

## EXPRESSION QUANTITATIVE DE LA COULEUR DANS LA SÉRIE TENNANTITE-TÉTRAÉDRITE: INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS

S. CHIKHAOUI ET C. LÉVY

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S.,  
Université Pierre-et-Marie-Curie, 75230 Paris Cedex 05, France

### SOMMAIRE

Le calcul des paramètres chromatiques (C.I.E.) de 30 échantillons analysés de la série tennantite-tétraédrite a montré que ces minéraux sont presque incolores (en moyenne cinq fois moins colorés que la galène). Leur couleur, exprimée par la longueur d'onde dominante (de 475 à 495 nm), va du bleu au bleu-vert, la teinte bleue étant due au Cu associé aux métaux divalents ( $\text{Cu}^*$ ). L'intensité de coloration, exprimée par la pureté d'excitation (de 2.5 à 0.3%) croît avec la teneur en As (les tétraédrites étant dix fois moins colorées que les tennantites), la teneur en  $\text{Cu}^*$  et la teneur en Ag. Leur éclat, exprimé par la luminance (de 28 à 32%) croît avec la teneur en Sb, mais décroît avec la teneur en  $\text{Cu}^*$  et la teneur en Ag. Le rôle particulier joué par le cuivre associé aux métaux divalents — à l'exclusion du cuivre monovalent associé à l'argent — confirme l'existence de types d'atomes de cuivre différents dans la structure de ces minéraux.

*Mots-clés:* mesure de la couleur, série tennantite-tétraédrite, effet de la composition, cristallographie, différents types de cuivre.

### ABSTRACT

Computed chromatic parameters (C.I.E.) of 30 analyzed specimens of the series tennantite-tetrahedrite show that these minerals are almost colorless, and on average five times less strongly colored than galena. Their color, expressed by the dominant wavelength (from 475 to 495 nm) ranges from blue to blue-green, the blue color being due to Cu associated with divalent cations ( $\text{Cu}^*$ ). The intensity of the coloration, expressed in terms of the purity of excitation (values from 2.5 to 0.3%) increases with the concentration of As (tetrahedrites being ten times less strongly colored than the tennantites),  $\text{Cu}^*$  and Ag. Their lustre, expressed by their luminance (values from 28 to 32%), increases with Sb content but decreases with concentration of  $\text{Cu}^*$  and Ag. The specific role of the copper associated with divalent metals, as distinct from monovalent Cu associated with Ag, confirms the existence of two distinct types of copper atoms in the structure of these minerals.

(Translated by the Editor)

*Keywords:* measurement of color, series tennantite-tetrahedrite, compositional influence, crystal chemistry, types of copper atoms.

### INTRODUCTION

La mesure et l'expression quantitative de la couleur des minéraux polis n'ont fait l'objet que d'un nombre très restreint de recherches bien que Piller (1966) ait rappelé les moyens d'établir, à partir des courbes de dispersion des réflectances spéculaires, les paramètres chromatiques définis depuis longtemps par la Commission Internationale de l'Éclairage (C.I.E.). Ces recherches ont porté sur des minéraux nettement colorés, mais il nous a semblé qu'il pourrait être particulièrement intéressant d'étudier les minéraux très peu colorés dont les teintes sont difficiles à apprécier visuellement et qui constituent une partie très importante des minerais. Mais le but essentiel de ce travail était, en même temps, d'étudier l'influence des éléments constituant les minéraux sur leur couleur. Les termes de la série tennantite-tétraédrite se prêtent particulièrement bien à une telle recherche, car ils présentent, en effet, les plus grandes variations de composition connues dans les sulfosels. Différents travaux récents (par exemple, Charlat & Lévy 1974) ont montré que leur formule peut s'écrire:  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu}^*, \text{Hg}, \dots)_2(\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi})_4\text{S}_{13}$ , dans laquelle d'autres substitutions sont aussi possibles, telles que S par Se ou Te (Lévy 1967), Fe-Zn... par Cd (Patrick 1978). (Le cuivre associé à Fe, Zn... dans la formule a été marqué d'un astérisque pour le distinguer de celui associé à Ag.) Ils sont cubiques (*I43m*) et leurs propriétés optiques (et donc leurs couleurs) sont indépendantes de l'orientation des sections cristallines considérées.

Après avoir analysé un certain nombre d'échantillons, nous en avons mesuré les réflectances spéculaires dans le spectre visible et calculé ensuite les paramètres chromatiques selon la méthode décrite par Piller (1966) ou plus récemment par Cervelle *et al.* (1977) et Atkin

& Harvey (1979). Nous avons également calculé les paramètres chromatiques d'un certain nombre d'échantillons de la même série dont nous avons trouvé les valeurs de réflectance et la composition chimique dans des publications (Charlat & Lévy 1974, Hall *et al.* 1974, Araya *et al.* 1977).

### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

#### Analyse chimique

Nos analyses, ainsi que celles de Hall *et al.* (1974) et de Charlat & Lévy (1974), ont été effectuées sur la même microsonde électronique CAMECA de type MS46 en utilisant les mêmes étalons minéraux et le même programme de corrections. L'incertitude relative est de 2% sur les éléments à teneur supérieure à 5% et de 3% pour le soufre et le mercure, plus affectés par les effets de matrice (pour plus de détails, voir Charlat & Lévy 1974). Les analyses de Araya *et al.* (1977) ont été effectuées sur une microsonde Cambridge de type Microscan S en utilisant des métaux purs comme étalons (pour plus de détails concernant la procédure expérimentale, voir Araya *et al.* 1977). On trouvera dans le Tableau 1 la composition, calculée ou recalculée sur la base de 12 atomes métalliques, de 30 échantillons classés par teneur croissante en antimoine.

TABLEAU 1. COMPOSITION CHIMIQUE DES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS DANS CE TRAVAIL

	Sb	As	Cu	Ag	Zn	Fe	Cu*	Hg	S
1	-	3.97	10.00	-	0.03	1.27	0.30	-	12.90
2	-	3.97	10.00	-	0.63	0.97	0.45	-	11.91
3	-	3.93	10.00	-	0.11	1.30	0.65	-	11.79
4	0.09	3.89	10.00	-	1.61	0.16	0.25	-	12.99
5	0.42	3.57	9.83	0.04	1.67	0.34	-	-	11.97
6	1.76	2.38	9.89	0.07	1.57	0.35	-	-	12.42
7	1.79	2.07	9.77	0.07	1.75	0.32	-	-	11.56
8	2.23	1.76	10.00	-	0.01	1.12	0.75	0.12	13.30
9	2.34	1.64	9.26	0.74	0.24	1.67	0.20	-	13.40
10	2.47	1.47	10.00	-	0.04	1.02	0.69	0.25	13.10
11	2.54	1.36	9.98	0.02	0.22	0.60	0.21	0.97	13.20
12	2.85	1.17	9.98	0.02	0.19	0.98	0.76	0.07	13.20
13	2.93	1.08	9.97	0.03	0.80	0.65	0.12	-	13.20
14	3.08	0.96	9.88	0.12	0.54	1.21	0.23	0.01	13.20
15	3.16	0.87	6.59	3.41	0.91	0.91	0.18	-	13.10
16	3.40	0.22	8.63	1.37	0.77	1.22	0.01	-	10.86
17	3.48	0.53	9.91	0.09	1.79	0.14	0.07	0.01	13.00
18	3.51	0.51	9.89	0.11	1.01	0.74	0.10	-	13.01
19	3.58	0.46	9.57	0.43	1.77	0.20	0.04	-	13.10
20	3.89	0.13	7.47	2.53	1.02	0.79	0.19	-	13.10
21	3.89	0.13	7.96	2.04	1.16	0.85	0.10	-	13.01
22	3.90	0.06	9.94	0.06	1.62	0.27	0.12	-	12.70
23	3.95	0.11	7.37	2.63	0.87	1.02	0.11	-	13.20
24	3.97	0.09	10.00	-	1.74	0.18	0.08	-	13.40
25	4.00	0	10.00	0	0	1.00	1.00	-	12.80
26	4.05	0	10.00	0	0	1.75	0.25	-	12.95
27	4.05	0	9.00	1.00	0	0	2.00	-	13.20
28	4.10	0	9.20	0.80	0	0	2.00	-	13.10
29	4.15	0	10.00	0	0	0	2.00	-	12.90
30	4.15	0	9.95	0	2.05	0	0	-	13.25

Composition exprimée sur la base de 12 atomes métalliques par unité formulaire. Analyses effectuées à la microsonde électronique. Le tiret - indique que l'élément a été recherché mais non décelé. Les échantillons 25 à 30 ont été obtenus par synthèse (Hall 1972).

#### Mesure des réflectances

Le principe de la mesure des réflectances est désormais classique (voir, par exemple, Cervelle 1971). Les conditions expérimentales, aussi bien en ce qui concerne le polissage des échantillons (utilisation de pâtes diamantées) que la mesure proprement dite (utilisation du microréfectomètre), ont été les mêmes pour nous-mêmes, Hall *et al.* (1974) et Charlat & Lévy (1974). L'incertitude relative, due surtout aux variations possibles de l'état de surface, est au maximum de 1% (pour plus de détails, voir Charlat & Lévy 1976). Si certaines conditions expérimentales ont été les mêmes pour Araya *et al.* (1977), l'appareillage utilisé a été différent.

Sans entrer dans le détail des calculs, nous allons rappeler que dans le système C.I.E., toute couleur est représentée quantitativement dans un diagramme cartésien par un point de coordonnées chromatiques  $x, y$  (qui s'obtiennent à partir d'équations où interviennent les réflectances du minéral, les caractéristiques d'un œil moyen et celles de la source lumineuse). Elles permettent de calculer la longueur d'onde dominante  $\lambda_a$  qui définit la teinte dominante du minéral et la pureté d'excitation  $p_e$  qui en définit la proportion par rapport au "blanc". Un autre calcul permet d'obtenir la luminance  $Y\%$  qui définit "l'éclat" moyen du minéral. Dans les Tableaux 2A et 2B se trouvent les valeurs des paramètres chromatiques des échantillons.

