ou à gaz, demandent un potentiel accélérateur qui varie selon le type de cellule. Généralement la tension utilisée est voisine de 90 volts. Elle doit être constante et le courant doit être parfaitement continu.

La tension peut être fournie par une batterie d'accumulateurs ou de piles. Mais pour éviter les ennuis inhérents à ces générateurs, j'ai préféré construire un redresseur spécial fonctionnant sur le réseau alternatif 110 volts.

Un transformateur normal de radio donnant  $2 \times 350$  V.-5 V, alimente une redresseuse type 80. Le courant redressé, de 320 V. environ, est filtré et transmis par une résistance variable  $R_1$  à deux lampes au néon N en série. Chacune des lampes N fonctionne sous 150 volts. Le pôle négatif est à la masse. Un potentiomètre P. peut être mis en parallèle avec une ou deux lampes N (fig. 6).

La tension au curseur mobile varie donc de 0 à 300 V.

Les condensateurs  $C_2$  et  $C_3$  et la self  $S$  complètent le filtrage du courant qui est envoyé à la cellule  $CL$ .

La tension est parfaitement constante grâce aux propriétés régulatrices des lampes au néon qui fonctionnent sous tension constante avec une résistance variable.

Le potentiomètre et la résistance variable sont en fil bobiné.

Les condensateurs sont des électrochimiques doublés de

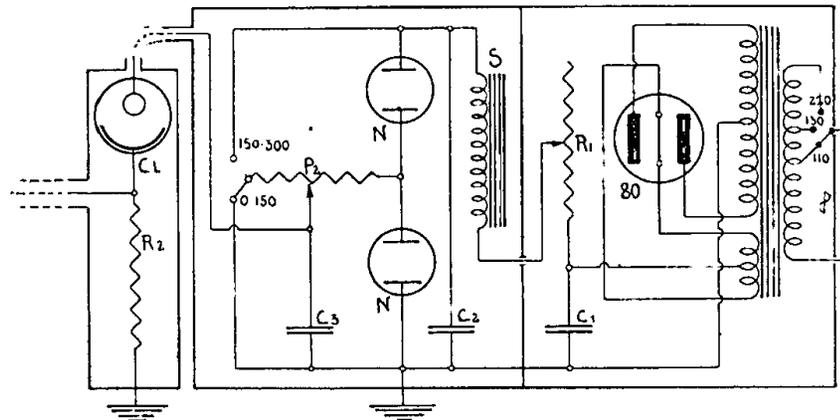


FIG. 6. — Tension d'alimentation de la cellule photoélectrique.

condensateurs à isolement au papier. Tout l'appareil est dans un châssis fermé ; la redresseuse et le transformateur d'alimentation sont eux-mêmes séparés du reste de l'appareil par des écrans métalliques.

La tension est transmise à la cellule par un câble souple faradisé Siemens. Les raccords du câble avec le boîtier de la cellule d'une part, et le châssis du redresseur d'autre part, sont conçus pour être solides et réaliser un contact électrique aussi parfait que possible, à l'abri des perturbations extérieures.

### Caractéristiques du redresseur.

$R_1 = 75.000 \omega$  résistance à collier,

$R_2 = 3.000.000 \omega$ ,

$P =$  potentiomètre bobiné  $250.800 \omega$ ,

$S =$  self 10 milli. 50 Henrys,

$T =$  transformateur d'alimentation,

$C_1 = 4 \mu f$  isolement au papier,

$C_2 = 32 \mu f$  condensateurs secs et électrochimiques,

$C_3 = 64 \mu f$

### 1) Amplificateur (fig. 7).

Depuis l'amplificateur décrit en 1938, de nombreux modèles ont été réalisés, en vue d'augmenter la sensibilité et la stabilité de fonctionnement de l'appareil.

En principe, l'amplificateur reçoit le courant de la cellule photoélectrique, courant pulsatoire de période fixe,  $166,6/\text{sec.}$ , et à tension moyenne variable selon les phénomènes observés. Le courant est amplifié en tension par un certain nombre de lampes, et à la sortie du dernier étage amplificateur, il est redressé et transmis à un galvanomètre à haute sensibilité sur lequel on lit les variations du courant, c'est-à-dire les variations du flux lumineux.

De plus, au dernier étage d'amplification, est également branché un casque à écouteurs ou un haut-parleur permettant de suivre à l'oreille les phénomènes. La fréquence fixe de  $166,66/\text{sec.}$ , donne une note dont la puissance correspond aux phénomènes lumineux. Ce système permet un réglage approximatif avant les lectures au galvanomètre et donne les indications sur la nature des perturbations qui peuvent se produire.

Le problème consistait donc à obtenir le maximum d'amplification avec le minimum de perturbations.

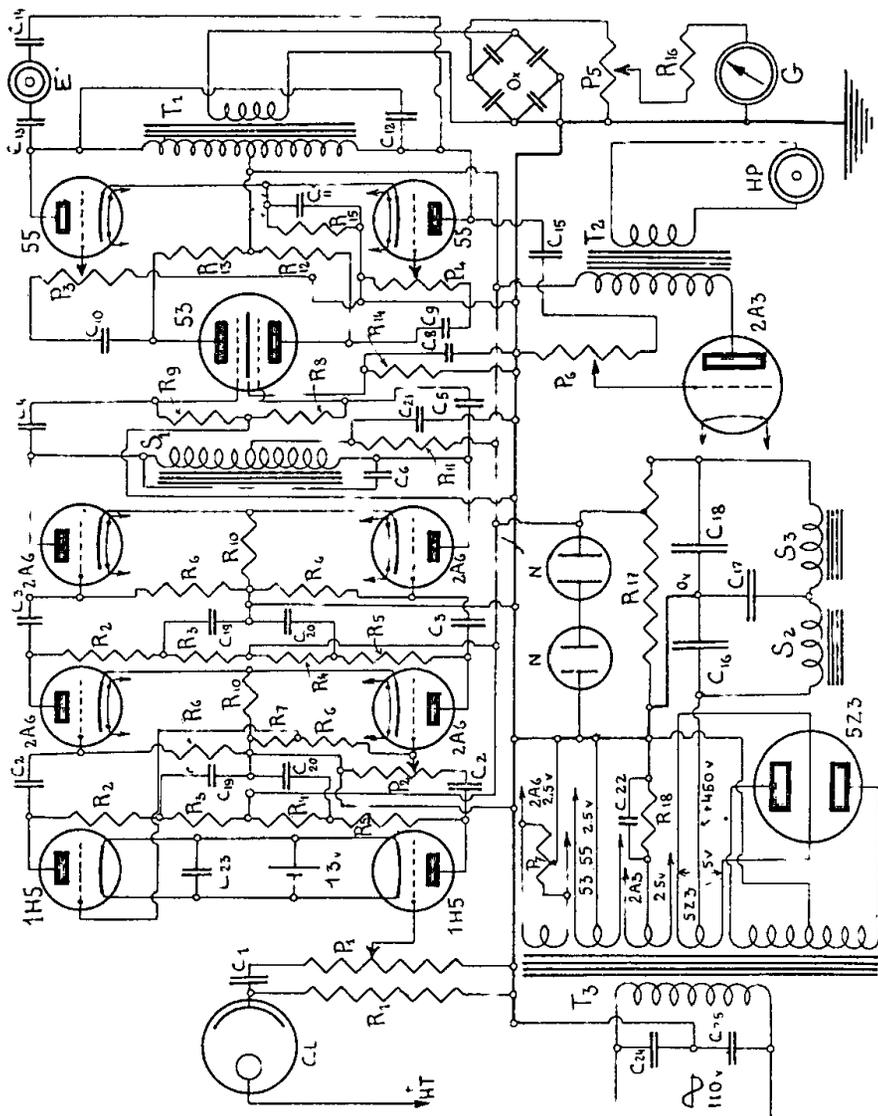


Fig. 7

La grande sensibilité est obtenue par l'emploi de 5 étages d'amplification de tension en push-pull avec des lampes à forte pente (1H5, 2A6).

La sensibilité peut être réglée par les potentiomètres de grille des 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> étages. Ces potentiomètres sont nécessaires pour éviter la surcharge des lampes.

Les perturbations peuvent provenir de plusieurs sources. Les phénomènes d'accrochages ou de réactions entre étages peuvent s'éliminer par une disposition judicieuse des organes et par un blindage convenable des lampes et des connexions ; les ronflements peuvent provenir, soit de la haute tension, et dans ce cas, ils sont éliminés par un filtrage poussé, soit de phénomènes d'induction plus difficiles à déceler mais qu'un blindage judicieux peut faire disparaître presque complètement : enfin, le « bruit » produit par le crépitement des cathodes des lampes est réduit au minimum par l'emploi de lampes à basse tension de chauffage et particulièrement pour le premier étage, par l'emploi de lampes à chauffage direct alimentées à 1,3 volts donnés par une pile sèche de grande capacité.

L'ensemble des parasites forme le « bruit » de fond qui se traduit à l'oreille par un son sans note bien définie et au galvanomètre par une déviation permanente. J'ai pu réduire considérablement la proportion entre le bruit de fond et le signal utile, par les artifices suivants :

1<sup>o</sup> Emploi de lampes triodes à chauffage direct 1H5 et indirect 2A6, 53, 55 (voir schéma).

2<sup>o</sup> Montages push-pull à résistance pour les 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> étages.

3<sup>o</sup> Montage push-pull à self accordée à 166,6 p/s pour le 3<sup>e</sup> étage et transformateur accordé pour le dernier. Ces deux étages à résonance ont pour effet d'éliminer une grande partie des parasites dont la fréquence ne correspond pas à 166,6 p/s. Beaucoup de ces parasites ont une fréquence élevée.

Le nombre de 166,6 a été choisi après plusieurs essais à

des fréquences plus hautes. Le rendement a fortement augmenté avec la diminution de la fréquence.

4° Montage push-pull pour les lampes à chauffage indirect donc, annulation de certains ronflements par opposition.

5° Le châssis de l'amplificateur proprement dit est séparé du châssis portant la source de tension anodique et de chauffage des lampes.

Le châssis amplificateur est largement proportionné pour écarter les lampes des différents étages.

Les connexions sont les plus courtes possible et sont blindées. Le chauffage des différents étages provient d'enroulements séparés du transformateur d'alimentation. Les connexions de chauffage sont torsadées et blindées pour éviter toute action sur les circuits voisins. Sur le châssis d'alimentation, la haute tension est filtrée par deux selfs successives combinées à des condensateurs secs et électrolytiques de grande capacité.

Dans l'amplificateur, les circuits de plaque de chaque étage sont filtrés par résistance et condensateur de découplage.

En plus du blindage normal des lampes de radio, les tubes des 3 premiers étages sont enfermés dans des boîtes métalliques. Les selfs et transformateurs sont également faradisés.

6° Suspension sur caoutchouc de tout l'appareil pour éviter les vibrations microphoniques des filaments des lampes.

Toutes les caractéristiques sont indiquées sur le schéma et dans le tableau ci-après.

La connexion de la cellule à l'amplificateur peut se faire au 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup> ou 3<sup>e</sup> étage, suivant l'amplification que l'on désire.

Le fil de connexion, long de un mètre environ, est enfermé

dans une gaine faradisée Siemens, elle-même enfermée dans un tuyau métallique souple.

L'impédance du transformateur final abaisseur de tension est adaptée à l'étage de sortie, par le choix de prises faites sur le secondaire.

Le redresseur est un oxymétal Westinghouse, basse tension.

Un étage additionnel comportant une lampe 2A3 permet l'utilisation d'un haut-parleur.

Le pouvoir amplificateur statique des lampes 1H5 étant de 65, avec le schéma utilisé, l'amplification réelle de tension sera d'environ 40. Elle est donnée par la formule

$$K_D = \frac{K_s \times R}{R + \rho}$$
 où  $\rho$  est la résistance interne de la lampe en ohms, R la résistance d'utilisation et  $K_s$  le coefficient d'amplification statique.

On trouvera pour les 2A6 environ 80, pour la 53 environ 30, et l'on tiendra compte du dispositif push-pull qui double la tension.

Comme on le voit, l'amplificateur peut atteindre une très grande sensibilité. Il donne de très bons résultats et son fonctionnement est parfaitement régulier.

#### *Caractéristiques de l'amplificateur.*

$$P1 = P2 = 500.000 \omega,$$

$$P3 = P4 = 250.000 \omega,$$

$$P5 = 10.000 \omega,$$

$$P6 = 250.000 \omega,$$

$$P7 = 20 \omega,$$

$$C1 = C2 = C3 = 10.000 \text{ cm.},$$

$$C4 = C5 = 20.000 \text{ cm.},$$

C6 = 20.000 cm.,  
 C7 = 10  $\mu f$ ,  
 C9 = C10 = C13 = C14 = C15 = 25.000 cm.,  
 C8 = 20  $\mu f$ ,  
 C11 = 40  $\mu f$ ,  
 C12 = 20.000 cm.,  
 C16 = 8  $\mu f$ ,  
 C17 = 16  $\mu f$ ,  
 C18 = C19 = C20 = C21 = 32  $\mu f$ ,  
 C22 = 50  $\mu f$ ,  
 C23 = 3.000  $\mu f$ ,  
 C24 = C25 = 1  $\mu f$ ,

R1 = 5 megohms,  
 R2 = R5 = R6 = 400.000  $\omega$ ,  
 R3 = R4 = 200.000  $\omega$ ,  
 R7 = 8.500  $\omega$ ,  
 R8 = R9 = 500.000  $\omega$ ,  
 R10 = 1.000  $\omega$ ,  
 R11 = 100.000  $\omega$ ,  
 R12 = R13 = 70.000  $\omega$ ,  
 R14 = 2.000  $\omega$ ,  
 R15 = 1.000  $\omega$ ,  
 R16 = 1.000 à 10.000.000  $\omega$ , résistance à prises,  
 R17 = résistance à prises 20.000  $\omega$ ,  
 R18 = 750  $\omega$ ,

S1 = Self à fer 50 milli. 50 Henrys,  
 S2 = S3 = Self à fer 100 milli. 50 Henrys,  
 T1 = Transformateur de sortie,  
 T2 = Transformateur d'alimentation :  $3 \times 2 \times 1,25 \text{ V} --$   
 $2 \times 450 \text{ V} -- 2 \times 2,5 \text{ V}$ ,

E = Casque,  
 N = Lampes au néon,  
 HP = Haut-parleur,

### g) Galvanomètre.

Le galvanomètre utilisé est un Hartman et Braun à miroir mobile, à deux sensibilités. Il est monté sur blocs de caoutchouc. L'échelle graduée se trouvant à 1,49 m. du miroir, les sensibilités sont les suivantes :

- 1° Enroulement  $E_1$  0,35  $10^{-9}$  A et 4,66  $10^{-6}$  Volts.
- 2° Enroulement  $E_2$  11,35  $10^{-9}$  A et 0,15  $10^{-6}$  Volts.

L'enroulement non utilisé est fermé par une résistance extérieure et joue le rôle d'amortisseur des oscillations.

### Remarques.

L'appareil est disposé sur un meuble massif, reposant sur un sol de béton pour éviter les vibrations.

Il n'est pas nécessaire de travailler dans l'obscurité absolue, car une faible lumière non modulée à 166,6 périodes n'a pas d'influence sur le système récepteur.

Il faut, par contre, éviter toute action parasite sur la cellule, d'une lumière directe ou diffuse émise après le dispositif de modulation.

### TECHNIQUE DES OPÉRATIONS.

Les instruments employés sont le microscope et le réfractomètre à prisme. Jusqu'à présent, je n'ai pas utilisé le réfractomètre à réflexion totale, parce que les indices des minéraux que j'ai étudiés sont généralement supérieurs à 2.

a) **Microscope.**

Les lames minces, préparées comme les lames minces habituelles de pétrographie, doivent être homogènes, sans trous ni fissures, d'épaisseur régulière la plus faible possible pour diminuer l'absorption. Elles doivent être soigneusement polies sur les deux faces.

La préparation est collée au baume de Canada sur un porte-objet et éventuellement recouverte d'un couvre-objet.

Il est souvent nécessaire d'en connaître l'épaisseur, que l'on obtiendra en détachant des fragments de la lame, ou en décollant la lame après usage, la mesure étant effectuée à l'aide d'un calibre de précision.

1. *Observations en lumière polarisée parallèle, sans analyseur.*

L'examen en lumière parallèle est généralement la première opération à faire, car elle indique immédiatement le degré de transparence du minéral à l'infra-rouge. Connaissant approximativement l'épaisseur de la lame, on règle l'intensité lumineuse et la sensibilité de l'amplificateur par le jeu des potentiomètres pour obtenir des déviations suffisantes du galvanomètre.

En utilisant des lames de même orientation et d'épaisseurs différentes, on pourra mesurer le coefficient d'absorption.

Si le minéral est anisotrope, et les sections convenablement orientées, on peut obtenir une mesure du dichroïsme.

La lame est mise au point en lumière rouge, en examinant les bords de la préparation, puis déplacée jusqu'à ce qu'il ne passe plus la moindre trace de lumière.

Au besoin, la section sera recouverte d'un écran percé d'un trou qui élimine toute intrusion de lumière diffuse dans le microscope.

Si  $I$  est l'intensité lumineuse sortant de la lame,

$I_0$  l'intensité lumineuse utilisée,

$Z$  l'épaisseur de la lame,

$K$  un coefficient tenant compte des réflexions à l'entrée et à la sortie de la lame,

$x$  l'indice d'extinction du minéral,

$\alpha$  le coefficient de transmission du minéral,

$\sigma$  la constante d'absorption du minéral,

$\lambda$  la longueur d'onde utilisée,

on a les formules :

$$I = K I_0 e^{-\frac{4 \pi x Z}{\lambda}} - K I_0 \alpha Z = K I_0 e^{-\sigma Z} \quad (1)$$

$$\text{avec } \alpha = e^{-\frac{4 \pi x}{\lambda}} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{4 \pi x}{\lambda}.$$

L'intensité  $I_0$  est choisie au galvanomètre en utilisant, au lieu de la préparation, un porte-objet et éventuellement un couvre-objet collé au baume, pour éliminer leur absorption.

En choisissant des épaisseurs  $Z_1, Z_2, Z_3, \dots$  du minéral, on obtiendra des intensités lumineuses  $I_1, I_2, I_3, \dots$ . On pourra ainsi tracer la courbe mesurée de l'absorption du minéral. Si le minéral est anisotrope, on aura éventuellement deux courbes.

Il est nécessaire de régler la sensibilité de l'amplificateur et l'intensité du flux lumineux pour que, sous le rayonnement d'intensité  $I_0$ , la cellule et les lampes de l'amplificateur ne soient pas surchargées, auquel cas les déviations correspondant à  $I_0, I_1, I_2, I_3, \dots$  ne seraient plus proportionnelles aux intensités.

Pour deux valeurs de  $I$  et de  $Z$ , on pourra résoudre deux équations (1) sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \log I_1 &= \log K_1 + \log I_0 - \frac{4 \pi x Z_1}{\lambda} \log e \\ \log I_2 &= \log K_1 + \log I_0 - \frac{4 \pi x Z_2}{\lambda} \log e \end{aligned} \right\} (2)$$

on obtient les valeurs de  $x$  et  $K_1$ .

Pour des épaisseurs faibles, quand le minéral n'est pas très absorbant, il y a lieu d'apporter une légère correction à la résolution de la formule (1). En effet, le pouvoir réflecteur du minéral par rapport au baume étant  $R_2$  et le pouvoir réflecteur du baume étant  $R_b$  :

La lumière entrant dans le minéral a l'intensité :

$$I (1 - R_b) (1 - R_2)$$

La lumière sortant du minéral est :

$$I (1 - R_b)^2 (1 - R_2)^2 e^{-\frac{4 \pi x Z}{\lambda}}$$

La lumière réfléchiée par la face de sortie vers la face d'entrée est :

$$I R_2 (1 - R_b) (1 - R_2) e^{-\frac{4 \pi x Z}{\lambda}}$$

Elle est réfléchiée par la face d'entrée après absorption dans la lame, sous l'épaisseur  $Z$ , avec l'intensité :

$$I R_2^2 (1 - R_b) (1 - R_2) e^{-\frac{4 \pi x 2 Z}{\lambda}}$$

et sort par la face de sortie après absorption et réflexion partielle avec l'intensité :

$$I R_2^2 (1 - R_b)^2 (1 - R_2)^2 e^{-\frac{4 \pi x 3 Z}{\lambda}}$$

d'où :

$$I_1 = (1 - R_b)^2 \left[ (1 - R_2)^2 I e^{-\frac{4 \pi x Z_1}{\lambda}} + (1 - R_2)^2 R_2^2 I e^{-\frac{4 \pi x 3 Z_1}{\lambda}} \right]$$

Or :

$$I_0 = I (1 - R_b)^2, \quad (3)$$

d'où

$$I_1 = I_0 (1 - R_2)^2 \left[ e^{-\frac{4 \pi x Z_1}{\lambda}} + R_2^2 e^{-\frac{4 \pi x 3 Z_1}{\lambda}} \right] \quad (4)$$

Les autres réflexions accessoires sont trop faibles pour en tenir compte. D'autre part, quand l'épaisseur croît, le terme  $R_2^2 e^{-\frac{4 \pi x 3 Z}{\lambda}}$  tend vers zéro et l'on retrouve l'équation (1) où le terme  $K_1 = (1 - R_2)^2$ .

Pour  $Z = 0$  on obtient :

$$I_1 = (1 - R_2)^2 (1 + R_2^2) I_0 = K_0 I_0$$

On peut donc, partant de la courbe des valeurs mesurées, déterminer  $x$ ,  $K_1$  et  $R_2$  pour des épaisseurs assez fortes et, avec les valeurs obtenues, tracer la courbe corrigée d'après la formule (4) pour les épaisseurs faibles jusqu'à  $Z = 0$ .

Connaissant  $R_b$ , on obtient une valeur approchée du pouvoir réflecteur absolu du minéral et de son indice de réfraction par les formules :

$$R = R_2 R_b$$

$$R = \frac{N - 1)^2 + N^2 x^2}{N + 1)^2 + N^2 x^2} = \frac{N^2 (1 + x^2) + 1 - 2 N}{N^2 (1 + x^2) + 1 + 2 N}$$

Par suite de la forme de l'équation, la mesure de  $x$  est assez précise.

Il est nécessaire entre chaque mesure de ramener I à sa valeur initiale I<sub>0</sub> pour vérifier s'il n'y a pas eu de déplacement du spot du galvanomètre.

### 2. Mesures entre nicols croisés.

Entre nicols croisés, on peut mesurer avec beaucoup de précision les angles d'extinction de la section ; les extinctions correspondent à la déviation minimum du spot du galvanomètre. La précision des mesures est plus grande que la mesure visuelle des extinctions d'un minéral transparent.

### 3. Mesures à la platine universelle de Fedorov.

Ces mesures sont assez faciles et le dispositif photo-électrique assure une précision bien meilleure que les mesures visuelles.

J'ai pu déterminer le signe optique et la biréfringence d'un minéral uniaxe, dont la section était normale à l'axe optique.

La lame étant horizontale, elle est à l'extinction, donc au minimum de déviation du galvanomètre. Si on l'incline sur un axe horizontal orienté à 45° des plans de polarisation des nicols, on constate au galvanomètre, que la lumière passe et que l'intensité lumineuse passe successivement par des maxima et des minima correspondant aux retards

$$\frac{\lambda}{2}, \quad \lambda, \quad \frac{3\lambda}{2}, \quad 2\lambda, \quad \text{etc.}$$

On peut fixer et noter avec précision les angles d'inclinaison, sur le cercle vertical gradué de la platine. Nous appellerons ces angles β.

Ces mesures sont répétées pour l'inclinaison inverse et pour une position de l'axe horizontal à 90° de la première.

On obtient ainsi quatre séries de mesures de maxima et minima. On prend les moyennes des angles β.

La préparation étant ramenée à la position horizontale, elle est de nouveau à l'extinction, on introduit alors le mica témoin ; on constate que la lumière passe et si l'on incline la préparation autour de chacun des deux axes horizontaux cités plus haut, on trouve à quelle direction correspond la plus petite inclinaison ramenant l'extinction.

De cette direction et de la direction des axes principaux de la lame témoin, on déduit le signe optique. Cela revient exactement à déterminer la position des taches noires que l'on observe en lumière convergente sur un uniaxe transparent, par l'introduction du mica 1/4 λ.

Connaissant les angles β, l'indice de réfraction ω du minéral, son épaisseur e, et son signe, on peut déterminer sa biréfringence β par la formule (1) :

$$\frac{K \lambda}{e \omega} = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \beta}{n_g^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \beta}{n_p^2}}$$

qui se résout aisément en posant :

$$\frac{\sin \beta}{n_g^2} = \sin \varphi, \quad \frac{\sin \beta}{n_p^2} = \sin \psi.$$

Pour un minéral uniaxe positif, on obtient :

$$\sin \psi = \frac{\sin \beta}{\omega},$$

$$\cos \varphi - \cos \psi = \frac{K \lambda}{e \omega},$$

$$\frac{B}{\omega} = \frac{\sin \psi}{\sin \varphi} - 1.$$

1) J. MELON et R. BAILLY, Détermination de la biréfringence d'un uniaxe en lumière convergente (Bull. Acad. Roy. de Belg. Cl. Sc. 1937, t. XI).

Pour un minéral uniaxe négatif :

$$\begin{aligned}\sin \varphi &= \frac{\sin \beta}{\omega}, \\ \cos \varphi - \cos \psi &= \frac{K \lambda}{e \omega}, \\ \frac{B}{\omega} &= 1 - \frac{\sin \varphi}{\sin \psi}.\end{aligned}$$

La plupart des mesures effectuées, à la platine Fedorov, sont applicables à la méthode photoélectrique.

#### 4. *Lumière réfléchie.*

L'appareil peut servir, par l'emploi d'un illuminateur vertical, aux mesures des pouvoirs réflecteurs, depuis l'ultra-violet jusqu'à l'infra-rouge, suivant les méthodes de M. OrceI.

Comme pour les mesures d'absorption, dans les cas où l'amplification est nécessaire, il faut veiller à ne pas faire travailler les lampes hors de leurs caractéristiques linéaires.

#### 5. *Photographie.*

En employant des plaques Agfa 800 ou Agfa 850, en combinaison avec les filtres Reichert ou Zeiss, on peut obtenir des photographies du minéral en lumière parallèle ou en lumière convergente et éventuellement déterminer son signe par la figure d'interférence.

David Malmquist a obtenu en 1935 la figure d'interférence et le signe de la molybdénite (1).

(1) David MALMQUIST, *Mikrophotographische Aufnahmen von Achsenbildern opaker Mineralien im Ultra-Rot*. Zentralblatt für Mineralogie, etc., 1935. Abt. A. 209.

#### 6. *Méthode Phosphorographique.*

Cette méthode est basée sur l'action antagoniste des rayonnements infra-rouge et ultra-violet, sur les substances phosphorescentes. On a constaté qu'un écran phosphorescent, excité par des radiations ultra-violettes, devient d'abord plus lumineux, puis obscur quand il est exposé à un faisceau infra-rouge. Le phénomène est encore mal connu. Sa durée et son intensité varient avec les substances employées, les longueurs d'onde utilisées, les rapports entre les intensités lumineuses ultra-violettes et infra-rouges, les temps d'exposition à l'une et à l'autre radiation.

Pratiquement, la méthode consiste à exposer au flux infra-rouge fort, un écran phosphorescent préalablement excité par une source d'ultra-violet. Les maxima d'intensité du flux infra-rouge se traduiront sur l'écran, par des minima de luminosité. Une plaque photographique appliquée sur l'écran donnera une image du phénomène observé.

On peut aussi utiliser l'accroissement temporaire de luminosité sous l'action de l'infra-rouge présenté par certains écrans à phosphorescence durable; par exemple, un écran à base de sulfure de zinc, contenant des traces de manganèse, à phosphorescence orangée.

En tout cas, ces phénomènes sont sélectifs, c'est-à-dire que l'extinction se produit pour certaines longueurs d'onde infra-rouges, bien déterminées. Ainsi, la blende de Sidot (sulfure de zinc phosphorescent), montre des maxima d'action de l'infra-rouge à 9.000 Å et 13.000 Å et des minima de 10.000 Å et 16.000 Å environ.

b) Réfractomètre à prisme (fig. 8).

La connaissance des indices de réfraction d'un minéral étant la plus importante, c'est surtout cette méthode de mesures que j'ai utilisée.

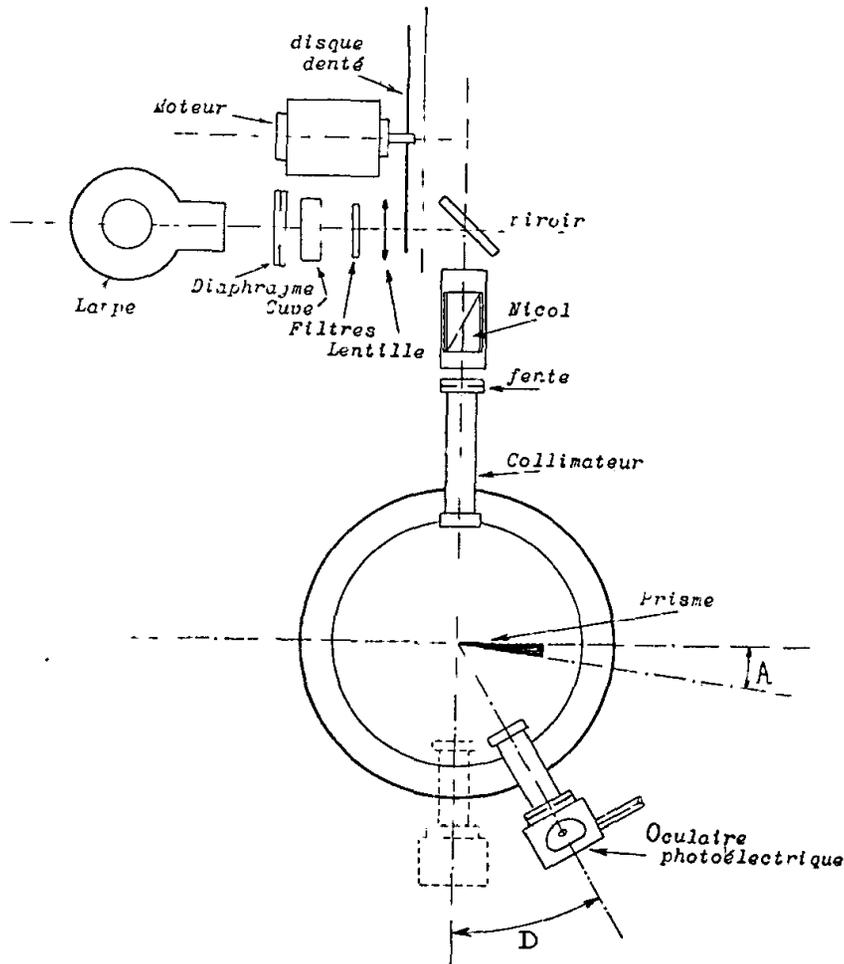


Fig. 8.

La méthode la plus pratique est la mesure par incidence normale (fig. 8).

Le prisme est fixé par un fragment de cire au support universel ; en l'examinant à la lunette, munie de la lentille nécessaire, il est convenablement réglé par le jeu des vis micrométriques, pour que son arête coïncide avec l'axe vertical de rotation. La lunette étant au point à l'infini, on obtient une coïncidence parfaite en examinant l'image réfléchie de la fente du collimateur sur les deux faces du prisme. On mesure l'angle  $A$  du prisme en prenant soin de n'éclairer par le collimateur que la portion utile des faces du prisme, c'est-à-dire la région immédiatement voisine de l'arête. Pour cela, on utilise des écrans appropriés où on noircit les régions inutiles. En effet, l'angle du prisme peut varier légèrement par suite de défaut dans les polissages, depuis l'arête jusqu'à la partie la plus épaisse. Le prisme étant absorbant, la lumière ne le traversera qu'au voisinage de l'arête.

On amène alors la face dont on veut mesurer les indices, à être perpendiculaire au faisceau du collimateur. Pour ce faire, on commence par tourner la lunette jusqu'à la coïncidence de l'image de la fente, avec la croisée des fils du réticule. On note la graduation du cercle divisé. Celui-ci étant calé, on tourne la lunette d'un angle  $\theta$  déterminé. On fait alors tourner le support du prisme jusqu'à ce que la région utile de la face à étudier donne l'image réfléchie de la fente du collimateur. A ce moment la face fait un angle  $\theta/2$  avec l'axe du collimateur et l'axe de la lunette.

En tournant dans le sens voulu, le prisme rendu solitaire du cercle divisé d'un angle  $(90^\circ - \theta/2)$ , la face se trouvera normale au faisceau du collimateur. En prenant  $\theta = 90^\circ$ , la rotation est de  $45^\circ$ . Cette opération peut être combinée avec la mesure de l'angle  $A$ .

On remplace, sur la lunette, l'oculaire ordinaire par l'oculaire photoélectrique, on adapte les filtres voulus à la

source lumineuse. En déplaçant la lunette, on recherche la coïncidence de l'image réfractée de la fente du collimateur, avec la fente de l'oculaire photoélectrique. La coïncidence correspond à un maximum de déviation du spot du galvanomètre.

L'angle de déviation étant noté, on retire le cristal (ce n'est pas toujours nécessaire) et l'on déplace la lunette jusqu'à la rencontre de l'image directe de la fente du collimateur. Cette mesure donne l'origine de l'angle de déviation. On obtient par soustraction l'angle D. Si le minéral est biréfringent, le nicol tournant, adapté au dispositif d'éclairage, permet la mesure et la détermination de la direction des indices de la face d'entrée.

Si le minéral est dispersif, on notera les indices pour différentes raies.

L'indice est donné par la formule :

$$N = \frac{\sin (A + D)}{\sin A} .$$

A = angle du prisme,  
D = angle de déviation.

Pour ce genre de mesures, il est utile d'écouter au casque ou au haut-parleur, en même temps que l'on suit des yeux les déviations du galvanomètre, le passage du rayon réfracté n'étant pas toujours facile à saisir par suite du peu d'intensité lumineuse.

Pour éviter une grande absorption, l'angle des prismes est généralement compris entre 4° et 10°. Les faces doivent être planes au voisinage de l'arête et parfaitement polies. Aussi, comme le polissage arrondit toujours la surface travaillée près des bords, j'ai été amené à adopter une technique particulière pour la fabrication des prismes. On com-

mence par tailler et polir soigneusement une face, sur l'échantillon, suivant la direction choisie.

Cette face étant terminée, on la colle sur une lame de verre, un porte-objet, par exemple. Cette face est représentée par AB (fig. 9).

On use alors la seconde face du prisme suivant CD. Il reste donc la partie hachurée. On polit soigneusement la surface CD. Le bord arrondi dû au polissage se produira en C où il n'est pas gênant et en D, sur la lame de verre.

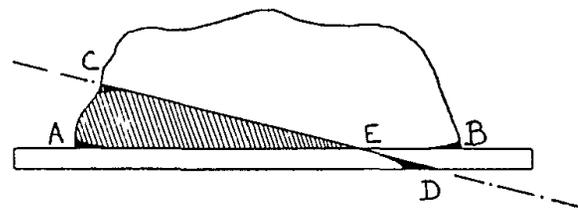


FIG. 9. — Taille des prismes.

L'arête E du prisme est donc l'intersection de deux plans et est parfaitement droite.

Il suffit de décoller délicatement le prisme par chauffage et d'éliminer le baume en excès, à l'aide d'un dissolvant.

Par cette méthode, on obtient des prismes dont l'arête est impeccable.

Il est à remarquer, que la partie utile du prisme se limite à 1 ou 2 millimètres de part et d'autre de l'arête, voire moins ; d'où l'intérêt d'une arête très aiguë et la plus longue possible.

Il est nécessaire d'entourer le prisme d'un écran, sauf le long de l'arête, pour éliminer toute lumière parasite diffuse.

Selon la transparence du minéral, l'intensité lumineuse sera réglée en faisant varier l'ouverture des fentes du collimateur et de l'oculaire photoélectrique.

La cellule à gaz 3535 Philips est particulièrement bien

adaptée, par suite de sa puissance, aux mesures au réfractomètre.

La méthode de mesure par déviation minimum peut être utilisée, mais s'avère moins pratique que la méthode par incidence normale.

$$\text{La formule est : } N = \frac{\sin \left( \frac{A + D}{2} \right)}{\sin \frac{A}{2}} .$$

En plus des mesures par incidence normale et par déviation minimum, on peut calculer les indices par mesures sous incidences quelconques.

Si le prisme est taillé de telle façon que deux axes principaux de l'ellipsoïde du minéral soient dans le plan de la face d'entrée et que l'un des axes soit parallèle à l'arête du prisme, lors des mesures sous diverses incidences, l'indice suivant l'arête restera constant, le second indice mesuré, perpendiculaire à l'arête, aura une valeur comprise entre les deux autres indices principaux du minéral.

La formule générale pour le calcul des indices, sous incidences quelconques, est :

$$\text{tg } \frac{A}{2} \text{ tg } \left( i - \frac{A + D'}{2} \right) \text{ cotg } \frac{A + D'}{2} = \text{tg } \left( R - \frac{A}{2} \right) \quad 1)$$

$$N = \frac{\sin i}{\sin R} . \quad 2)$$

A = l'angle du prisme,

D' = déviation,

i = angle d'incidence,

R = angle du rayon réfracté dans le minéral.

Connaissant A, D', i, on tire R de la formule (1) et de la formule (2) on tire N.