#### COMPARAISON DE LA COULEUR DE LA SÉRIE TENNANTITE-TÉTRAÉDRITE AVEC CELLE DE MINÉRAUX COURAMMENT ASSOCIÉS

Nous présentons sur la Figure 1 une surface rassemblant les points représentatifs des coordonnées  $xy$  de la série tennantite-tétraédrite et ceux des minéraux suivants qui leur sont couramment associés: pyrite, galène, sphalérite, chalcoppyrite, boulangérite, bournonite, stannite, arsénopyrite (valeurs extraites du fichier IMA/COM 1978).

On sait que plus un objet est coloré, plus le point figuratif de ses coordonnées  $xy$  est éloigné du centre du diagramme de chromaticité (point C achromatique). Or, on constate que les points figuratifs de la série tennantite-tétraédrite sont nettement plus proches du point C que ceux de la sphalérite (Sph) et de la galène (Gal), pourtant peu colorés. Certains d'entre eux sont même situés tout près du point C, et les minéraux correspondants sont donc pratiquement incolores. L'intensité de couleur de la boulangérite (Bg) est du même ordre que celle des termes les plus colorés de la série, mais celle

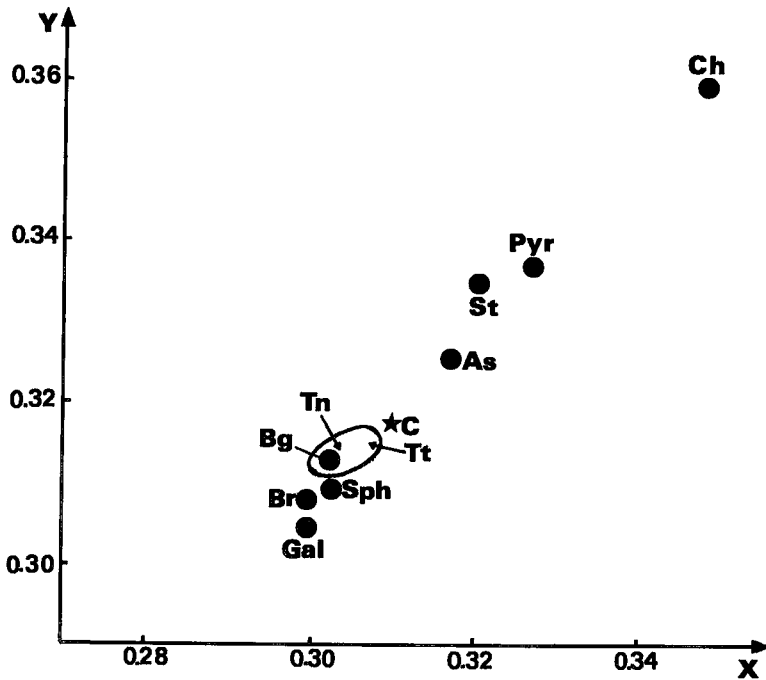


FIG. 1. Situation dans le diagramme de chromaticité des coordonnées  $xy$  de la série tennantite-tétraédrite et de minéraux courants. Les abréviations sont indiquées dans le texte.

de la bournonite (Br) et des autres minéraux est plus forte. Une échelle est donnée par la distance séparant le point figuratif de la chalcopyrite (Ch) et celui de l'arsénopyrite (As).

En résumé, le premier résultat, surprenant, pensons-nous, pour les observateurs, est de constater que la série tennantite-tétraédrite est moins colorée que des minéraux considérés comme incolores, tels la sphalérite ou la galène.

Si maintenant on estime qualitativement la couleur de ces minéraux (sachant que la longueur d'onde dominante est indiquée par la droite reliant le point C à chaque point figuratif des coordonnées  $xy$ ), on constate que les points de la boulangérite (Bg) et de la bournonite (Br) s'alignent sur ceux de la série tennantite-tétraédrite, ce qui correspond aux descriptions qui en sont faites (bleuâtre ou verdâtre). Par contre, il est surprenant de trouver dans le même secteur celui de la galène (Gal) et surtout celui de la sphalérite (Sph). Plus surprenante encore est la position du point figuratif de la stannite (St) dont la longueur d'onde dominante se trouve de l'autre côté du lieu du spectre, alors que pour de nombreux auteurs [dont Ramdohr (1969) et nous mêmes], les couleurs de ce minéral et de la série étudiée ici paraissent très proches à l'observation. Enfin, on ne

peut manquer d'être frappé par le quasi-alignement des points figuratifs de l'arsénopyrite (As), de la pyrite (Pyr) et de la chalcopyrite (Ch), dont les longueurs d'onde dominante (et donc leur couleur) sont très voisines et qui se distinguent donc essentiellement par l'intensité de leur coloration (distance par rapport au point C).