Théoriquement, si l'on possédait un prisme dont la face d'entrée contient, par exemple,  $\gamma$  et  $\beta$ , on pourrait calculer  $\alpha$  en effectuant une mesure sous incidence normale et une mesure sous incidence quelconque. L'indice  $\beta$ , correspondant à la direction de l'arête, reste constant.

L'ellipse, ayant pour axes principaux  $\alpha$  et  $\gamma$ , a pour équation :

$$\frac{x^2}{\gamma^2} + \frac{y^2}{\alpha^2} = 1$$

ou, en coordonnées polaires :

$$\frac{\cos^2 \omega}{\gamma^2} + \frac{\sin^2 \omega}{\alpha^2} = r^2$$

$$\text{avec } x = \rho \cos \omega$$

$$y = \rho \sin \omega$$

$$r = \frac{1}{\rho} .$$

$$\text{En posant : } \frac{1}{\alpha} = a \text{ et } \frac{1}{\gamma} = c$$

$$\text{on a : } \cos^2 \omega = \frac{r^2 - a^2}{c^2 - a^2}$$

$$\text{pour : } \omega = 0 \quad \cos^2 \omega = 1 \quad c^2 - a^2 = r^2 - a^2 \quad c = r$$

$$\text{pour : } \omega = R' \quad \cos^2 R' = \frac{r'^2 - a^2}{c^2 - a^2}$$

$$a^2 = \frac{r'^2 - c^2 \cos^2 R'}{\sin^2 R'}$$

$$\text{or : } n = \frac{1}{r'} = \frac{\sin i}{\sin R'}$$

et :

$$\text{tg } \frac{A}{2} \text{ tg } \left( i - \frac{A + D''}{2} \right) \text{ cotg } \frac{A + D''}{2} = \text{tg } \left( R' - \frac{A}{2} \right) .$$

Connaissant A, angle du prisme,  $i$ , angle d'incidence,  $D''$ , angle de déviation sous incidence  $i$ , on obtient R, d'où  $r'$ .

Avec  $r'$  et  $c = \frac{1}{\gamma}$  on obtient  $\alpha$ ,

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sin R'}{r'^2 - c^2 \cos^2 R'}} = \sqrt{\frac{\sin R'}{r'^2 - \frac{\cos^2 R'}{\gamma^2}}}$$

Cette équation peut se résoudre facilement en posant :

$$\frac{\sin i \cotg R'}{\gamma} = \cos \varphi$$

$$\alpha = \sqrt{1 - \frac{\sin i \cotg^2 R' \sin^2 i}{\gamma^2}} = \frac{\sin i}{\sin \varphi}$$

On constate par expérience que ce genre de détermination exige des mesures extrêmement précises particulièrement de l'angle A et ne peut servir qu'à donner une valeur approximative du troisième indice en fonction des deux premiers.

### c) Angle de Brewster.

L'indice de réfraction peut être déterminé approximativement au goniomètre horizontal par la méthode de réflexion oblique en mesurant l'angle de Brewster.

Le plan d'incidence étant parallèle au plan de polarisation de la lumière émise par le collimateur, il y a extinction de la lumière réfléchie quand l'angle d'incidence  $i_B$  répond à la condition :

$$\operatorname{tg} i_B = n \quad \text{ou} \quad i_B + r_B = 90^\circ \quad r_B = \text{angle de réfraction.}$$

Le mode opératoire est le suivant :

Une section soigneusement polie du minéral est placée verticalement sur le porte-cristal du goniomètre et de telle sorte que l'axe de rotation vertical soit dans le plan de la face.

La lunette est fixée obliquement par rapport à l'axe du collimateur. On note l'angle de la lunette par rapport à l'origine fixée comme dans la méthode du prisme. On fait tourner la face polie jusqu'à ce que la lumière soit parfaitement réfléchie sur la fente de l'oculaire photoélectrique. On note l'intensité maximum indiquée par le galvanomètre.

On déplace un peu la lunette et l'on recommence les opérations.

On obtient ainsi, en portant les angles en abscisses et les intensités en ordonnées, une courbe présentant un minimum qui donne l'angle de la lunette correspondant à l'incidence brewsterienne.

La courbe présentant un minimum peu marqué, la méthode est peu précise.

L'indice de réfraction peut être mesuré à la première décimale près.

La méthode est applicable aux minéraux isotropes et anisotropes.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

### Stibine.

*Formule* :  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Orthorhombique.

*Indices et Biréfringence* : Ce minéral, pratiquement opaque à la lumière visible, présente un éclat métallique très net. Il est légèrement transparent en fragments très minces, et montre alors une teinte rouge.

En 1907, Hutchinson parvient à mesurer les indices de la stibine à l'extrême limite du spectre visible :  $\lambda = 8.300 \text{ \AA}$ .

Il obtient les valeurs suivantes :

$$\alpha = 3,194 \quad \beta = 4,046 \quad \gamma = 4,303 \quad B = 1,109.$$

D'après lui, les indices  $\alpha$  et  $\beta$  seraient dans le plan de la face  $g^1$  (010).

La stibine est extrêmement transparente à l'infra-rouge depuis 8.500 Å jusque 120.000 Å. A 120.000 Å elle laisse encore passer 45 % des radiations sous une épaisseur de 4,9 millimètres.

J'ai mesuré au réfractomètre les indices de la face  $g^1$  (010) à l'aide d'un prisme d'angle  $\Lambda = 7^{\circ}41$ .

$$\begin{aligned} \text{Les angles de déviation sont : } D_1 &= 23^{\circ}31 \\ D_2 &= 25^{\circ}54 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{qui correspondent aux indices } \beta &= 3,875 \\ \gamma &= 4,137. \end{aligned}$$

$$\text{La biréfringence de (010) est } \epsilon = 0,262.$$

Contrairement à l'opinion de Hutchinson, ce sont les indices  $\beta$  et  $\gamma$  qui sont dans le plan (010).

$\gamma$  est parallèle à l'allongement du prisme et  $\beta$  est parallèle à la trace de  $p$  (001) sur  $g^1$  (010).

*Pouvoir réflecteur* : J'ai mesuré, toujours pour la longueur d'onde 8.521 du cæsium, le pouvoir réflecteur de la face (010).

L'étalon utilisé est un échantillon de blende ZnS dont les indices ont été mesurés avec précision depuis 3.000 Å jusque 10.000 Å.

Pour  $\lambda = 8.521$  Å, l'indice de la blende est  $n_b = 2,314$ , le pouvoir réflecteur est :

$$R_b = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} = 0,1572.$$

Les lames de clivage (010) de stibine montrent deux pouvoirs réflecteurs principaux suivant les directions de  $\beta$  et  $\gamma$ .

Par rapport à la blende, les déviations du galvanomètre, correspondant aux pouvoirs réflecteurs selon les directions de  $\beta$  et  $\gamma$ , étaient respectivement 2,250 et 2,375. D'où les pouvoirs réflecteurs mesurés :

$$\begin{aligned} R_\beta &= 2,250 \times 0,1572 = 0,354 \\ R_\gamma &= 2,375 \times 0,1572 = 0,374. \end{aligned}$$

Les pouvoirs réflecteurs calculés d'après les indices sont

$$\begin{aligned} R_\beta &= 0,348 \\ R_\gamma &= 0,369. \end{aligned}$$

Les pouvoirs réflecteurs mesurés sont légèrement plus élevés que les pouvoirs réflecteurs calculés, cela est dû à la faible absorption de la stibine et à la réflexion secondaire sur la face postérieure de la préparation. D'autre part, la stibine montre une forte dispersion normale.

J. Orsel donne les pouvoirs réflecteurs suivants :

pour $\lambda = 4.000$ Å	$R_\gamma = 0,580$
	$R_\beta = 0,485$
	$R_\alpha = 0,305$
$\lambda = 6.500$ Å	$R_\gamma = 0,460$
	$R_\beta = 0,425$
	$R_\alpha = 0,290.$

De 15.000 à 100.00 Å, la stibine réfléchit uniformément 35 % de la lumière.

*Absorption* : J'ai pu évaluer le coefficient d'absorption ou indice d'extinction de la stibine par des mesures directes

sur des lames d'épaisseur connues et en appliquant les formules générales :

$$I_1 = K I_0 e^{-\frac{4\pi x z}{\lambda}} \quad (1) \quad x = \frac{\log K + \log I_0 - \log I}{4\pi z \log e} \lambda \quad (2)$$

$$K = (1 - R)^2.$$

En prenant pour R les valeurs calculées par les indices de réfraction, on trouve :

$$R_1 = 0,348 \quad R_2 = 0,369$$

$$K_1 = 0,425 \quad K_2 = 0,398.$$

Des lames d'épaisseurs diverses donnent différentes valeurs de I pour  $I_0 = 1.000$ . Ces valeurs sont lues au galvanomètre et portées sur le diagramme dont les abscisses sont les épaisseurs et les ordonnées sont les déviations (fig. 10).

Les équations (2) donnent deux séries de valeurs de x, l'une correspondant à  $K_1$ , l'autre à  $K_2$ . La moyenne de ces valeurs est :

$$K_1 = 0,425 \quad K_2 = 0,398$$

$$x_1 = 0,000065 \quad x_2 = 0,000077.$$

Les valeurs  $x_1$ ,  $K_1$ ,  $x_2$ ,  $K_2$  portées dans l'équation (1) donnent les valeurs de  $I_1$  et  $I_2$  pour des épaisseurs z diverses et permettent le tracé des deux courbes théoriques d'absorption de la stibine.

La courbe 1 correspond à l'absorption suivant  $\beta$ . La courbe 2, à l'absorption suivant  $\gamma$ .

Comme on le voit, l'absorption de la stibine est faible, compte tenu des pertes par réflexion.

*Photoconductivité* : Un échantillon de stibine, serré entre deux électrodes et mis en série avec un galvanomètre et une

source de courant, présente une très forte résistance (plusieurs centaines de mégohms) dans l'obscurité.

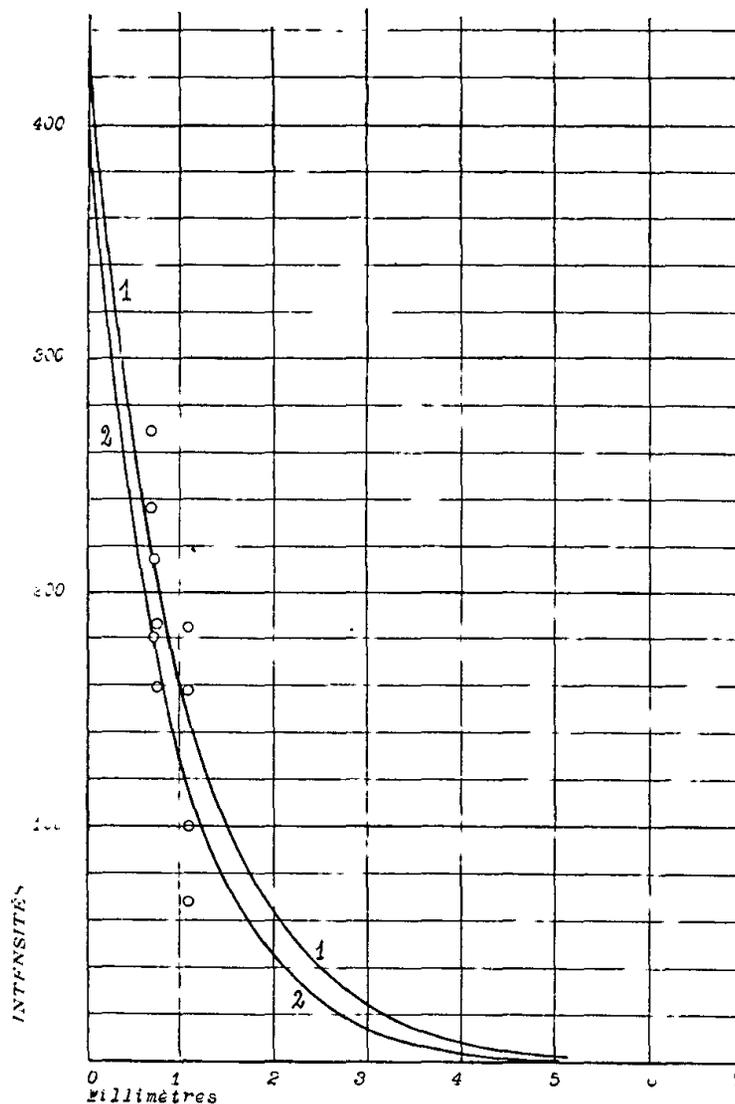


FIG. 10. — Absorption de la Stibine en fonction de l'épaisseur.

L'éclairement de l'échantillon, et particulièrement par une source d'infra-rouge, fait diminuer sensiblement la résistance.

*Exemples :*

Une lame  $g_1$  (010) épaisse de 0,75 mm. et large de 2,7 mm., prise entre deux électrodes de cuivre, distantes de 10 mm., reçoit une tension de 60 volts.

Dans l'obscurité, un galvanomètre accuse le passage d'un courant de  $300 \times 0,35 \times 10^{-9}$  ampères, soit 1,05-10<sup>-7</sup> ampères.

La résistance d'obscurité est d'environ 580 M $\omega$ .

Soumis à un fort éclairage issu d'une lampe de 1.000 watts et concentré, la résistance de l'échantillon tombe à 260 M $\omega$  environ.

L'éclairage, produit par une lampe de 100 watts à 2 mètres de distance, fait tomber la résistance de 580 à 510 M $\omega$ .

L'éclairage d'une lampe de 25 watts à 1 mètre donne le même résultat.

Pour éviter certains effets de contact, les électrodes sont à l'abri de la lumière.

Il est à remarquer qu'à l'instant où la surface du minéral est éclairée, le courant transmis prend immédiatement une certaine valeur, puis diminue avec une vitesse décroissante avec le temps, jusqu'à une certaine limite; par exemple, si le courant donne, à l'instant 0, une déviation de 800 divisions du galvanomètre, au bout de 30 secondes, il donnera 675.

A	1	minute	610
	2	—	575
	3	—	545
	4	—	530
	5	—	524
	6	—	523
	7	—	522.

D'autre part, si l'on renverse la polarité de l'échantillon, le courant redevient plus intense. Par comparaison avec une cellule à vide Philips, n° 3512, donnant 20  $\mu$  A/lumen, une lame de stibine de  $9 \times 10 \times 0,8$  mm. montrait une sensibilité très approximative de 1  $\mu$  A/lumen.

Ces phénomènes encore mal connus nécessiteront des recherches plus approfondies.

**Bournonite.**

*Formule :* 3 (Cu<sub>2</sub>, Pb) S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Orthorhombique.

La bournonite est transparente aux rayons infra-rouges et permet de bonnes mesures, sur des cristaux de petites dimensions.

1) Échantillon de Liskeard, Cornouailles.

Un prisme avec face d'entrée  $p$  et l'arête parallèle à  $ph^1$  donne les mesures suivantes :

$$A = 9^{\circ}8' \quad D_1 \parallel ph^1 = 21^{\circ}2' \quad D^2 \parallel pg^1 = 20^{\circ}47'$$

$$n_1 = 3,166 \quad n_2 = 3,142.$$

Un prisme avec face d'entrée  $g^1$  et l'arête parallèle à  $h^1 g^1$  donne :

$$A = 7^{\circ}42' \quad D_3 \parallel h^1 g^1 = 18^{\circ}22' \quad D^4 \parallel pg^1 = 17^{\circ}13'$$

$$n_3 = 3,280 \quad n_4 = 3,141.$$

Les indices sont donc :

$$\alpha = 3,141 \parallel pg^1$$

$$\beta = 3,166 \parallel ph^1$$

$$\gamma = 3,280 \parallel h^1 g^1 \quad (\text{fig. 11})$$

$$B = 0,139$$

Positive.  $2V = 52^{\circ}$

La composition de la bournonite de Liskeard donnée par Dana est :

S = 19,36 %	Cu = 13,27
Sb = 23,57	Fe = 0,68
As = 0,47	99,30
Pb = 41,95	

$$\Delta = 5,826.$$

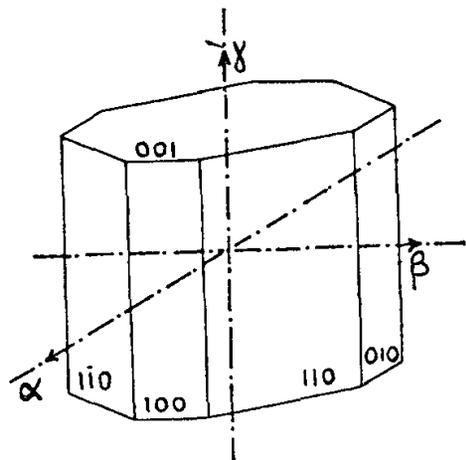


FIG. 11. — Orientation optique de la Bourbonite.

2) Un échantillon de provenance inconnue donne les résultats suivants :

Prisme taillé avec la face d'entrée parallèle à  $h^1$  et arête parallèle à  $h^1 g^1$ .

$$\begin{aligned} \Lambda &= 9^{\circ}48' & D_1 \parallel h^1 g^1 &= 24^{\circ}4' & D_2 \parallel p h^1 &= 23^{\circ}28' \\ \gamma &= 3,274 & & & \beta &= 3,166. \end{aligned}$$

3) Échantillon de Horchhausen, Westervald, Allemagne n° 96.136.

Deux prismes taillés suivant deux directions perpendiculaires donnent respectivement :

$$\gamma = 3,361 \qquad \beta = 3,266$$

$$\begin{aligned} \text{et} \quad \beta &= 3,256 & \alpha &= 3,211 \\ B &= 0,150. \end{aligned}$$

L'orientation n'a pu être précisée avec certitude, comme on le voit, ces indices sont assez différents des autres.

D'autres mesures sont actuellement en cours et seront publiées ultérieurement. Il est évident que la connaissance de la composition chimique est nécessaire pour l'interprétation des résultats.

### Stéphanite.

Formule :  $5 \text{ Ag}_2 \text{ S}, \text{ Sb}_2 \text{ S}_3$ . Orthorhombique.

Échantillon de Freiberg n° 503 :

1) Un prisme dont la face d'entrée est  $p$ , donne les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \Lambda &= 6^{\circ}3' & D_1 \parallel p g^1 &= 12^{\circ}52' & D_2 \parallel p h^1 &= 12^{\circ}43' \\ \text{d'où :} & & n_1 &= 3,076 & n_2 &= 3,053. \end{aligned}$$

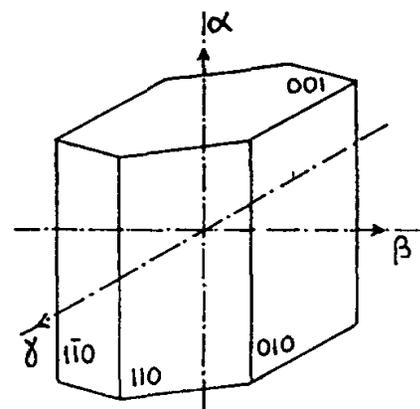


FIG. 12. — Stéphanite, orientation optique.

2) Un prisme dont la face d'entrée est perpendiculaire à  $p$  donne :

$$\begin{aligned} \Lambda &= 6^{\circ}9' & D_3 \parallel p g^1 &= 13^{\circ}6' & D_4 \parallel h^1 g^1 &= 12^{\circ}30' \\ & & n_3 &= 3,077 & n_4 &= 3,001. \end{aligned}$$

Les indices sont donc :

$$\alpha = 3,001 \quad \beta = 3,053 \quad \gamma = 3,077$$

$\alpha$  est parallèle à  $h^1 g^1$   
 $\beta$  — — — à  $p h^1$   
 $\gamma$  — — — à  $p g^1$  (fig. 12).

Biréfringence  $B = 0,076$

Négative  $2V = 67^\circ$ .

D'après Dölter, la composition chimique de la stéphanite de Freiberg est :

Ag =	68,64 %
Sb =	15,76 —
S =	16,49 —
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>
	100,89 —.

### Énargite.

Formule :  $3 \text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5$ . Orthorhombique.

Échantillon de Iduna Mine, Butte, Montana n° 5087.

1) Un prisme dont la face d'entrée est  $h^1$  et dont l'arête est parallèle à  $p h^1$  donne les valeurs suivantes :

$$A = 6^\circ 8' \quad D_1 \parallel p h^1 = 13^\circ 05' \quad D_2 \parallel h^1 g^1 = 13^\circ 21'$$

$$n_1 = 3,081 \quad n_2 = 3,122.$$

L'absorption est très forte suivant la direction parallèle à  $p h^1$ .

2) Un prisme dont la face d'entrée est  $g^1$  et dont l'arête est parallèle à  $p g^1$  donne :

$$A = 6^\circ 43' \quad D_3 \parallel h^1 g^1 = 14^\circ 43' \quad D_4 \parallel p g^1 = 14^\circ 30'$$

$$n_3 = 3,119 \quad n_4 = 3,089.$$

Les indices de réfraction sont donc :

$$\alpha = 3,081 \quad \parallel \quad p g^1$$

$$\beta = 3,089 \quad \parallel \quad p h^1$$

$$\gamma = 3,120 \quad \parallel \quad h^1 g^1 \text{ absorption minimum (fig. 13).}$$

$$B = 0,039$$

Positive

$$2V = 54^\circ.$$

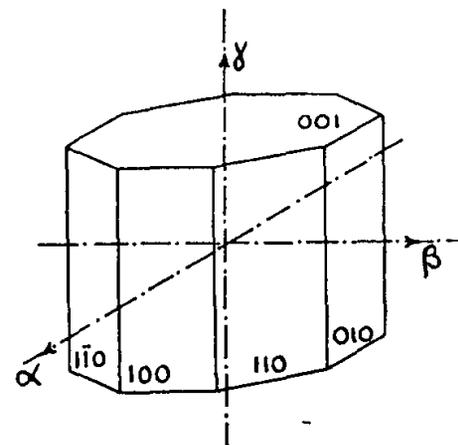


FIG. 13. — Énargite, orientation optique.

D'après Dana, la composition chimique de l'énargite de Montana est :

S =	32,69 %
As =	19,47
Sb =	0
Cu =	47,84
	<hr style="width: 50%; margin-left: 0;"/>
	100,00.

### Tétraédrite.

Formule :  $4 \text{Cu}_2\text{S} (\text{Sb}, \text{As})_2 \text{S}_3$  variant de la tétraédrite  $4 \text{Cu}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$  à la tennantite  $4 \text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$ . Cubique.

La transparence de la tétraédrite à l'infra-rouge est assez variable.

- 1) Échantillon n° 2301. I. Mine Sonora — Mexique :  
 A = 5°43'                      D = 12°6'  
 n = 3,071.                      peu transparente.
- 2) Échantillon n° 2301. II :  
 A = 6°28'                      D = 15°6'  
 n = 2,998.
- 3) Échantillon n° 2305. I. Neudorf Harz. All. :  
 A = 6°55'                      D = 14°12'  
 n = 2,992.
- 4) Échantillon n° 2305. II :  
 A = 6°58'                      D = 14°22'  
 n = 3,024.
- 5) Échantillon n° 2305. III :  
 A = 7°27'                      D = 15°23'  
 n = 2,993.
- 6) Échantillon n° 4858. Botes. Siebenbürgen, All. :  
 A = 8°1'                         D = 16°46'  
 n = 3,006.

Composition chimique donnée par Dölter dans le Handbuch der Mineralchemie, Vol. IV, I :

Fe	0,80 %	0,78 %
Mn	0,69	0,26
Cu	37,22	36,10
Zn	6,29	6,44
Pb	0,33	2,72
Ag	1,51	1,51
As	0,38	2,75
Sb	26,61	24,00
S	25,16	24,99
SiO <sub>2</sub>	—	0,32
	<u>99,29</u>	<u>99,87</u>
Δ	= 4,968	4,870

C'est une tétraédrite sans arsenic.

- 7) Échantillon n° 4899. Kamsdorf :  
 A = 8°57'30''                      opaque.

D'après Dölter la composition est :

Cu	38,5 %
Ag	—
Zn	3,58
Fe	5,03
Sb	28,8
As	—
S	<u>23,7</u>
	99,6

On remarque que cette tétraédrite est assez riche en fer, cause probable de sa forte absorption.

- 8) Échantillon n° 4852. Rosenhöfer Zug bei Clausthal. All. :

A = 6°4'	D = 12°12'
n = 2,966	très transparente.

Analyse chimique d'après Dölter :

Fe	2,73 %
Cu	33,15
Zn	5,77
Ag	5,14
As	—
Sb	28,52
S	<u>25,65</u>
	100,96

Cette tétraédrite sans arsenic contient peu de fer.

9) Échantillon de Constantine, Algérie.

Opaque.

10) Échantillon n° 4883. Mine Saint-Sylvestre, Urbeis.

All. :

$$A = 6^{\circ}57' \quad D = 13^{\circ}40'$$

$$n = 2,914.$$

Analyse chimique d'après Dölter :

Cu	38,20 %
Ag	—
Zn	5,06
Fe	3,76
Sb	17,45
As	6,75
S	25,50
Bi	1,70
	<u>98,42</u>

11) Échantillon n° 4891. schwartzite. Brilegg. Tyrol :

$$A = 6^{\circ}49' \quad \text{opaque.}$$

12) Échantillon n° 4850. Weidem im Fischbachen.

All. :

$$A = 6^{\circ}25' \quad D = 13^{\circ}6'$$

$$n = 2,990 \quad \text{très transparente.}$$

13) Échantillon n° 719. Zillertal. Tyrol :

$$A = 6^{\circ}38' \quad \text{opaque.}$$

14) Échantillon n° 1928. Clausthal

$$A = 6^{\circ}20' \quad D = 12^{\circ}38'$$

$$n = 2,997 \quad \text{très transparente.}$$

Analyse chimique d'après Dölter :

Fe	4,50 %	2,36 %
Cu	33,70	33,65
Zn	—	5,29
Pb	0,90	—
Ag	8,90	3,36
As	—	—
Sb	26,80	28,63
S	24,10	24,72
	<u>100,90</u>	<u>100,01</u>

Ce sont des tétraédrites sans arsenic, avec ou sans fer, zinc, argent.

15) Échantillon n° 4889. Baigang :

$$A = 6^{\circ}17' \quad D = 12^{\circ}55'$$

$$n = 3,000 \quad \text{très peu transparente.}$$

16) Échantillon n° 4874. Mine Saint-Sylvestre, Urbeis :

$$A = 5^{\circ}38' \quad D = 11^{\circ}42'$$

$$n = 3,035 \quad \text{très transparente.}$$

17) Échantillon n° 4938. Freiberg. Saxe :

$$A = 6^{\circ}24' \quad D = 13^{\circ}36'$$

$$n = 3,068 \quad \text{peu transparente.}$$

On a trouvé à Freiberg, de la tétraédrite à 24,63 % de Sb et 0 % de As et de la tennantite à 18,8 % de As et 0 % de Sb.

Une analyse chimique fixera la composition de cet échantillon.

18) Échantillon n° 4878. schwartzite. Schwatz. Tyrol :

$$A = 8^{\circ}59' \quad D = 18^{\circ}36'$$

$$n = 2,965 \quad \text{peu transparente.}$$

La schwartzite contient peu ou pas d'As. Sa teneur en Hg atteint 17 %.

La schwartzite de Schwatz a pour composition :

Fe	2,24 %
Cu	34,57
Zn	1,34
Hg	15,57
Ag	—
As	—
Sb	21,35
S	22,96
Gangue	0,80
	<hr/>
	98,83

$$\Delta = 5,107.$$

19) Échantillon n° 4875. Mine Saint-Sylvestre :

$$\begin{aligned} A &= 5^{\circ}9' & D &= 10^{\circ}25' \\ n &= 2,989. \end{aligned}$$

20) Échantillon n° 5010. tennantite. Matzen Köpfel :

$$A = 6^{\circ}15' \quad \text{opaque.}$$

21) Échantillon n° 4974. Saxe :

$$\begin{aligned} A &= 6^{\circ}57' & D &= 14^{\circ}31' \\ n &= 3,027. \end{aligned}$$

22) Échantillon n° 476-148. Kapnik. Hongrie :

$$\begin{aligned} A &= 6^{\circ}12' & D &= 12^{\circ}32' \\ n &= 2,974 & & \text{très transparente.} \end{aligned}$$

Composition chimique d'après Dölter :

Fe	0,94 %
Mn	—
Cu	37,83
Zn	7,25
Ag	1,32
As	2,88
Sb	24,21
S	25,31
	<hr/>
	99,74

$$\Delta = 4,910.$$

On remarque ici la faible teneur en Fe et As.

23) Échantillon n° 95. Neudorf. Harz :

$$\begin{aligned} A &= 5^{\circ}35' & D &= 12^{\circ}8' \\ n &= 3,128 & & \text{très transparente.} \end{aligned}$$

24) Échantillon n° 4929. Kapnik. Hongrie :

$$\begin{aligned} A &= 5^{\circ}47'30'' & D &= 11^{\circ}59' \\ n &= 3,028 & & \text{très transparente.} \end{aligned}$$

25) Échantillon n° 4981. Lanteira. Grenade. Espagne :

$$\begin{aligned} A &= 6^{\circ}34' & D &= 13^{\circ}43' \\ n &= 3,031. \end{aligned}$$

26) Échantillon n° 4903. Serbie :

$$A = 7^{\circ}13' \quad \text{opaque.}$$

27) Échantillon n° 4869. San Vicente. Bolivie :

$$\begin{aligned} A &= 6^{\circ}14' & D &= 13^{\circ}16' \\ n &= 3,074 & & \text{très transparente.} \end{aligned}$$

28) Échantillon n° 4904. Pulacayo. Bolivie :

A = 6°2'                      opaque.

Composition d'après Dölter :

Fe	— %	6,59 %
Cu	26,40	30,10
Zn	12,70	0,15
Ag	10,45	12,43
As	—	—
Sb	25,25	32,93
S	22,00	16,87
Gangue	3,25	—
	<u>100,05</u>	<u>99,07</u>

On remarque l'absence d'As, la forte proportion d'Ag, de Zn, voire de Fe.

29) Échantillon n° 4943. Allevard. Isère. France :

A = 6°3'                      D = 12°12'  
n = 2,980                      très transparente.

30) Échantillon n° 4970. Schemnitz. Hongrie.

A = 6°51'                      D = 14°4'  
n = 2,993                      très transparente.

Composition chimique d'après Dölter :

Fe	0,60 %
Cu	37,93
Zn	7,57
Ag	0,45
As	1,84
Sb	26,12
S	25,21
	<u>99,72</u>

$\Delta = 4,780.$

On remarque la faible teneur en Fe et As.

31) Échantillon n° 4847. Dillenburg :

A = 6°21'                      D = 12°50'  
n = 2,974                      très transparente.

Composition chimique d'après Dölter :

Fe	1,52 %
Cu	38,3
Zn	6,85
Ag	0,84
As	2,25
Sb	25,3
S	25
	<u>100,06</u>

On remarque la faible teneur en Fe, As, Ag.

32) Échantillon n° 4941. Brixlegg. Tyrol :

A = 6°1'                      opaque.

Composition chimique d'après Dölter :

Fe	3,26 %	1,44 %
Cu	39,37	40,84
Zn	4,43	6,26
Ag	—	0,23
As	6,96	8,50
Sb	20,44	15,80
S	25,59	26,55
	<u>100,05</u>	<u>99,62</u>

On remarque la présence simultanée de Fe, As, Zn, et la faible teneur en Sb.

33) Échantillon du Tanganyka. Congo :

Opaque.

De ces différentes mesures et des quelques analyses chimiques connues, il résulte :

1) Les indices de réfraction de la tétraédrite et de la tennantite varient peu. La valeur moyenne obtenue est  $n = 3,014$ . Les extrêmes sont 3,128 et 2,914.

2) En général, il semble bien que l'indice augmente avec la teneur en Sb. L'As semble provoquer une diminution de l'indice.

3) L'absorption augmente avec la teneur en Fe. Ainsi il paraît bien qu'au-dessus de 5 % de Fe, la tétraédrite est opaque avec les moyens d'étude actuels.

La teneur en As semble influencer dans le même sens.

4) La présence de Hg dans la schwartzite correspond à une forte absorption.

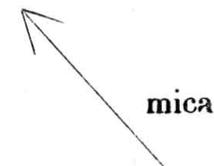
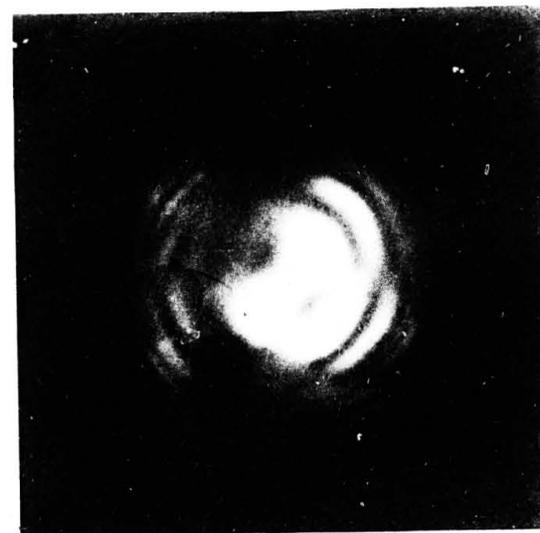
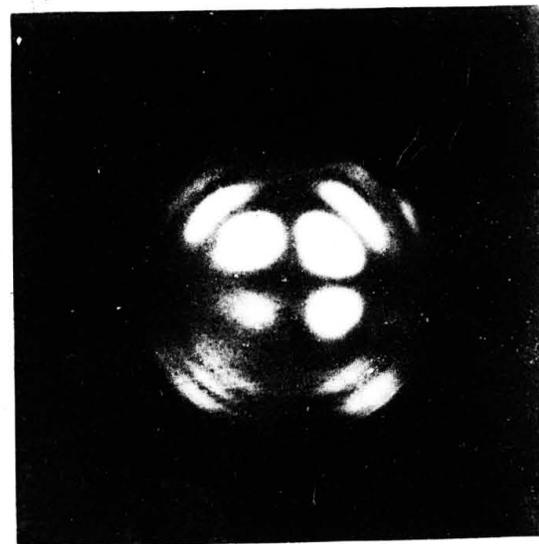
### Molybdénite.

*Formule* :  $\text{MoS}_2$ . Hexagonale. Clivage  $p$  parfait.

Ce minéral feuilleté et facile à déformer est difficile à étudier par suite de la difficulté d'obtenir de bonnes préparations; ce qui explique les chiffres parfois discordants publiés jusqu'à présent. J'ai publié précédemment quelques résultats de recherches mais une nouvelle étude très poussée, en prenant des soins minutieux dans la confection des préparations, et en répétant les mesures, m'a conduit à des résultats plus exacts.

La molybdénite est très transparente à l'infra-rouge dès que  $\lambda$  dépasse 8.000 Å. J'ai étudié ses différentes caractéristiques pour  $\lambda = 8.521$  Å; la lumière étant fournie par une lampe à vapeur de cæsium munie de filtres.

1) *Indices de réfraction* : J'ai pu mesurer l'indice  $\omega$  par la méthode du prisme sous incidence normale. L'angle du prisme est de  $7^{\circ}19'$ . La face d'entrée est  $p$  (001).



L'angle de déviation était :

$$D = 26^{\circ} 12' \pm 4'$$

$$\omega = 4,336 \pm 0,007$$

2) *Signe optique* : Le signe optique a été déterminé de deux manières :

1° par photographie. La photographie sur plaques Alfa 850 d'une lame de clivage  $p$  montre en lumière convergente, que la molybdénite est uniaxe avec l'axe optique perpendiculaire à  $p$ .

En superposant à la lame étudiée une lame de mica  $1/4$  d'onde, on voit, d'après la direction de l'axe du mica, que le minéral est négatif (fig. 14, planche II).

2° Par l'emploi de la platine universelle de Fédorov. Une lame de clivage  $p$  de 0,015 mm. d'épaisseur placée sur la platine est à l'extinction quand elle est horizontale entre nicols croisés.

Si l'on incline la lame autour d'un axe horizontal à  $45^{\circ}$  des plans de polarisation des nicols, on observe au galvanomètre des maxima et minima correspondant aux retards :

$$\frac{\lambda}{2}, \quad \lambda, \quad \frac{3\lambda}{2}, \quad 2\lambda, \quad \text{etc.} \dots$$

Les moyennes des 4 valeurs de chaque angle  $\beta$  correspondant aux deux sens d'inclinaison, pour les deux positions à  $90^{\circ}$  de l'axe horizontal, sont :

$$\frac{\lambda}{2} \quad \beta_1 = 14^{\circ} 13' 30''$$

$$\lambda \quad \beta_2 = 20^{\circ} 13' 30''$$

$$\frac{3\lambda}{2} \quad \beta_3 = 25^{\circ} 51'$$

$$2\lambda \quad \beta_4 = 30^{\circ} 27'$$

En introduisant le mica témoin dans le tube du microscope, avec son axe  $n_g$  à  $45^\circ$  des plans de polarisations des nicols, la lame de molybdénite étant horizontale, il n'y a plus extinction.

Si l'on incline la lame autour d'un axe horizontal parallèle à la direction  $n_g$  du mica, le premier minimum d'intensité lumineuse constaté au galvanomètre se produit à  $18^\circ 10'$ , le second à  $28^\circ 25'$ .

Pour une direction perpendiculaire à  $n_g$  le premier minimum est à  $7^\circ 25'$ , le second à  $22^\circ 20'$ .

Cela signifie que la direction des deux taches obscures produites par le mica dans la figure d'interférence est parallèle à la direction  $n_g$  du mica.