#### SITUATION DES DIFFÉRENTS TERMES DE LA SÉRIE DANS LE DIAGRAMME DE CHROMATICITÉ

Nous présentons sur la Figure 2 (à une échelle dix fois plus grande que celle de la Fig. 1) les points représentatifs des coordonnées  $xy$  de chaque échantillon.

On voit, d'après la numération des échantillons (croissante avec la teneur en antimoine), que les points figuratifs se classent en fonction de la teneur en cet élément. Les points les plus proches du point C, que nous avons groupés à l'intérieur d'un domaine, sont ceux de tétraédrites pures ou presque pures [As at. < 0.5 pour (As+Sb) = 4]; les plus éloignés, groupés à l'intérieur d'un autre domaine, sont ceux de tennantites pures ou presque pures (Sb < 0.5). Ce résultat indique déjà que les termes de la série se distinguent par une variation de l'inten-

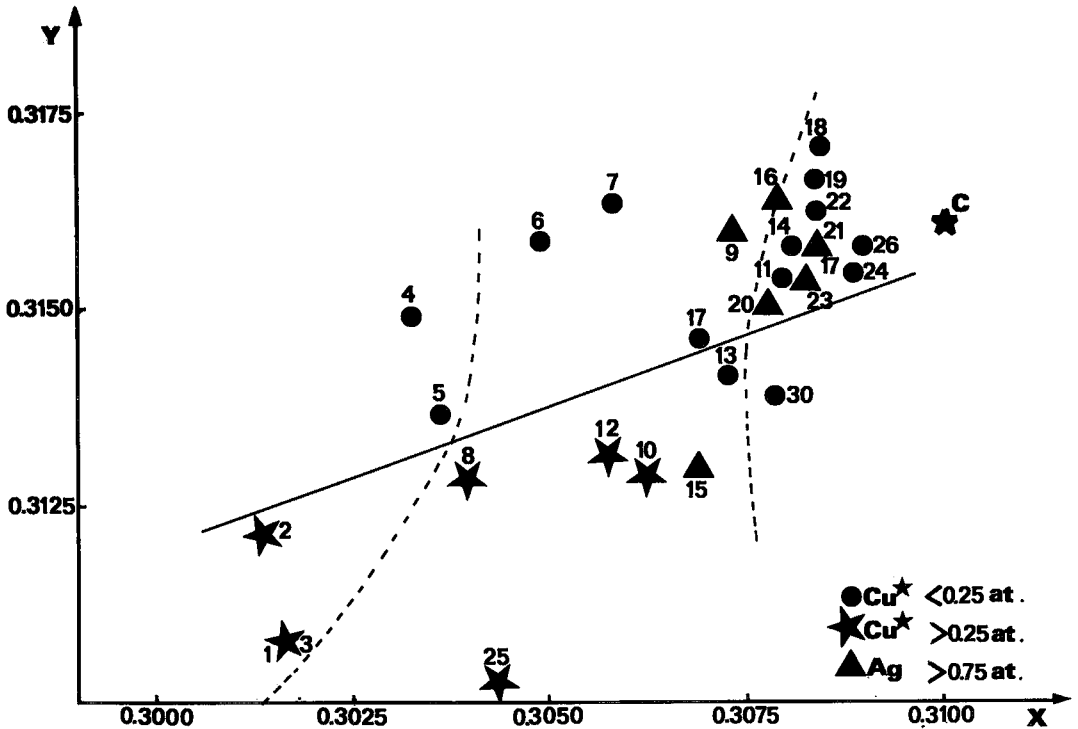


FIG. 2. Situation respective des coordonnées chromatiques  $xy$  de différents termes de la série tennantite-tétraédrite. La composition des échantillons est indiquée par la numération (croissante avec la teneur en Sb) et les figurés représentatifs des teneurs en  $\text{Cu}^*$  et en Ag.

sité de leur couleur: si les tennantites sont faiblement colorées, les tétraédrites sont pratiquement incolores (proximité du point C).

Cette différence dans l'intensité de la coloration, mise en évidence par les mesures effectuées

TABLEAU 2B . PARAMETRES CHROMATIQUES (C.I.E.) DANS L'HUILE

	$x$	$y$	$\lambda_d$	$P_e$	$Y\%$
4	0.2960	0.3125	487.80	0.053	13.76
8	0.2994	0.3083	481.00	0.047	14.46
9	0.3040	0.3155	485.30	0.024	15.49
18	0.3056	0.3152	488.00	0.016	16.45
19	0.3051	0.3148	487.40	0.018	15.78
20	0.3069	0.3136	480.40	0.014	15.10
21	0.3069	0.3158	489.40	0.011	16.04
22	0.3069	0.3156	487.40	0.018	16.20
23	0.3055	0.3126	480.80	0.020	15.30
24	0.3077	0.3143	480.60	0.010	15.70
25	0.3000	0.3053	476.10	0.049	14.69
26	0.3049	0.3111	477.80	0.024	15.90
27	0.2957	0.2966	475.30	0.082	14.70
28	0.2927	0.2966	476.10	0.086	14.31
29	0.2946	0.2994	486.10	0.070	14.67
30	0.3051	0.3114	478.00	0.023	15.96

dans l'air, est confirmée et amplifiée lorsque les mesures sont effectuées dans l'huile. Les essais ont montré (Tableau 2B) que les points figuratifs (moins nombreux parce que les mesures sont effectuées généralement dans l'air) se classent de manière analogue, tout en étant plus étalés et plus distants du point C. L'étalement et l'éloignement du point C, qui expriment une augmentation de la coloration, correspondent tout-à-fait aux constatations classiques des observateurs avertis (Ramdohr 1969, Picot & Johan 1977) qui recommandent d'effectuer les observations en immersion (huile et eau), dont l'effet est d'augmenter les contrastes de couleur et d'éclat.

#### LONGUEUR D'ONDE DOMINANTE ET COMPARAISON AVEC LA COULEUR OBSERVÉE

L'examen du Tableau 2A montre que les longueurs d'onde dominantes (à l'exception de deux d'entre elles) sont comprises entre 475 et 495 nm, ce qui signifie, d'après Judd (1952), que les teintes présentées varient seulement du bleu au bleu-vert, sans qu'il y ait discontinuité

TABLEAU 2A. PARAMÈTRES CHROMATIQUES (C.I.E.) DANS L'AIR

## PURETÉ D'EXCITATION

	*	**	$x$	$y$	$\lambda_d$	$P_e$	YZ
1	CH1	M14	0.3017	0.3108	483.60	0.039	28.12
2	ARA	DDH2	0.3015	0.3122	485.00	0.034	28.70
3	ARA	DDH1	0.3017	0.3108	483.60	0.039	28.12
4	CHA	M16	0.3034	0.3149	488.60	0.024	28.90
5	ARA	B3	0.3037	0.3137	485.40	0.020	29.11
6	ARA	T1	0.3049	0.3159	490.20	0.013	29.92
7	ARA	C3	0.3058	0.3164	491.10	0.012	30.10
8	CH1	G10	0.3040	0.3129	484.00	0.025	29.64
9	CH1	T1	0.3074	0.3161	490.60	0.012	30.60
10	CH1	G6	0.3062	0.3130	480.20	0.017	29.86
11	CHA	T7	0.3080	0.3154	486.20	0.006	30.49
12	CHA	G13	0.3058	0.3133	482.30	0.018	30.14
13	CHA	G21	0.3074	0.3143	481.50	0.011	30.89
14	CHA	G18	0.3083	0.3159	488.80	0.006	31.10
15	CH1	M1	0.3069	0.3130	477.40	0.015	29.30
16	ARA	T1	0.3079	0.3165	492.60	0.009	31.13
17	CHA	G19	0.3083	0.3158	488.70	0.007	30.61
18	CH1	cab	0.3085	0.3171	498.00	0.005	31.48
19	CH1	G25	0.3085	0.3166	489.00	0.003	31.16
20	CH1	M17	0.3079	0.3151	484.60	0.010	30.31
21	CHA	M4	0.3085	0.3160	489.40	0.005	31.32
22	CH1	M12	0.3085	0.3163	491.40	0.008	31.40
23	CH1	T22	0.3081	0.3154	485.90	0.007	31.36
24	CH1	M11	0.3089	0.3155	483.50	0.005	31.04
25	HAL	AS	0.3045	0.3103	473.00	0.024	29.61
26	HAL	7	0.3089	0.3158	486.80	0.004	31.41
27	HAL	9	0.2991	0.3058	478.30	0.052	28.82
28	HAL	A10	0.3014	0.3077	477.80	0.047	29.23
29	HAL	1 pure	0.3016	0.3078	477.60	0.047	29.96
30	HAL	4	0.3079	0.3140	477.50	0.010	31.05

\* Origine des valeurs de réflectance à partir desquelles ont été calculés les paramètres : 1) CH1 : les auteurs de ce travail.  
2) ARA : Araya et al. (1977). 3) CHA : Charlat & Lévy (1976).  
4) HAL : Hall et al. (1974).

\*\*Dénomination des échantillons par les auteurs cités.

ou apparition d'une teinte brune signalée par certains observateurs.

Un essai de corrélation entre la composition et  $\lambda_d$  s'est avéré négatif, en raison de l'incertitude importante sur la valeur de ce paramètre, due à la très faible coloration des minéraux, les tétraédrites notamment. Par contre, l'examen de la Figure 2 fait apparaître que les échantillons contenant plus de 0.25% at. de Cu\* se situent au bas de la figure, leur longueur d'onde dominante étant au plus égale à 485 nm. On peut donc en conclure que la coloration bleue est due à la présence du cuivre associé aux métaux divalents. Comme on a vu d'autre part que les tétraédrites étaient incolores, on peut en conclure que la coloration verte est due à la présence de l'arsenic.