La molybdénite est bien négative.

3) *Biréfringence : signe optique* : La biréfringence a été mesurée à l'aide de la platine de Fédorov. Connaissant l'épaisseur  $e$  de la lame, l'indice  $\omega$ , la longueur d'onde et les angles d'inclinaison  $\beta$  donnant des retards égaux, la biréfringence  $B$  est donnée par la formule :

$$B = \omega \left( 1 - \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \right)$$

$$\sin \varphi = \frac{\sin \beta}{\omega}$$

$$\cos \psi = \cos \varphi - \frac{K \lambda}{e \omega}$$

Pour  $e = 0,015$  mm.

$$\frac{\lambda}{2} \quad \beta_1 = 14^\circ 13' 30'' \quad B = 2,408$$

$$\lambda \quad \beta_2 = 20^\circ 13' 30'' \quad B = 2,414$$

$$\frac{3\lambda}{2} \quad \beta_3 = 25^\circ 51' \quad B = 2,364$$

$$2\lambda \quad \beta_4 = 30^\circ 27' \quad B = 2,349$$

$e = 0,025$  mm.

$$\beta_1 = 12^\circ 9' \quad B = 2,218$$

$$\beta_2 = 17^\circ 7' 20'' \quad B = 2,268$$

$$\beta_3 = 22^\circ 21' \quad B = 2,180$$

$$\beta_4 = 25^\circ \quad B = 2,180$$

La valeur moyenne de la biréfringence est donc :

$$B = 2,301.$$

La molybdénite est donc extrêmement biréfringente.

L'indice  $\epsilon$  est :

$$\epsilon = \omega - B = 2,035.$$

4. *Pouvoir réflecteur* : Le pouvoir réflecteur de la face de clivage  $p$  a été mesuré par rapport à un étalon de blende.

Le pouvoir réflecteur de celui-ci pour  $\lambda = 8.521 \text{ \AA}$  est  $R_B = 0,1572$ .

Le rapport des déviations galvanométriques, blende-molybdénite étant 2,54, le pouvoir réflecteur mesuré de la molybdénite est :  $R_M = 0,400$

Le pouvoir réflecteur calculé est :

$$R_C = \left( \frac{3,336}{5,336} \right)^2 = 0,391.$$

Comme on le verra ci-après, l'indice d'extinction  $x$  est négligeable. Le pouvoir réflecteur mesuré est légèrement plus grand que celui donné par le calcul. Cela est très probablement dû à des réflexions accessoires sur des feuillets sous-jacents de la préparation.

Une section normale à  $p$  (001) aura pour pouvoir réflecteur calculé :

$$R_z = 0,116.$$

La mesure directe est très aléatoire, car le polissage doit s'effectuer perpendiculairement aux feuillets du clivage qui auront toujours tendance à se plier et s'écraser.

*Absorption* : La molybdénite bien que très transparente, à l'infra-rouge, l'est cependant moins que la stibine. J'ai

mesuré l'absorption de nombreuses lamelles de clivage, d'épaisseurs comprises entre 0,013 et 0,200 mm. (fig. 15).

En résolvant l'équation :

$$I_1 = K_1 I_0 e^{-\frac{4 \pi x z_1}{\lambda}}, \quad I_2 = K_2 I_0 e^{-\frac{4 \pi x z_2}{\lambda}}.$$

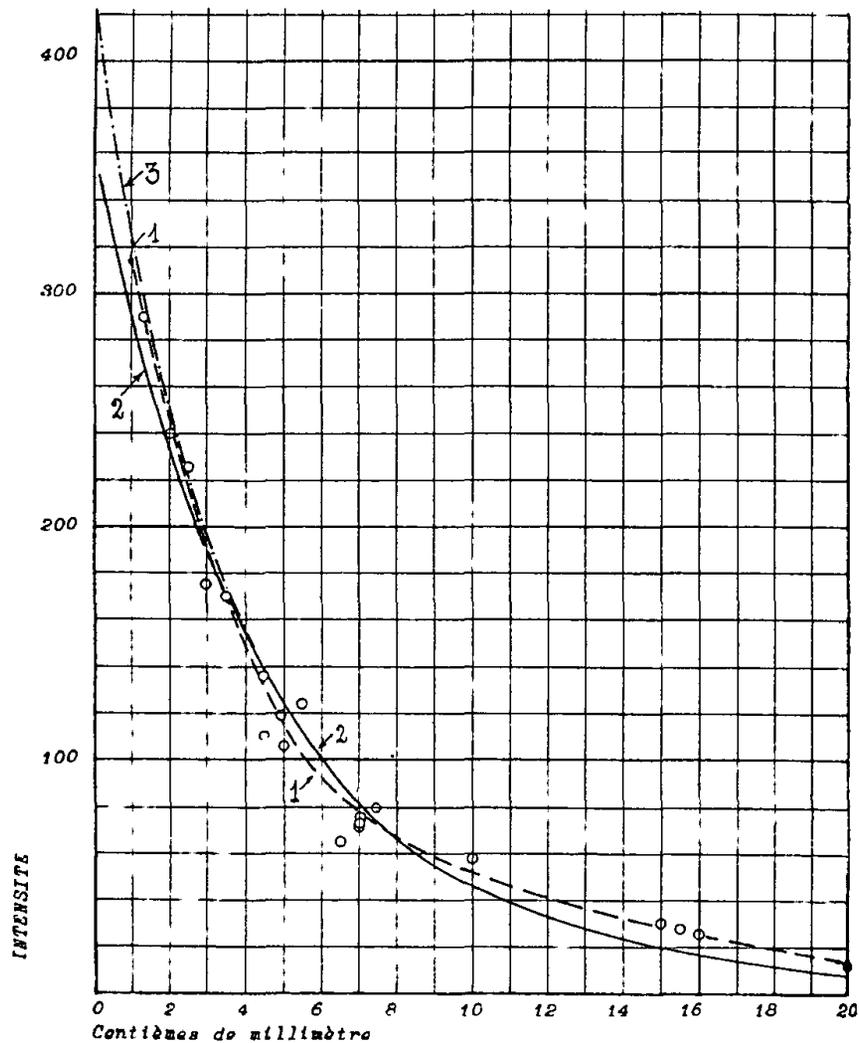


FIG. 15. — Absorption de la Molybdénite en fonction de l'épaisseur.

Pour tous les points mesurés de la courbe (1) pris deux à deux, on obtient un grand nombre de valeurs de  $x$  et de  $K$  dont les moyennes sont :

$$x = 0,001489$$

$$K = 0,363.$$

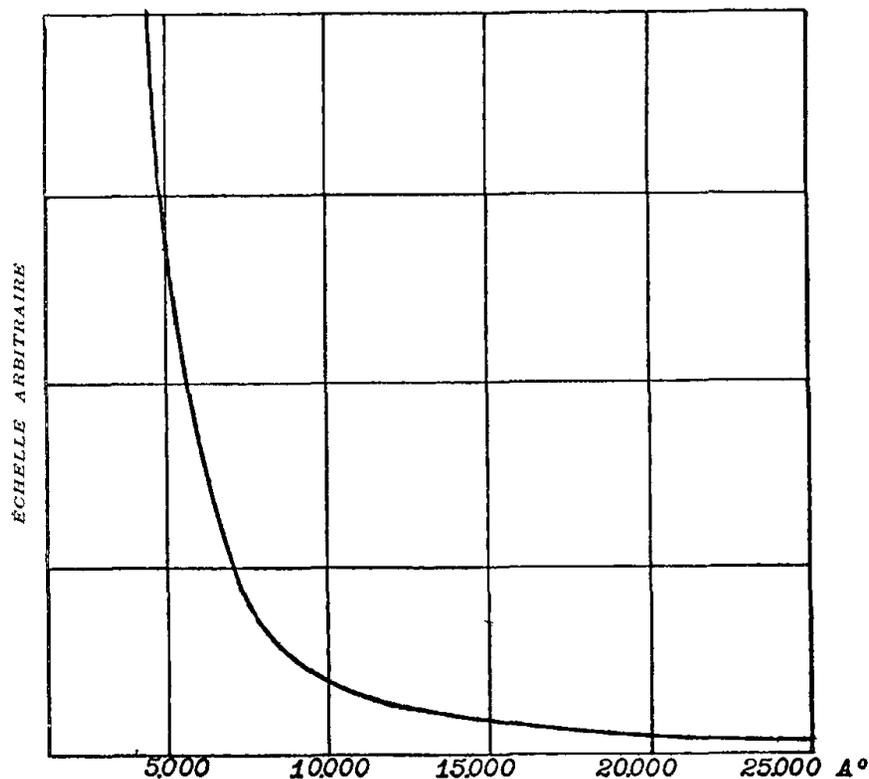


FIG. 16. — Absorption de la Molybdénite en fonction de la longueur d'onde.

La valeur de  $x$  se rapproche beaucoup de la valeur  $x = 0,001479$  obtenue lors d'une étude précédente, mais doit cependant être considérée comme plus exacte, étant donné le nombre de mesures effectuées maintenant.

Si d'autre part, on considère que  $K = (1-R)^2$ , c'est-à-dire

représente les pertes par réflexions dans la lame, on tire de cette équation une valeur approximative du pouvoir réflecteur.

On trouve :

$$R = 1 - \sqrt{K} = 0,398.$$

Cette valeur concorde tout à fait avec le pouvoir réflecteur mesuré.

Connaissant  $x$  et  $K$ , on peut tracer la courbe théorique d'absorption, pour des valeurs données de  $z$  (courbe 2).

Cette courbe peut même être rectifiée pour des valeurs faibles de  $z$  en tenant compte des réflexions successives sur les faces d'entrée et sortie (courbe 3) par la formule :

$$i = (1 - R)^2 I_0 \left[ e^{-\frac{4\pi x z}{\lambda}} + R^2 e^{-\frac{4\pi x 3z}{\lambda}} \right].$$

D'autre part, l'absorption décroît quand la longueur d'onde augmente. La courbe ci contre, d'après Coblenz et Kahler, montre que l'absorption est très forte jusqu'à la limite du visible et devient très faible quand on dépasse 10.000 Å (fig. 16).

6) *Dispersion* : Les International Critical Tables donnent les valeurs suivantes pour les indices de réfraction  $n$  et les indices d'extinction  $x$  :

$\lambda = 3.300 \text{ \AA}$	$n = 2,22$	$x = 1,00$
3.500	2,64	0,98
3.700	3,21	0,96
3.900	3,85	0,89
4.100	4,00	0,81
4.300	4,50	0,66
4.500	4,68	0,58
4.700	5,00	0,47
5.000	5,67	0,34

L'indice d'extinction diminue régulièrement avec l'augmentation de la longueur d'onde et atteint une valeur très petite dans l'infra-rouge.

L'indice de réfraction augmente avec la longueur d'onde et passe par un maximum au delà de 5.000 Å pour descendre à 4,336 pour  $\lambda = 8.521 \text{ \AA}$ .

Les mêmes tables donnent les valeurs suivantes des pouvoirs réflecteurs.

$\lambda = 2.400 \text{ \AA}$	$R = 0,53$
2.500	0,57
2.700	0,56
3.000	0,50
3.500	0,48
4.000	0,50
4.500	0,53
5.000	0,47
5.500	0,42
6.000	0,42
7.000	0,42
10.000	0,39
30.000	0,39

Ces valeurs, assez peu précises, ne correspondent qu'approximativement aux valeurs correspondantes aux indices de réfraction et d'extinction données ci-dessus. La courbe moyenne tracée d'après ces pouvoirs réflecteurs montre leur irrégularité, mais correspond cependant assez bien avec la valeur que j'ai obtenue pour :  $\lambda = 8.521 \text{ \AA}$  (fig. 17).

Jean Orcel a mesuré pour :  $\lambda = 4.600 \text{ \AA}$ ,  $R = 0,42$ , donnée qui semble présenter plus de garantie que les valeurs des I.C.T.

7) *Photoélectricité* : La molybdénite montre comme la stibine des phénomènes remarquables de sensibilité photoélectrique dans l'infra-rouge.

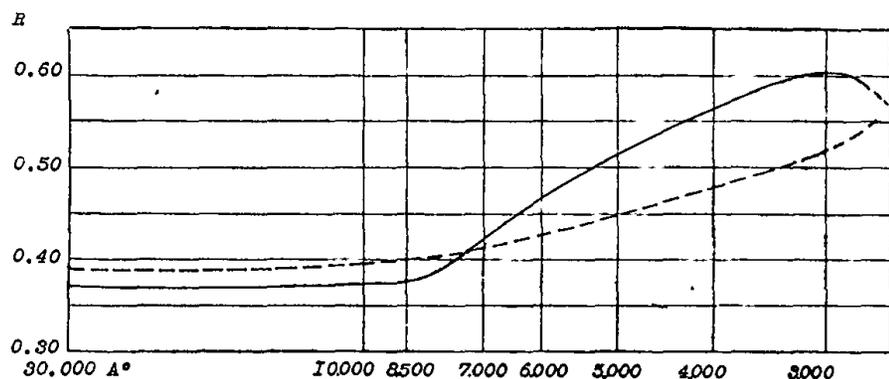


FIG. 17. — Pouvoir réflecteur de la Stibine  $R_g$  — et de la Molybdénite - - - - d'après J. Orcel, les J. C. T. et les mesures à 8.500 Å.

La photoconductivité est positive et donne des maxima dans les régions de 7.000 Å, 8.500 Å, 10.200 Å et 18.000 Å. Elle s'étend jusqu'à 40.000 Å.

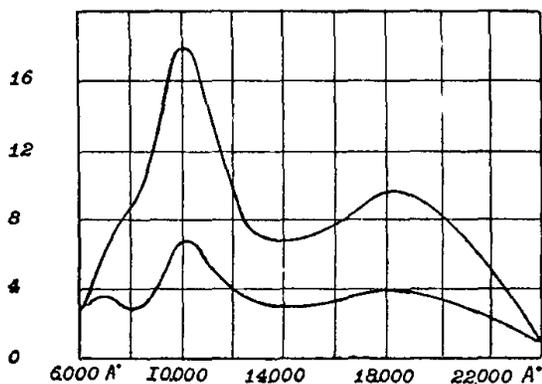


FIG. 17 bis. — Photoélectricité de la Molybdénite.

Elle est variable d'un échantillon à l'autre, et d'une région à l'autre du même échantillon.\*

J'ai pu constater ces phénomènes pour  $\lambda = 8.521 \text{ \AA}$ .

La courbe ci-contre, d'après J. Lecomte, montre les maxima et minima. Elle est relative à différentes régions d'un même échantillon (fig. 17).

A l'encontre de ce que j'ai observé, pour la stibine le temps nécessaire pour que l'échantillon reprenne sa résistance initiale d'obscurité après éclaircissement est beaucoup plus long que le temps nécessaire pour atteindre la résistance minimum lors de l'éclaircissement.

D'autre part, la résistance d'obscurité de la molybdénite est nettement plus faible que celle de la stibine.

La molybdénite est actinoélectrique, c'est-à-dire que des phénomènes photoélectriques se manifestent sans batterie dans le circuit ; le galvanomètre est directement relié à deux points du minéral.

Le phénomène beaucoup plus faible que l'effet de photoconductivité présente son maximum vers 8.500 Å. Il est pratiquement instantané.

#### Hauérite.

*Formule* :  $\text{Mn S}_2$ . Cubique.

Indice mesuré (1) à lumière du lithium :

$$n = 2,69.$$

Les mesures effectuées à l'infra-rouge sur un prisme d'angle

$$A = 10^\circ 36' 30''$$

donnent

$$D = 18^\circ 24'$$

d'où

$$n = 2,634.$$

La hauérite est très transparente à l'infra-rouge.

\*1, I. C. T., vol. 1, p. 166. n° 196.

**Wolfram.**

*Formule* : (Fe, Mn)O WO<sub>3</sub>. Clinorhombique.

Le wolfram est considéré comme un mélange isomorphe de deux minéraux théoriques : la ferbérîte et la hubnérite.

La ferbérîte théorique a pour formule Fe WO<sub>4</sub> et contient 23,7 % de FeO avec 76,3 % de WO<sub>3</sub>.

La hubnérite théorique a pour formule Mn WO<sub>4</sub> et contient 23,4 % de MnO avec 76,6 % de WO<sub>3</sub>.

Pratiquement la ferbérîte contient toujours une faible quantité de manganèse et la hubnérite contient un peu de fer : F. L. Hess et W. T. Schaller proposent d'appeler ferbérîte les composés qui ne contiennent pas plus de 20 % de la molécule de Mn WO<sub>4</sub> et réciproquement la hubnérite contiendra moins de 20 % de Fe WO<sub>4</sub>.

Le wolfram proprement dit sera compris entre ces deux limites.

Le wolfram est généralement très transparent aux radiations infra-rouges. La hubnérite est déjà transparente en lumière visible.

J'avais, dans un travail précédent, étudié la variation des indices de réfraction en fonction de la composition chimique. L'étude avait porté sur quelques échantillons.

J'ai repris entièrement ce travail et examiné les 24 échantillons décrits ci-après.

Je les ai classés par ordre d'indices de réfraction  $\gamma$  croissant pour la longueur d'onde  $\lambda = 8.521 \text{ \AA}$

*Propriétés générales* :

Clivages :  $g^1$  (010) parfait,  $h^1$  (100) et (102) imparfaits.

Dureté 5. Densité variant de 7,5 (Mn WO<sub>4</sub>) à 7,1 (Fe WO<sub>4</sub>).

Plan des axes optiques normal à (010). Positif.

La bissectrice aiguë Z fait avec l'axe vertical un angle variant de + 17° à 22°.

L'angle des axes optiques, 2 V, est voisin de 75°.

En lames très minces, rouge brunâtre à brun noir ou opaque.

Pléochroïque avec  $X < Y < Z$ .

La hubnérite montre un pléochroïsme dans les teintes jaunes, brunes et vertes.

1) Échantillon n° 14674. Morococha. Pérou :  
Hubnérite associée à de la calcite.

Les indices de réfraction furent mesurés pour différentes longueurs d'onde, à l'aide de deux prismes, l'un d'angle :

$$A = 19^{\circ}42' \text{ avec face d'entrée } g^1 (010)$$

et l'autre d'angle :

$$A = 17^{\circ}78' \text{ avec face d'entrée normale à } (010) \text{ (fig. 18).}$$

$\lambda = 9.000 \text{ \AA}$	$\gamma = 2,279$	$\beta = 2,191$	$\alpha = 2,147$	B = 132
8.521 $\text{\AA}$ Cæsium	2,283	2,195	2,150	133
7.000 $\text{\AA}$	2,315	2,226	2,176	139
6.438 $\text{\AA}$ Cadmium	2,328	2,233	2,185	143
6.400 $\text{\AA}$	2,329	2,236	2,185	144
5.890 $\text{\AA}$ Sodium	2,352	2,252	2,205	147
5.400 $\text{\AA}$	2,389	2,287	2,230	159
5.086 $\text{\AA}$ Cadmium	2,400	2,300	2,241	159
4.600 $\text{\AA}$	2,430		2,268	168

Composition chimique : WO<sub>3</sub> = 74,12 %

FeO = 1,42

MnO = 23,21

Total 98,75

2) Échantillon n° 493. Cerva. Portugal :

Prisme avec face (010)  $A = 6^{\circ}53'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 16^{\circ}21'$   
 $\gamma = 2,319$   $\beta = 2,224$   $\alpha = 2,170$   
 $B = 149$ . Angle de Z avec la verticale :  $21^{\circ}36'$   
 $\Delta = 6,995$ .