Ces résultats confirment la diagnose d'observateurs avertis tels que Picot & Johan (1977), qui décrivent ces minéraux comme "blanc-gris", avec seulement une "pointe de verdâtre surtout pour la tennantite" et qui considèrent qu'il est "malaisé de savoir à quel type de cuivre gris on a affaire". Il paraît certain que, sauf dans le cas d'un oeil exceptionnellement exercé, les variations de couleur décrites pour les différents termes de la série sont en réalité dues à l'influence de la couleur des minéraux associés. Picot et Johan signalent d'ailleurs que "par rapport à la galène, le ton verdâtre est souvent très net", alors que "par rapport à la chalcoppyrite", le ton paraît "gris bleu parfois violacé".

De manière générale, la pureté d'excitation  $p_e$  des minéraux moyennement ou faiblement colorés est de l'ordre de 10% dans l'air (par exemple 13% pour la pyrite et 6% pour la galène). En ce qui concerne la série tennantite-tétraédrite, l'examen du Tableau 2A montre que  $p_e$  varie, pour la plupart des échantillons, entre 2.5 et 0.5%, ce qui confirme qu'ils sont très faiblement colorés; les tétraédrites sont dix fois moins colorées que la galène.

La Figure 3 montre, de façon évidente, que  $p_e$  décroît avec la teneur en Sb, mais la relation liant ces deux variables paraissait incertaine. L'examen des figurés représentant les autres substitutions (Fe-Zn par Cu\*, Cu par Ag) nous a amenés à considérer qu'elle pouvait être linéaire et représentée par une droite passant par les échantillons à  $p_e$  la plus faible, la situation des autres échantillons s'expliquant généralement (l'incertitude expérimentale, de l'ordre de 0.2% atteignant au maximum 0.7%) par leur forte teneur en Cu\* ou Ag.

La relation entre  $p'_e$ , partie de  $p_e$  non attribuable à As (obtenue par différence) et la teneur en Cu total est présentée sur la Figure 4. On y voit que la variation est discontinue, décroissante jusqu'à 10 at. Cu et croissante brutalement ensuite. Ce comportement indique que le cuivre est présent dans ces minéraux sous deux formes différentes et confirme déjà la validité de la formule faisant apparaître deux types d'atomes de cuivre, mais il peut lui donner aussi une certaine signification cristallographique. En effet, l'étude structurale effectuée par Pauling & Neuman (1934) et confirmée par Wuensch (1964) fait apparaître, pour une tétraédrite ne contenant pas d'autre métal que le cuivre, que celui-ci se répartirait par moitié en deux positions, 6 atomes en sites tétraédriques et 6 atomes en sites "triangulaires". C'est seulement la présence de 2 atomes de zinc dans les minéraux naturels qui leur fait suggérer qu'une partie du cuivre est "peut-être divalent". Par contre Belov (1965) et Povarennykh (1965) considèrent que ces 6 derniers atomes sont constitués de 4 cuivres monovalents et de 2 cuivres divalents, même si les compensations de charge nécessaires sont interprétées différemment par ces deux auteurs. Le rôle spécifique joué par Cu\* sur la pureté d'excitation indique qu'il est différent du cuivre monovalent associé à l'argent et semble donc bien confirmer qu'il se trouve à l'état divalent. On peut d'ailleurs remarquer que, dans les études précédentes effectuées sur les propriétés optiques de la série tennantite-tétraédrite, Charlat

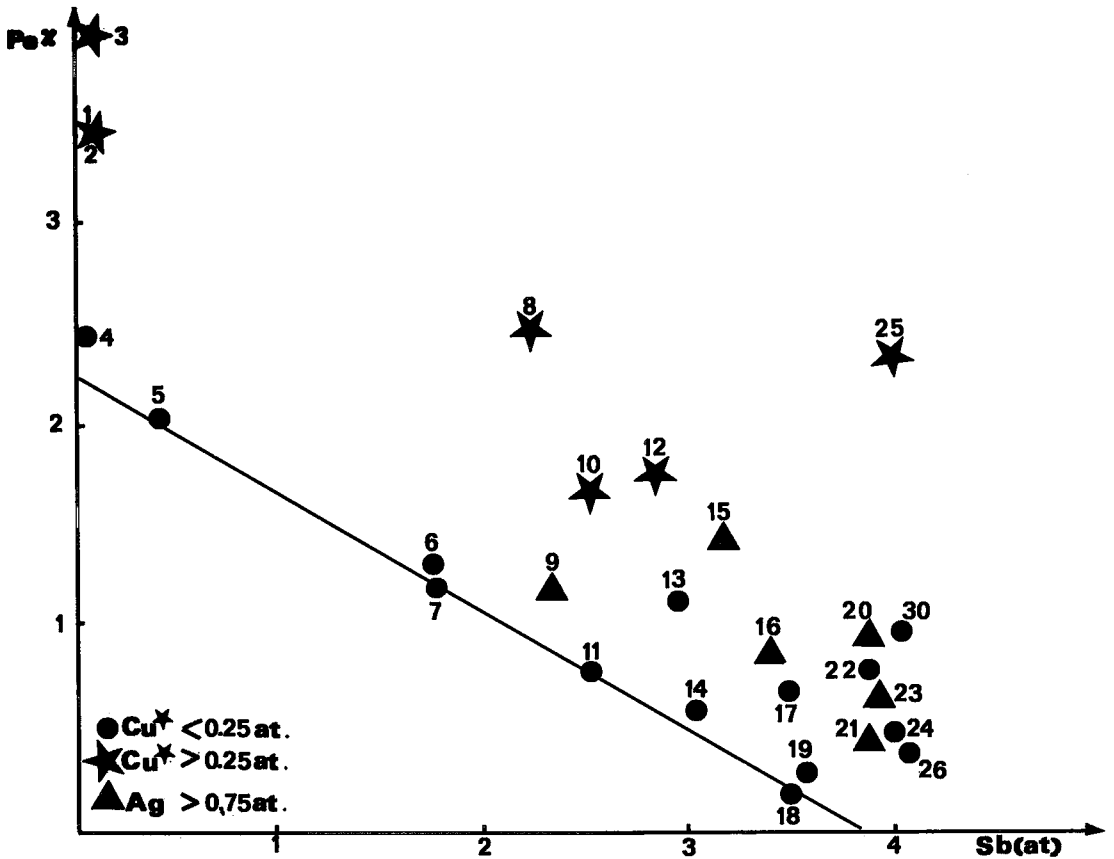


FIG. 3. Relation entre la pureté d'excitation  $p_e$  et la teneur en Sb. Les figurés indiquent, comme dans la figure précédente, les variations de teneur en  $\text{Cu}^*$  et Ag. La droite passant par les échantillons à teneur nulle ou faible en  $\text{Cu}^*$  et Ag représente la relation entre  $p_e$  et la teneur en Sb-As.

& Lévy (1976) avaient déjà montré que  $\text{Cu}^*$  avait une influence spécifique sur la forme des courbes de dispersion des réflectances.

Des essais de corrélation entre  $p'_e$  et les teneurs en  $\text{Cu}^*$  et Ag ont montré que, compte tenu de l'incertitude expérimentale, celles-ci peuvent être considérées comme linéaires. Ces deux éléments augmentent la pureté d'excitation,  $\text{Cu}^*$  plus fortement que Ag, ainsi que le suggère déjà la Figure 4 (où la décroissance de  $p'_e$  avec  $\text{Cu}^+$  peut être considérée, en raison de la substitution de  $\text{Cu}^+$  par Ag, comme la croissance de  $p'_e$  avec Ag).

#### LUMINANCE

Charlat & Lévy (1976) avaient montré que, de manière générale, les réflectances de la tétraédrite sont supérieures à celles de la tenantite. La Figure 5 confirme, pour une vingtaine d'échantillons sur les trente, que  $Y\%$  croît

avec la teneur en Sb.

Si on examine les figurés des échantillons qui s'écartent notablement d'une droite passant, cette fois-ci, par les valeurs les plus élevées de  $Y\%$ , on constate, comme pour  $p_e$ , que ceux-ci sont particulièrement riches en  $\text{Cu}^*$  et en Ag. La relation entre  $Y'\%$ , partie de  $Y\%$  non attribuable à Sb, et la teneur en cuivre total est présentée sur la Figure 6. On y voit que la variation est discontinue, cette fois-ci croissante jusqu'à 10 at. Cu et décroissante ensuite. Ce comportement confirme que le cuivre est présent, dans ces minéraux, sous deux formes différentes.

La Figure 6 montre, par ailleurs, que  $\text{Cu}^*$  et Ag (les échantillons les plus pauvres en  $\text{Cu}^+$  étant les plus riches en Ag) diminuent la luminance, l'action des deux éléments étant cette fois-ci du même ordre de grandeur. Des essais de corrélation entre  $Y'\%$  et les teneurs en  $\text{Cu}^*$  et Ag ont confirmé cette observation, la linéa-