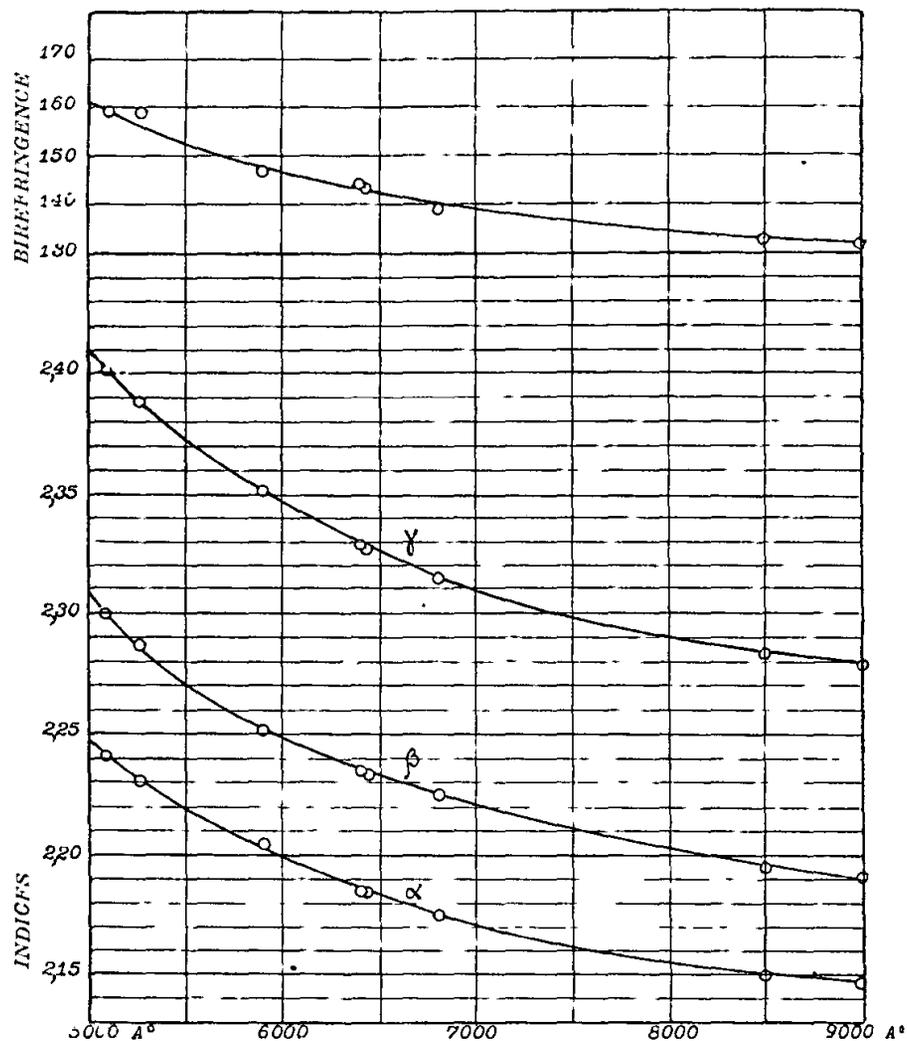


FIG. 18. — Dispersion de la Hubnérite en fonction de la longueur d'onde.

Composition chimique :  $WO_3 = 71,20 \%$   
 $FeO = 7,65$   
 $MnO = 14,59$   
 $SiO_2 = 0,76$   
 Total  $94,20$

3) Échantillon n° 491. Cornouailles :

Très opaque.

Un prisme avec face (010) et d'angle  $A = 9^{\circ}25'$  donne :

$\gamma = 2,327$   $\beta = 2,234$ .

Composition chimique :  $WO_3 = 72,09 \%$   
 $FeO = 11,80$   
 $MnO = 12,39$   
 $SiO_2 = 0,65$   
 Total  $96,93$

4) Échantillon n° 14666. Piac Ouac. Tonkin :

Accompagné de quartz.

Prisme avec face (010)  $A = 13^{\circ}55'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 19^{\circ}24'$   
 $\gamma = 2,337$   $\beta = 2,238$   $\alpha = 2,172$   
 $B = 165$ .

Composition chimique :  $WO_3 = 68,12 \%$   
 $FeO = 8,28$   
 $MnO = 12,54$   
 $SiO_2 = 3,30$   
 Total  $92,24$

5) Échantillon n° 14655. Zinnwald. Saxe. Allemagne :  
 Minéral zoné, très transparent.

Prisme avec face (010)  $A = 13^{\circ}52'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 15^{\circ}25'$   
 $\gamma = 2,341$   $\beta = 2,242$   $\alpha = 2,185$   
 $B = 156.$

Composition chimique :  $WO_3 = 69,72 \%$   
 $FeO = 10,70$   
 $MnO = 12,19$   
 $SiO_2 = 0,30$   
 Total  $92,91$

6) Échantillon n° 2517. Portugal :

Très transparent, mesurable au rouge :  $\lambda = 6.400 \text{ \AA}.$

Prisme avec face (010)  $A = 8^{\circ}34'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 16^{\circ}52'$   
 $\lambda = 8.521 \text{ \AA}$   $\gamma = 2,344$   $\beta = 2,226$   $\alpha = 2,175$   
 $B = 169$   
 $\lambda = 6.400 \text{ \AA}$   $\gamma = 2,365$   $\beta = 2,274$   $\alpha = 2,203$   
 $B = 162.$

Composition chimique :  $WO_3 = 74,70 \%$   
 $FeO = 8,62$   
 $MnO = 14,40$   
 $SiO_2 = 1,01$   
 Total  $98,73$

7) Échantillon n° 8. Zinnwald. Saxe. Allemagne ;  
 Minéral zoné.

Prisme avec face d'entrée (010)  $A = 14^{\circ}8'$  zone exté-  
 rieure.  
 $A = 14^{\circ}9'$  zone inté-  
 rieure.

Zone intérieure  $\gamma = 2,346$   $\beta = 2,245.$   
 Zone extérieure  $\gamma = 2,350$   $\beta = 2,249.$

Composition chimique moyenne :  $WO_3 = 67,80 \%$   
 $FeO = 8,12$   
 $MnO = 9,97$   
 $SiO_2 = 7,50$   
 Total  $93,39$   
 $\Delta = 6,675$

8) Échantillon n° 14569. Caldbeck Fells. Cumberland.  
 Angleterre :

Peu transparent, accompagné de scheelite.

Prisme avec face (010)  $A = 14^{\circ}53,$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 14^{\circ}3'.$   
 $\gamma = 2,351$   $\beta = 2,276$   $\alpha = 2,203$   
 $B = 148.$

Indice de la scheelite :  $CaWO_4 : \omega = 1,916.$

Composition chimique :  $WO_3 = 70,88 \%$   
 $FeO = 7,16$   
 $MnO = 7,20$   
 $SiO_2 = 0,38$   
 Total  $85,62$

Le déficit de l'analyse provient de la présence de la  
 scheelite dont le CaO n'a pas été dosé.

9) Échantillon n° 14654. Zinnwald. Saxe. Allemagne :  
 Peu transparent. Minéral zoné.

Prisme avec face (010)  $A = 12^{\circ}10'$   
 $\gamma = 2,360$   $\beta = 2,259.$

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 69,06 \%$   
 $\text{FeO} = 10,92$   
 $\Delta = 7,065$        $\text{MnO} = 11,70$   
 $\text{SiO}_2 = 0,10$   
 Total  $\underline{91,78}$

10) Échantillon n° 14663. Montbelleux. I. et V. France :

Prisme avec face (010)  $A = 11^\circ 5'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 12^\circ 4'$   
 $\gamma = 2,363$        $\beta = 2,257$        $\alpha = 2,205$   
 $B = 158.$

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 76,21 \%$   
 $\text{FeO} = 12,87$   
 $\text{MnO} = 10,52$   
 $\text{SiO}_2 = 0,15$   
 Total  $\underline{99,75}$

11) Échantillon n° 482. Balboraz :

Avec quartz.

Prisme avec face (010)  $A = 16^\circ 52'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 12^\circ 3'$   
 $\gamma = 2,372$        $\beta = 2,270$        $\alpha = 2,206$   
 $B = 166.$

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 71,90 \%$   
 $\text{FeO} = 16,6$   
 $\text{MnO} = 10,8$   
 Total  $\underline{99,3}$

12) Échantillon n° 9. Maniema Congo :

Prisme avec face (010)  $A = 15^\circ 57'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 15^\circ 10'$

$\gamma = 2,380$        $\beta = 2,277$        $\alpha = 2,212$   
 $B = 168.$

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 75,00 \%$   
 $\text{FeO} = 17,55$   
 $\Delta = 7,290$        $\text{MnO} = 7,20$   
 Total  $\underline{99,75}$

13) Échantillon n° 162. Schlackenwald. Allemagne :

Prisme avec face (010)  $A = 14^\circ 52'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 16^\circ 32'$   
 $\gamma = 2,381$        $\beta = 2,276$        $\alpha = 2,227$   
 $B = 154.$

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 73,0 \%$   
 $\text{FeO} = 15,1$   
 $\text{MnO} = 9,6$   
 Total  $\underline{97,7}$

14) Échantillon n° 958. Puy-les-Vignes. Haute-Vienne.  
 France. Accompagné de mispickel :

Minéral très transparent.

Prisme avec face (010)  $A = 13^\circ 27'$   
 $\gamma = 2,394$        $\beta = 2,288.$

Composition chimique :

D'après Dölter : Hanlbuch des Mineralchemie

$\text{WO}_3 = 76,20 \%$   
 $\text{FeO} = 19,19$   
 $\text{MnO} = 4,48$   
 $\text{MgO} = 0,80$   
 Total  $\underline{100,67}$

D'après une analyse faite au laboratoire :

WO <sub>3</sub>	=	73,20	%
FeO	=	20,50	
MnO	=	4,20	
Total		97,90	

Ces deux analyses sont assez concordantes, et pour la classification ci-après, nous adoptons la première.

15) Échantillon n° 489. Chanteloube. Haute-Vienne. France :

Prisme avec face	(010)	A = 17°34'
— —	⊥ (010)	A = 15°42'
γ = 2,395	β = 2,290	α = 2,224
B = 171.		

Composition chimique :	WO <sub>3</sub>	=	75,82	%
	FeO	=	19,33	
	MnO	=	4,84	
	Total		99,99	

16) Échantillon n° 7. Puy-les-Vignes :

Prisme avec face	(010)	A = 12°30'
— —	⊥ (010)	A = 16°49'
γ = 2,396	β = 2,287	α = 2,223
B = 173.		

17) Échantillon n° 479. Suède :

Prisme avec face	(010)	A = 12°34'
— —	⊥ (010)	A = 13°36'
γ = 2,398	β = 2,293	α = 2,226
B = 172.	Angle de Z avec la verticale + 21°.	

Composition chimique :	WO <sub>3</sub>	=	74,97	%
	FeO	=	19,76	
Δ = 7,145	MnO	=	5,27	
	Total		100,00	

18) Échantillon n° 1, provenance inconnue :

Prisme avec face	(010)	A = 7°49'	A' = 16°3'
— —	⊥ (010)	A = 9°9'	
γ = 2,400	β = 2,292	α = 2,240	
B = 160.	Angle de Z avec la verticale + 21°.		

Composition chimique :	WO <sub>3</sub>	=	74,40	%
Δ = 7,265	FeO	=	19,50	
	MnO	=	4,90	
	Total		98,80	

19) Échantillon n° 468. Eric Mammoth. Nevada, U. S. A. :

Prisme avec face contenant α et γ.	A = 13°41'
γ = 2,402	α = 2,235.

Composition chimique :	WO <sub>3</sub>	=	75,14	%
	FeO	=	18,51	
	MnO	=	6,25	
	SiO <sub>2</sub>	=	2,46	
	Total		100,00	

20) Échantillon n° 14661. Trumbull. Connecticut. U. S. A : Pseudomorphe de scheelite CaWO<sub>4</sub>.

Très peu transparent.

Prisme avec face	(010)	A = 13°50'
γ = 2,405 ± 0,003	β = 2,290 ± 0,003.	

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 67,31 \%$   
 $\text{FeO} = 24,25$   
 $\text{MnO} = 0,52$   
 $\text{SiO}_2 = 3,02$   
 Total  $\underline{95,10}$

21) Échantillon n° 22. Altenberg. Allemagne :  
 Très peu transparent.

Prisme avec face (010)  $A = 10^\circ 52'$   
 $\gamma = 2,408$   $\beta = 2,304$ .

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 65,43 \%$   
 $\text{FeO} = 18,99$   
 $\text{MnO} = 7,04$   
 $\text{SiO}_2 = 8,54$   
 Total  $\underline{100,00}$

22) Échantillon n° 11. Rivière Satusky. Ruanda. Congo :

Prisme avec face (010)  $A = 10^\circ 16'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 10^\circ 29'$ .

Minéral très transparent :

$\gamma = 2,410$   $\beta = 2,301$   $\alpha = 2,260$   
 $B = 150$ .

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 73,30 \%$   
 $\text{FeO} = 22,20$   
 $\text{MnO} = 0,3$   
 Total  $\underline{95,80}$

23) Échantillon n° 5. Suède :

Prisme avec face (010)  $A = 18^\circ 28'$   
 — —  $\perp$  (010)  $A = 15^\circ 50'$   
 $\gamma = 2,421$   $\beta = 2,309$   $\alpha = 2,252$   
 $B = 169$ .

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 74,30 \%$   
 $\text{FeO} = 21,70$   
 $\Delta = 7,280$   $\text{MnO} = 3,50$   
 Total  $\underline{99,50}$

24) Échantillon n° 14668. Abyssinie :  
 Opaque.

Composition chimique :  $\text{WO}_3 = 3,1 \%$   
 $\text{FeO} = 78,7$   
 $\text{MnO} = 11,9$   
 Total  $\underline{93,7}$

*Examen des analyses chimiques.*

Si l'on examine les analyses chimiques énumérées ci-dessus, et les nombreuses analyses publiées par Dölter dans le « Handbuch der Mineralchemie » et par F. L. Hess et W. T. Schaller dans l'étude « Colorado Ferberite and the Wolframite series » on constate que la majorité des compositions indiquées, révèlent un excès parfois considérable de  $(\text{FeO} + \text{MnO})$  par rapport à la teneur en  $\text{WO}_3$ .

D'après F. L. Hess et comme nous avons pu constater nous-même, l'excès de  $\text{FeO}$  peut être apparent ou réel ; lors de l'analyse quantitative, il y a souvent des légères pertes de  $\text{WO}_3$  par suite, d'une part de la tendance de celui-ci à former un oxyde plus bas et d'autre part de sa solubilité.

Généralement, l'alumine qui proviendrait éventuellement de la présence de minéraux étrangers dans la gangue tels que feldspaths et micas, n'est pas dosée, et si le minéral est fondu et le  $\text{FeO}$  déterminé par gravimétrie, l'alumine s'ajoutera au fer. D'où excès apparent de celui-ci.

Un excès de MnO peut apparaître si le dosage est fait par la méthode gravimétrique.

L'excès de (FeO + MnO) est réel quand le minéral contient des oxydes : limonite, hématite ou magnétite. Ces minéraux peuvent provenir de la décomposition de sulfures de fer ou même de wolfram.

L'oxyde de manganèse se rencontre moins souvent et en quantités très faibles ; aussi, j'ai adopté la méthode de Hess et Schaller pour le calcul théorique des résultats d'analyses. Ce calcul consiste à combiner tout le MnO disponible à WO<sub>3</sub> pour former MnWO<sub>4</sub>. Le reste de WO<sub>3</sub> est saturé par FeO en FeWO<sub>4</sub>, ce qui peut conduire à un excès de FeO considéré comme impureté. Parfois, un excès de WO<sub>3</sub> est constaté quand le wolfram est accompagné de scheelite CaWO<sub>4</sub>.

Si le calcium est dosé, on formera du CaWO<sub>4</sub> en même temps que le MnWO<sub>4</sub>.

La somme des teneurs en FeWO<sub>4</sub> et MnWO<sub>4</sub> est ramenée à 100 pour établir un wolfram théorique.

*Méthode de calcul.*

Soient C la teneur en % de CaO

M	—	—	MnO
F	—	—	FeO
W	—	—	WO <sub>3</sub> .

Les rapports moléculaires sont .  $\frac{WO_3}{CaO} = 4,14$

— — —  $\frac{WO_3}{MnO} = 3,27$

— — —  $\frac{WO_3}{FeO} = 3,22.$

$C \times 4,14 = a = WO_3$  en % pris par CaO

$C \times 4,14 + C = c = CaWO_4$  en %

$M \times 3,27 = b = WO_3$  en % pris par MnO

$M \times 3,27 + M = m = MnWO_4$  en %

$W - (a + b) = d = WO_3$  en % restant pour FeO

$\frac{d}{3,22} = f = FeO$  en % requis par WO<sub>3</sub>

$d + \frac{d}{3,22} = f = FeWO_4$  en %.

En ramenant à 100 la somme  $m + f$  on trouvera les teneurs théoriques en FeWO<sub>4</sub> et MnWO<sub>4</sub> que l'on pourra transformer alors en FeO, MnO, WO<sub>3</sub>.

Les teneurs calculées par cette méthode, exposées dans le tableau ci-dessous, sont portées au diagramme (fig. 49), dont les abscisses sont les pourcentages de FeWO<sub>4</sub>, MnWO<sub>4</sub>, et dont les ordonnées sont les indices de réfraction.

Le tableau et le diagramme des indices, en fonction de la composition, montrent que les trois indices croissent avec la teneur en FeWO<sub>4</sub> du minéral.

Les trois courbes moyennes d'indices accusent des points d'inflexion très nets pour les teneurs approximatives de 70 % et 35 % de MnWO<sub>4</sub>.

Les indices croissent faiblement de 100 à 85 % et de 35 à 100 % de MnWO<sub>4</sub>. La variation est rapide entre 70 et 35 %.

D'autre part, si l'on considère ces diverses analyses et les listes publiées par Hess et Dölter, il semble bien qu'il n'y a pas de composés définis avec rapports simples entre FeWO<sub>4</sub> et MnWO<sub>4</sub>, car on trouve tous les rapports possibles de la hubnérite pure à la ferbérîte pure.

Cependant, on peut remarquer que certaines proportions paraissent plus privilégiées que d'autres.



Celle-ci, en particulier, montre des indices remarquablement groupés. D'une façon un peu moins nette, les valeurs des indices sont groupées pour les teneurs moyennes de 62 % et 46 % de  $MnWO_4$ . Entre ces deux valeurs, la variation des indices est la plus forte.

En définitive, on peut, avec une approximation suffisante, attribuer les indices suivants à quelques minéraux types :

Hübnerite	100 %	$MnWO_4$	$\alpha = 2,150$	$\beta = 2,195$	$\gamma = 2,283$
Wolfram	60 %	—	2,178	2,238	2,336
	50 %	—	2,200	2,263	2,360
	30 %	—	2,224	2,287	2,392
	20 %	—	2,229	2,291	2,400
Ferbérite	0 %	—	2,255	2,305	2,414

Les variations dans les indices mesurés sont attribuables à plusieurs causes. L'imprécision des compositions chimiques est la première, car même si le dosage de  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $WO_3$  est exact, il n'en reste pas moins que la composition théorique que l'on en déduit, n'est que probable.

Il faudrait, pour lever le doute, doser le  $FeO$  et le  $MnO$  libres.

Le  $FeO$  en excès ou éventuellement le  $MnO$  ne sont peut-être pas toujours à l'état de minéraux indépendants. L'hypothèse de solution solide de  $FeO$ , voire  $MnO$  dans le wolfram, a déjà été émise. Dans ce cas, il pourrait y avoir de fortes variations des indices de réfraction.

Le  $CaO$  devrait toujours être dosé, car il se trouve sous forme de scheelite, prenant une partie de  $WO_3$ .

Enfin, le tantale et le columbium se rencontrent assez fréquemment et leur présence peut également avoir une influence sur les indices.

### Gœthite.

Formule :  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ . Orthorhombique.

Prismes généralement aplatis suivant  $g^1$  (010).

Clivage (010) parfait.

Transparente à la lumière visible et à l'infra-rouge.

La dispersion des axes optique est extrême : le plan des axes optiques est  $h^1$  (100) pour des longueurs d'ondes supérieures au rouge et  $p$  (001) pour le jaune, le vert et le bleu. Le minéral est uniaxe au voisinage de  $\lambda = 6.000 \text{ \AA}$ .

Son signe est négatif ; le pléochroïsme est variable.

La lépidocrocite, de même formule que la gœthite, ne montre pas de forte dispersion avec changement du plan des axes optiques.

Les indices sont différents des indices de la gœthite, et en particulier,  $\alpha$  serait plus faible.

Lépidocrocite d'Easton, Pensylvanie, U.S.A. :

$$\lambda = 6.707 \text{ \AA} \quad \alpha = 1,93 \quad \beta = 2,20 \quad \gamma = 2,51$$

$$\text{Lake Superior} \quad \alpha = 1,94 \quad \beta = \quad \gamma = 2,51.$$

Beaucoup de minéraux considérés comme limonite,  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ , sont de la gœthite.

Entre autres, certaines limonites mamelonnées à cassure conchoïdale et qui ne sont apparemment pas cristallines, sont en réalité de la gœthite plus ou moins pure, fibro-radiale ou de la lépidocrocite.

Larsen donne les indices suivants :

Gœthite impure,

$$Fe_2O_3 \cdot H_2O + nH_2O, \quad \alpha = 2,15 \quad \beta = 2,22 \quad \gamma = 2,23$$

$$\text{—} \quad \alpha = 2,17 \quad \beta = 2,29 \quad \gamma = 2,31$$

Gœthite pure,

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda = 6.707 \text{ \AA}$   $\alpha = 2,21$   $\beta = 2,35$   $\gamma = 2,35$   
 —  $\lambda = 5.890 \text{ \AA}$   $\alpha = 2,26$   $\beta = 2,39$   $\gamma = 2,40$ .

Posnjak et Merwin ont publié une série de valeurs d'indices pour des compositions chimiques déterminées :

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
—	2,39	2,40	89,65	10,19
2,24	—	2,37	88,24	10,54
2,27	2,33	2,37	86,39	9,92
2,23	2,32	2,35	87,19	10,95
2,18	—	2,26	82,12	11,78
2,16	—	2,28	83,47	12,20
2,16	—	2,28	80,67	12,00
2,17	—	2,23	82,44	12,47
2,09	—	2,17	80,13	13,85

On voit que les indices décroissent avec la diminution du pourcentage de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et l'augmentation de la teneur en eau.

J'ai mesuré les indices d'un échantillon de gœthite (n° 36. 7657) provenant de Restormel Mines, Lanlivery, Cornouailles, Angleterre.

Composition chimique :

$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,16 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	89,55
$\text{SiO}_2$	0,28
$\text{H}_2\text{O}$	10,07
Total	100,06

Lors du dosage de l'eau, il fut constaté que la teneur en eau restait fixe jusque  $175^\circ$ .

8,85 % étaient éliminés entre  $175^\circ$  et  $250^\circ$ .

Deux prismes, l'un avec une face  $h^1$  (100) et un angle  $A = 7^\circ 29'$ , l'autre avec une face  $g^1$  et  $A = 9^\circ 52'$  donnent les indices suivants : (fig. 20)

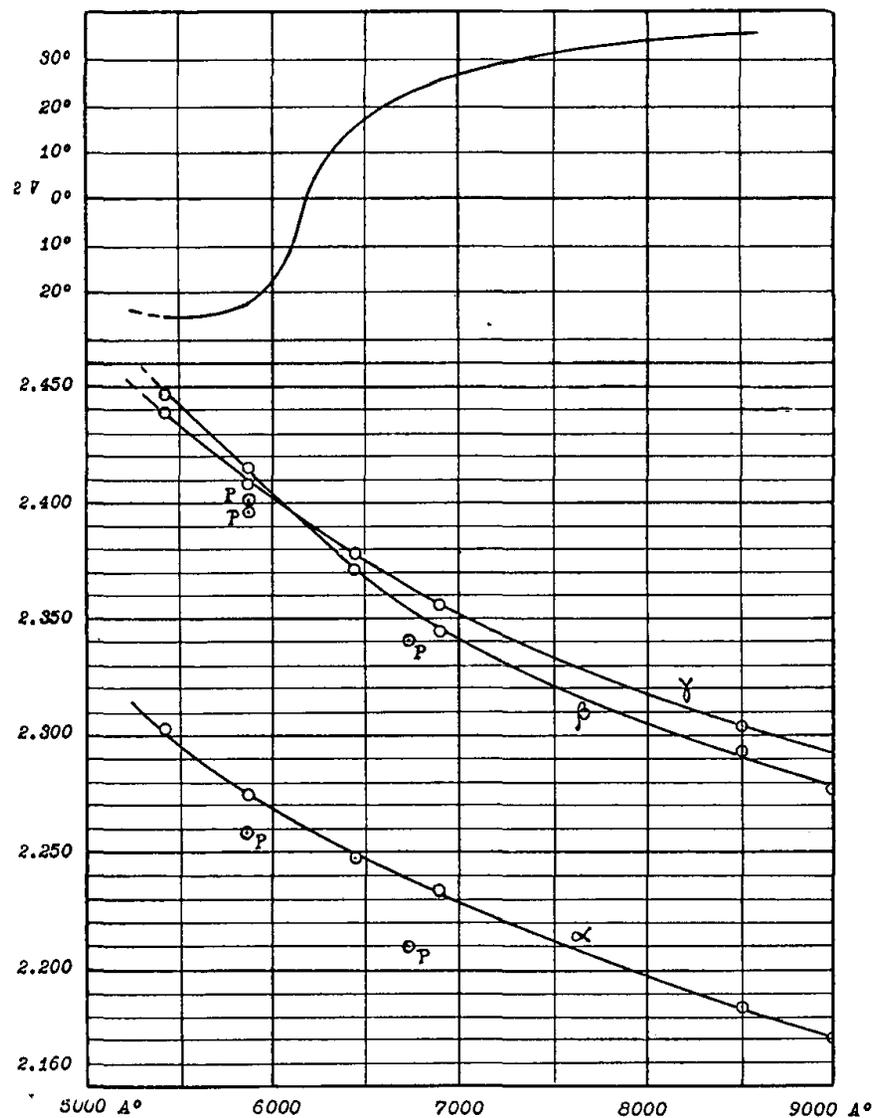


FIG. 20. — Dispersion de la Gœthite.

$\lambda = 9.000 \text{ \AA}$	$\alpha = 2,170$	$\beta = \text{---}$	$\gamma = 2,277$
8.500 $\text{\AA}$	2,185	2,292	2,304
7.000 $\text{\AA}$	2,234	2,338	2,344
6.450 $\text{\AA}$	2,247	2,371	2,374
5.890 $\text{\AA}$	2,275	2,409	2,415
5.420 $\text{\AA}$	2,303	2,439	2,447

Angles des axes optiques :

$\lambda = 8.500 \text{ \AA}$	2V calculé = +36°	2V mesuré = ---
7.000 $\text{\AA}$	— +26°	— =---
$\lambda = 6.450 \text{ \AA}$	2V calculé = +17°	2V mesuré = +16°
5.890 $\text{\AA}$	— -23°	— -29°
5.420 $\text{\AA}$	— -25°	— -40°
4.700 $\text{\AA}$	—	— -25°

Si l'on trace la courbe de 2V, on constate que la gœthite est uniaxe pour  $\lambda = 6.420 \text{ \AA}$  environ (fig. 20).

Un autre échantillon de gœthite de Cornouailles n° 7687 donne, suivant l'allongement des fibres :

$\lambda = 8.500 \text{ \AA}$	$n = 2,302$
7.000 $\text{\AA}$	2,337
6.450 $\text{\AA}$	2,369
5.890 $\text{\AA}$	2,399
5.420 $\text{\AA}$	2,430

L'indice n paraît bien correspondre à  $\beta$  pour  $\lambda < 6.000 \text{ \AA}$  et  $\gamma$  pour  $\lambda > 6.000 \text{ \AA}$ .

Le prisme de mesure avait une face parallèle à la direction des fibres et un angle  $A = 17^{\circ}16'$

**Remarque.**

En 1942, MM. Nuffield et Peacock publièrent une note relative à la dispersion de la gœthite <sup>(1)</sup> tendant à établir que l'angle des axes optiques est nul pour les longueurs d'onde de 4.760 et 6.130  $\text{\AA}$ . Ils établirent les courbes de dispersion de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et V, pour les longueurs d'onde comprises entre 4.000 et 7.000  $\text{\AA}$ .

En 1944, W. M. D. Bryant, spécialisé dans l'étude de la dispersion, montra que les observations sont impossibles pour des longueurs d'onde inférieures à 5.250  $\text{\AA}$ , par suite de l'absorption de la gœthite, mais confirma les résultats obtenus pour les longueurs d'onde supérieures à cette valeur. Peacock <sup>(2)</sup> reconnut que l'erreur était due à la qualité imparfaite des filtres utilisés. Bryant a prouvé que  $2V = 0$  pour  $6.130 \pm 10 \text{ \AA}$ .

Les observations que j'ai faites en 1943 sans avoir connaissance des travaux américains et qui aboutirent au tracé des courbes de la figure 20, donnent une confirmation précise aux recherches de MM. Bryant et Peacock, pour les longueurs d'onde supérieures à 5.250  $\text{\AA}$ . Les indices, obtenus par Nuffield et Peacock, sont portés sur le même diagramme et indiqués par la lettre P.

**Limonite fibreuse.**

Un échantillon de ce minéral (n° 211) provenant de la mine Louise à Horchhausen, Allemagne, se présente sous forme d'un agrégat de fibres brunes très fines.

1) E. W. NUFFIELD and M. A. PEACOCK, *Recrossing axial plane dispersion in Gæthite*. University of Toronto Studies, Géological Series, No. 47, pp. 53-61, 1942.

2) M. A. PEACOCK, *Recrossing axial plane dispersion in Gæthite. An error*, University of Toronto Studies, Geological Series, No. 49, pp. 73-75, 1945.

Sa composition chimique est :

Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,35	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,63	
SiO <sub>2</sub>	2,27	
H <sub>2</sub> O	12,33	
Total	99,58	

Entre 0 et 100° il y a élimination de 0,05 % de H<sub>2</sub>O

100 et 125°	—	—	0,05	—
125 — 150°	—	—	0,35	—
150 — 175°	—	—	0,35	—
175 — 250°	—	—	8,55	—

Une partie de l'eau s'élimine déjà en dessous de 175° contrairement à ce qui se produit pour la gœthite pure.

Un prisme d'angle A = 11°22' avec une face parallèle aux fibres et l'arête perpendiculaire à la direction de celles-ci donne les indices suivants :

λ = 9.000 Å	α = 2,105	γ = 2,182
8.500 Å	2,114	2,192
7.000 Å	2,148	—
6.450 Å	2,158	2,269
5.890 Å	2,187	γ ou β = 2,295

Les indices sont nettement inférieurs à ceux de la gœthite pure.

Un autre échantillon (n° 1726-259) de la même origine, avec un prisme d'angle A = 12°39', donne :

λ = 9.000 Å	α = 2,096	γ = 2,178
8.500 Å	2,103	2,189
7.000 Å	2,144	2,240
6.450 Å	2,155	2,253
5.890 Å	2,183	γ ou β = 2,289

### Oligiste.

Formule : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rhomboédrique.

L'oligiste est à peu près opaque à la lumière ordinaire. Sous une épaisseur très faible, elle montre par transparence une teinte rougeâtre foncé.

A l'état pur, cristallisé, l'oligiste est uniaxe négative. Elle est légèrement biaxe quand elle est quelque peu hydratée.

Échantillon n° 7. Ile d'Elbe.

Prisme avec face d'entrée presque perpendiculaire à l'axe optique, A = 6°30'.

Par la rotation du nicol, on obtient les deux indices :

$$n_1 = 2,779, \quad n_2 = 2,789 \text{ avec } \lambda = 8.500 \text{ Å.}$$

La moyenne est ω = 2,784.

D'après Larsen :

λ lithium	ε = 2,78	ω = 3,01
λ sodium	ε = 2,94	ω = 3,22.

Selon Dölter, pour λ = 7.621 Å ω = 2,904 ε = 2,690

7.185 Å	2,949	2,725
6.870 Å	2,988	2,759
6.562 Å	3,042	2,797

La dispersion est forte (fig. 21).

Échantillon n° 5. Oligiste fibreuse de Saxe :

Prisme avec face parallèle à la direction des fibres,

$$A = 8^{\circ}9'30''.$$

$$\lambda = 8.500 \text{ Å,}$$

Normalement aux fibres ε = 2,690,  
parallèlement — ω = 2,769.

L'absorption suivant  $\omega$  est dix fois plus forte que suivant  $\epsilon$ .

Ce minéral est légèrement hydraté et perd 0,3 % de  $H_2O$  à 250°. Sa poussière est rouge.

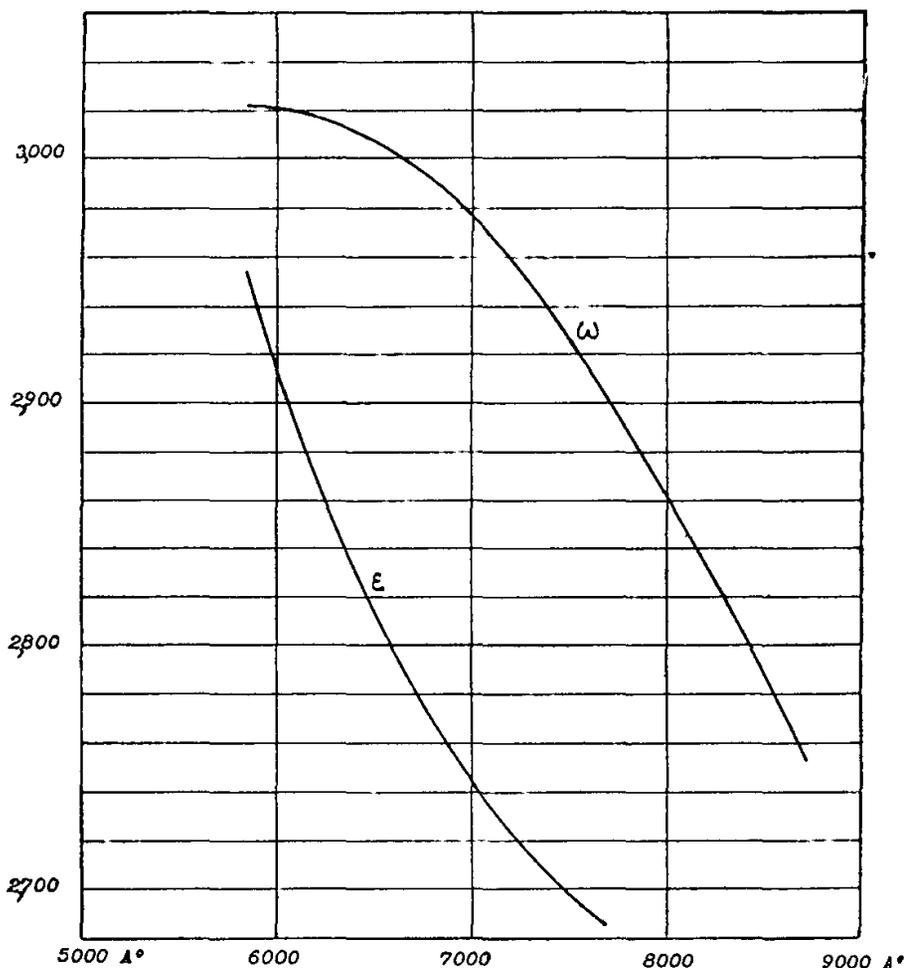


FIG. 21. — Dispersion de l'Oligiste pure.

Échantillon n° 35. Llanes. Espagne.

Oligiste rouge fibreuse. Très peu transparente. Prisme avec face d'entrée parallèle aux fibres,  $A = 5^{\circ}50'$ .

Parallèlement aux fibres  $\omega = 2,657$   $\lambda = 8.500 \text{ \AA}$ .

Le minéral est hydraté et perd 0,35 % de  $H_2O$  à 250°. Poussière rouge.

D'après Larsen, certaines oligistes hydratées donnent les indices :

$\lambda$  lithium  $\alpha = 2,45$   $\beta = 2,55$   $\gamma = 2,55$   
 $2V$  étant voisin de  $0^{\circ}$ .

### Thoréaulite.

Formule :  $Ta_2 O_5, SnO_2$ . Clinorhombique.

Les mesures, précédemment faites par J. Melon, donnaient un indice moyen  $\beta = 2,38$ . Ces mesures étaient faites dans un mélange fondu, soufre-sélénium.

Les mesures photoélectriques exécutées sur un prisme d'angle  $A = 8^{\circ}50'$  donnent les valeurs suivantes <sup>(1)</sup> :

$\lambda = 5.090 \text{ \AA}$	$\beta = 2,459$	$n = 2,516$
5.850	2,417	2,497
6.400	2,408	2,489
8.500	2,358	2,427
9.000	2,352	2,422

L'indice  $n$  est un indice quelconque pris entre  $\beta$  et  $\gamma$  par suite de l'orientation du prisme.

On remarque la forte dispersion de ce minéral.

### Indices de réfraction de la blende.

La blende servant d'étalon de pouvoir réflecteur, j'ai mesuré ses indices depuis  $5.000 \text{ \AA}$  jusque  $10.000 \text{ \AA}$ .

Ces valeurs sont portées au diagramme (fig. 22).

<sup>(1)</sup> R. BAILLY. Propriétés optiques de la Thoréaulite, Soc. Géol. Belg., t. LXV, n° 6, 1942.

*Biréfringence de la calcite.*

Un cristal de calcite, dont les indices pour 8.521 Å sont

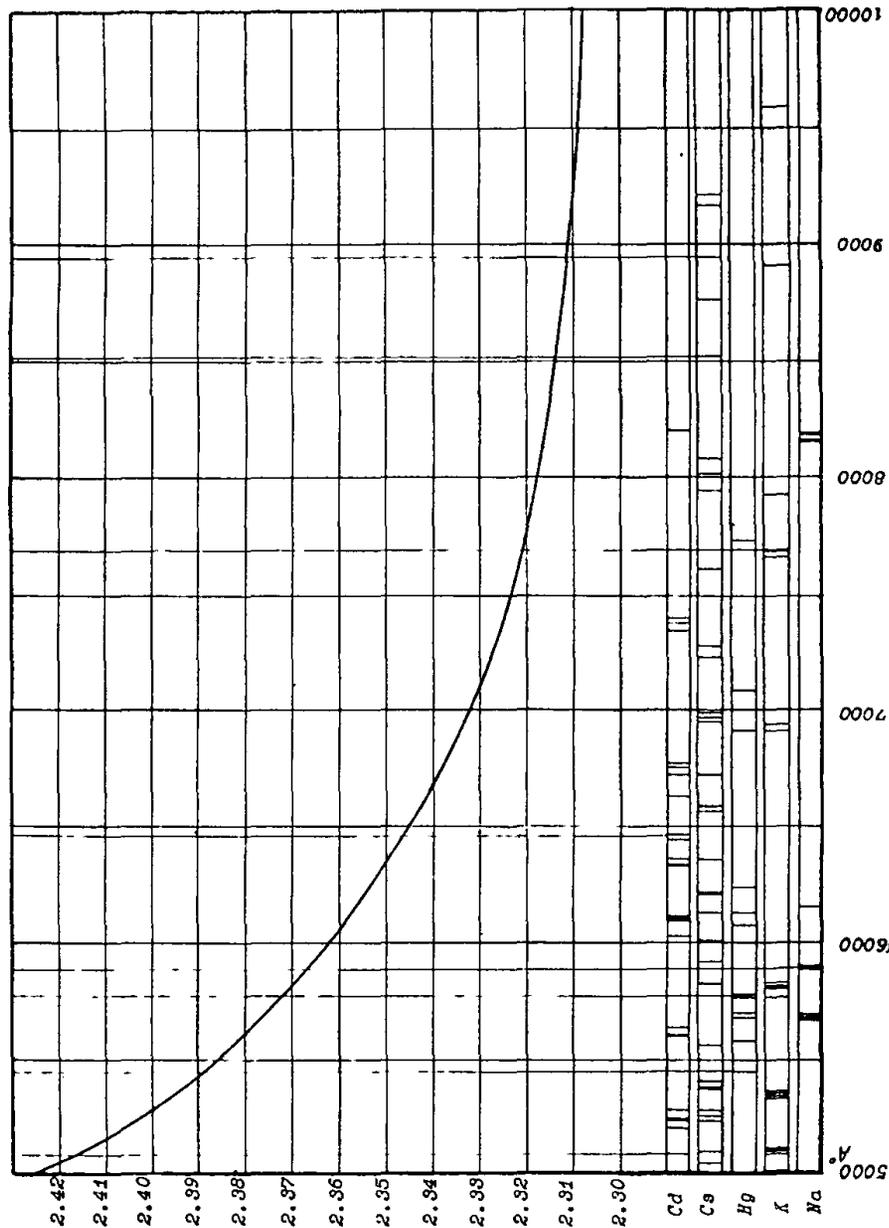


Fig. 22. — Dispersion de la Biende.

$\omega = 1,6483$  et  $\varepsilon = 1,4824$  peut servir d'étalon pour la mesure de la longueur d'onde d'une raie, en utilisant la courbe de biréfringence (1).

CONCLUSIONS

Cette nouvelle méthode d'étude des minéraux s'avère très féconde. Bien que n'utilisant que les radiations de l'infra-rouge inférieures à 10.000 Å, j'ai pu effectuer de nombreuses mesures sur un certain nombre de minéraux dont la plupart étaient considérés comme opaques et n'étaient étudiés que par réflexion, tels que la molybdénite, la bournonite, la tétraédrite, la stéphanite, l'énergite, etc.

Des essais préliminaires m'ont montré que beaucoup d'autres minéraux pouvaient être étudiés de la même façon.

Il semble bien que la plupart des minéraux dont l'un des constituants est l'arsenic, l'antimoine, peut-être le bismuth, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène, probablement le niobium et le tantale, sont plus ou moins transparents à l'infra-rouge.

Au point de vue pratique, la méthode rend les services de toute méthode de détermination d'un minéral par l'étude de ses propriétés optiques.

En particulier, pour certaines espèces minérales, formant des mélanges isomorphes, comme le wolfram, la détermination des indices conduit immédiatement à la composition chimique approximative.

D'autre part, la méthode doit être étendue de façon pra-

1) Bull. Acad. Roy. de Belg. Cl. Sc. n° 12, 1938. R. BAILLY. *Emploi de l'infra-rouge dans l'étude des Minéraux.*

tique à des longueurs d'onde plus grandes. Avec les cellules photoconductives, telles que la cellule au sulfure de thallium, on peut atteindre 12.000 Å.

Jusqu'à présent, la technique de réception des longueurs d'onde plus grandes paraît assez délicate, car il faut faire usage d'appareils spéciaux, bolomètre, radiomètre ou pile thermoélectrique dont l'emploi nécessite beaucoup de précautions.

La production du rayonnement infra-rouge polarisé devient également plus compliquée. Cependant, ces difficultés ne sont pas insurmontables, les nombreuses études de spectres d'absorption, de réflexion et d'émission le prouvent. Il n'y a là qu'une question de choix et d'adaptation des moyens que nous avons à notre disposition.

Par contre, dans le domaine des radiations visibles, les dispositifs photoélectriques conjugués aux observations visuelles peuvent être employés avec succès pour augmenter la précision d'appareils, tels que la platine universelle de Fedorov dont l'imprécision provient en grande partie de la difficulté d'estimation de maxima ou minima d'intensité lumineuse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. le Professeur Buttgenbach, qui m'a toujours aidé et encouragé à poursuivre ces recherches.

Je remercie également M. J. Melon, Chef de travaux du laboratoire, de ses conseils judicieux et M<sup>me</sup> Goffart-Debroux, qui a exécuté avec soin un grand nombre d'analyses chimiques.

15 novembre 1946.

## RÉSUMÉ

Jusqu'à présent, les propriétés optiques des minéraux, dans le spectre infra-rouge, ont été peu étudiées. On a surtout recherché les caractéristiques d'absorption et de réflexion, en utilisant une source d'infra-rouge et une pile thermoélectrique ou un bolomètre.

L'auteur de ce travail a entrepris l'étude systématique des minéraux et en particulier des minéraux opaques, à l'infra-rouge entre 8.000 et 10.000 Å.

Certains minéraux, opaques à la lumière visible, sont transparents à l'infra-rouge et peuvent être étudiés en lames minces.

En remplaçant l'oculaire du microscope polarisant ou du réfractomètre par un dispositif comprenant une cellule photoélectrique sensible à l'infra-rouge, analogue à l'oculaire photoélectrique d'Orcel, et en mesurant au galvanomètre les variations de courant produites par les variations d'intensité lumineuse, on peut établir les différentes constantes optiques du minéral, indices de réfraction, biréfringence, orientation optique, absorption, etc.

Les courants à mesurer étant en général très faibles, il est nécessaire d'intercaler un amplificateur entre la cellule et le galvanomètre. Pour obtenir une très grande sensibilité avec un appareil robuste et facile à manipuler, le faisceau lumineux est préalablement modulé à une fréquence fixe par un disque denté tournant à vitesse constante. La cellule donne un courant pulsatoire plus facile à amplifier qu'un courant continu. Le courant sortant de l'amplificateur est redressé avant d'être transmis au galvanomètre.

La source lumineuse est soit une lampe à vapeur de cæ-

sium ou de mercure, soit une lampe à filament, munies de filtres.

Les indices des minéraux étudiés, généralement très élevés, ont été mesurés au réfractomètre à prisme, en taillant des prismes convenablement orientés. Le système photoélectrique donne une précision au moins égale à celle de l'observation visuelle.

Les minéraux étudiés sont : la molybdénite, la stibine, la tétraédrite, la tennantite, la bournonite, l'énergite, la stéphanite, la hauérite, l'oligiste, la goéthite et ses variétés de limonite, la ferbérite, la hubnérite, les différentes variétés de wolfram, la thoréaulite, la blende, la calcite.

### BIBLIOGRAPHIE

1. BAILLY R. — *Emploi de l'infra-rouge dans l'étude des minéraux*. Bull. Acad. Roy. de Belg. Cl. Sc., n° 12, 1938.
2. BERTHELOT (C.) et ORCEL (J.). — *Les minerais*. Paris, Ballières, 1930.
3. BOUASSE. — *Propagation de la lumière. Théorie de la réflexion vitreuse et métallique*. Paris, Delagrave, 1925.
4. BOUTRY (G. A.). — *Les phénomènes photoélectriques et leurs applications*. I. *Phénomènes photoémissifs*. II. *Cellules photoémissives*. III. *Photoconductivité*. IV. *Photométrie photoélectrique*. V. *Photométrie photoélectrique : Mesure des courants*. VI. *Photométrie photoélectrique : Mesure des flux*. Actualités Scientifiques et Industrielles. Hermann, Paris, 1936.
5. BRUHAT. — *Cours d'optique*.
6. CASE (F. W.). — *Thalofide Cell. A new photoelectric substance*. Phys. Rev., t. XV, p. 289, 1920.
7. CESARO (G.) et ABRAHAM (A.). — *La Goéthite*. Bull. Acad. Roy. de Belg. Cl. Sc., n° 2, p. 179, 1903.

8. COBLENTZ (W. W.). — *Effect of Crystal Structure Photoelectric sensitivity*. Phys. Rev., t. XIII p. 153, 1919.
9. COBLENTZ (W. W.) et Mc DONELL (L. S.). — *Photoelectric Sensitivity. V. S. Current Rectification in Molybdenite*. Phys. Rev., t. XIII, p. 154, 1919.
10. COBLENTZ (W. W.) et LONG (M. B.). — *Molybdenite*. Phys. Rev., t. XI, p. 497, 1918, t. XIII, 140, 1919.
11. DANA (J. D.). — *Descriptive Mineralogy*. John Wiley and Sons, Londres.
12. DERIBERE (M.). — *Les applications pratiques des rayons infrarouges*. Dunod, Paris, 1914.
13. DOELTER. — *Handbuch der Mineralchemie*. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopf, 1912, 1931.
14. DUPARC (L.) et PEARCE (F.). — *Traité de technique minéralogique et pétrographique*. Leipzig, Veit et Comp., 1907.
15. FREYMAN (R.). — *Recherches sur le proche infra-rouge*. Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, Masson, Paris, 1933.
16. HESS (F. L.) et SCHALLER (W. T.). — *Colorado Ferberite and the Wolframite Serie*.
17. HUTCHINSON (A.). — *Die Optischen Eigenschaften des Antimonit*. Zeitschr. f. Kryst., t. XLIII, 1907, p. 161.
18. KOENIGSBERGER (J.). — *Phys. Zt.*, t. 4, p. 495, 1903.
19. LACROIX (A.). — *Minéralogie de la France et de ses Colonies*. Baudry, Paris, 1893-95.
20. LARSEN (E. S.) and BERMAN (H.). — *The microscopic Determination of the nonopaque minerals*. V. S. Government Printing Office, Washington, 1914.
21. LEGRAY (M.). — *Tables déterminatives des Minerais Opagues en sections polies*. Revue Universelle des Mines, 7<sup>e</sup> série, t. XV, nos 2 et 3, 1927.
22. LEGRAYE (M.). — *L'examen des minerais en sections polies*. Revue Universelle des Mines, 7<sup>e</sup> série, t. V, n° 4, 1925.
23. Lecomte (J.) — *Le spectre infra-rouge*. Recueils des Conférences-rapports de documentation sur la physique, Blanchard, Paris, 1928.
24. MALMQUIST (D.). — *Mikrophotographische Aufnahmen von Achsenbildern opaker Mineralien im Ultra-Rot*. Zentralblatt für Mineralogie..., etc., 1935. Abt. A. 209.

25. MELON (J.). — *Analyse et propriétés optiques de la Thoréaulite*. Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sc., n° 4, 1935.
26. MELON (J.) et BAILLY (R.). — *Détermination de la biréfringence d'un uniaxe en lumière convergente*. Mém. Acad. Roy. Belg., Cl. Sc., t. XI, 1937.
27. NUFFIELD and PEACOCK. — *Recrossing axial plane dispersion in Goethite*. University of Toronto Studies, Geological series, No. 47, pp. 53-61, 1942.
28. ORCEL (J.). — *Les méthodes d'examen microscopique des minerais métalliques*. Bull. de Soc. Franç. de Minér., t. 48, 1925.
29. ORCEL (J.). — *La mesure du pouvoir réflecteur des minéraux opaques à l'aide de la cellule photoélectrique et ses applications*. Livre jubilaire du Cinquantenaire de la Soc. Franç. de Minér., 1930.
30. ORCEL (J.). — *L'éclat des minéraux et la mesure de leurs pouvoirs réflecteurs*. Archives du Museum, Vol. du Tricentenaire, 6<sup>e</sup> série, t. XII, 1935.
31. ORCEL (J.). — *Sur l'emploi de la pile photoélectrique pour la mesure du pouvoir réflecteur des minéraux opaques* (C. R. Acad. Sc., t. CLXXXV, 1927, p. 1033).
32. ORCEL (J.). — *Remarques sur la mesure du pouvoir réflecteur des minéraux opaques et des minéraux transparents très réfringents* (C. R. Acad. Sc., t. CLXXXVII, 1928, p. 1441).
33. ORCEL (J.) et FASTRE (P.). — *Courbes de dispersion de quelques étalons de pouvoir réflecteur utilisables dans l'étude microscopique des minerais métalliques* (C. R. Acad. Sc., t. CC, 1935, p. 1485).
34. PEACOCK (M. A.). — *Recrossing axial plane dispersion in Goethite. An error*. University of Toronto Studies, Geological series, No. 49, 73-75, 1943.
35. SCHNEIDERHOHN (H.). — *Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten besonders im auffallenden Licht*, Berlin, 1922.
36. WINCHELL. — *Elements of optical mineralogy*. John Wiley and Sons, New York, 1927.

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION. — GÉNÉRALITÉS.....	49
APPAREIL.	
a) Source lumineuse.....	55
b) Filtres.....	57
c) Dispositifs de modulation.....	59
d) Appareils de mesure.....	59
I. Microscope et oculaire photoélectriques.....	59
Remarques.....	63
II. Réfractomètre.....	64
Remarques.....	65
e) Tension d'alimentation des cellules photoélectriques..	65
Caractéristiques du redresseur.....	67
f) Amplificateur.....	67
Caractéristiques de l'amplificateur.....	71
g) Galvanomètre.....	73
Remarques.....	73
TECHNIQUE DES OPÉRATIONS.	
a) Microscope.....	74
1. Observations en lumière polarisée parallèle sans analyseur.....	74
2. Mesures entre nicols croisés.....	78
3. Mesures à la platine universelle de Fedorov.....	78
4. Lumière réfléchie.....	80
5. Photographie.....	80
6. Méthode phosphorographique.....	81
b) Réfractomètre à prisme.....	82
Taille des prismes.....	85
c) Angle de Brewster.....	88
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.	
Stibine : Indices — Biréfringence.....	89

Stibine : Pouvoir réflecteur .....	90
Absorption.....	91
Photoconductivité.....	92
Bournonite .....	95
Stéphanite .....	97
Énergite.....	98
Tétraédrite : Mesures .....	99
Molybdénite : Indices .....	108
Signe optique .....	109
Biréfringence .....	110
Pouvoir réflecteur .....	111
Absorption .....	111
Dispersion .....	114
Photoélectricité .....	116
Hauérite .....	117
Wolfram : Propriétés générales .....	118
Examen des analyses chimiques .....	129
Méthode de calcul .....	130
Tableau .....	133
Gœthite .....	135
Limonite fibreuse .....	139
Oligiste .....	141
Thoréaulite .....	143
Indices de réfraction de la blende .....	143
Biréfringence de la Calcite .....	144
CONCLUSIONS.....	145
RÉSUMÉ .....	147
BIBLIOGRAPHIE .....	148

## LE GISEMENT PLOMBO-ZINCIFÈRE DE PEYREBRUNE, TARN

PAR E. RAGUIN ET H. VINCENNE.

Le gisement de Peyrebrune est situé à 5 km. E.-SE. de Réalmont. Il se compose d'un système de filons encaissés dans les schistes métamorphiques du plateau de terrains anciens de l'*Albigeois cristallin*, qui réunit la partie méridionale du Massif central avec le massif de la Montagne Noire. Le centre du gisement se trouve sur la petite vallée du Dadou qui entaille profondément le plateau. Indépendamment de son intérêt industriel (production annuelle de 800 tonnes de minerai de plomb marchand dans la période récente, et travaux poussés jusqu'à près de 400 m. de profondeur), il présente une minéralisation remarquable, tant par sa composition minéralogique que par la structure et le faciès de ses cristallisations (1).

### SITUATION GÉOLOGIQUE ET DISPOSITION DES FILONS (fig. 1).

Les roches des environs de Peyrebrune sont des phylades sériciteux contenant de nombreuses intrusions concordantes de dolérites de grain fin complètement ouralitisées.

(1) Ayant visité plusieurs fois Peyrebrune, avec ou sans les jeunes ingénieurs géologues du stage précolonial de l'École des Mines, nous exprimons notre gratitude à la Société des Mines et Usines de Peyrebrune qui nous a toujours réservé le meilleur accueil. Notre étude du gisement a été faite en collaboration avec les ingénieurs géologues ci-dessus. La carte de la figure I a été coordonnée par M. Fauvelet. Les microphotographies utilisées pour les autres figures ont été faites par M. Silve.