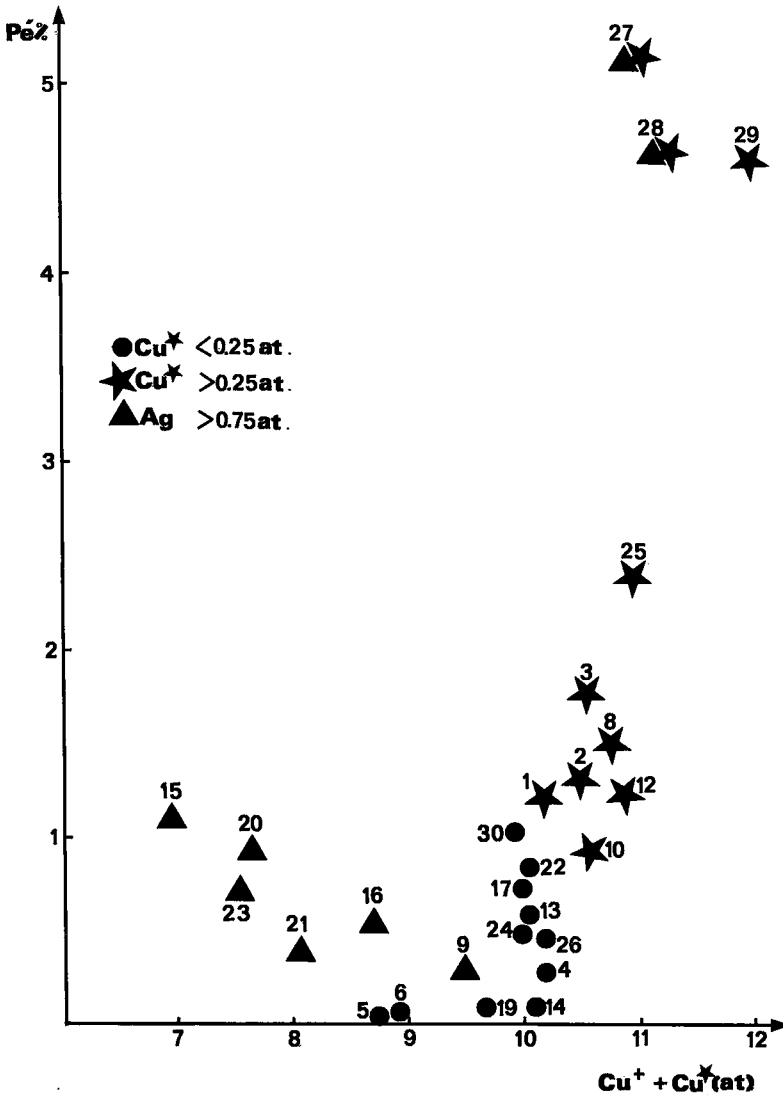


FIG. 4. Relation entre  $p'$  (différence entre la pureté d'excitation globale et celle attribuée à As) et la teneur en Cu total. Les figurés mettent en évidence le rôle spécifique joué par  $\text{Cu}^*$  et indirectement celui joué par Ag: en raison de la substitution  $\text{Cu}^+ - \text{Ag}$ , la décroissance de  $p'$  avec  $\text{Cu}^+$  (teneurs inférieures à 10 at.) indique que  $p'$  croît avec Ag.

rité de la variation étant plus nette pour la somme ( $\text{Cu}^* + \text{Ag}$ ) sans doute en raison de la simultanéité des remplacements de Fe, Zn par  $\text{Cu}^*$  et de  $\text{Cu}^+$  par Ag.

#### CONCLUSION

Cette étude a montré que la mesure de la couleur pouvait être étendue avec intérêt aux minéraux très peu colorés, puisqu'on a vu que

la série tennantite-tétraédrite est de trois à dix fois moins colorée que la galène. La longueur d'onde dominante de la série varie de 475 à 495 nm, la teinte variant donc du bleu au bleu-vert. Sa pureté d'excitation, très faible, est comprise entre 2.5 et 0.5%. Sa luminance, à l'inverse relativement élevée, oscille autour de 30%.

L'influence sur les propriétés chromatiques des éléments entrant dans cette série très substituée

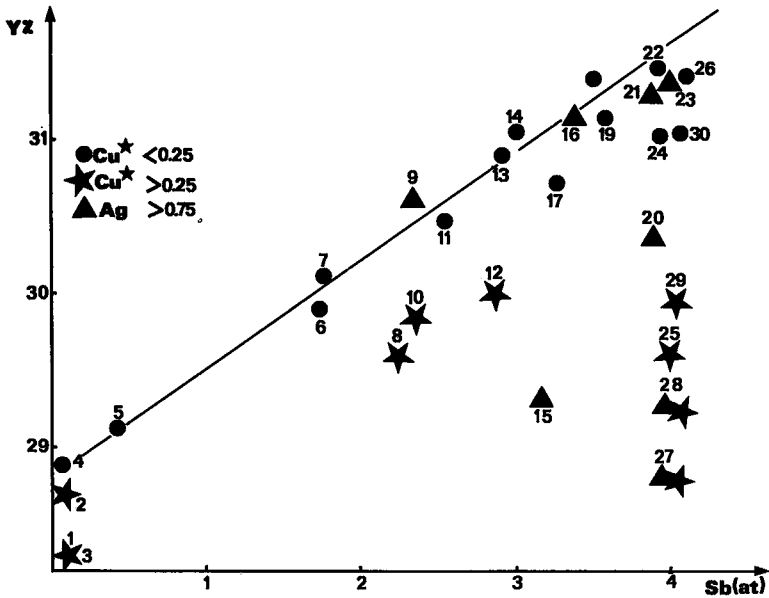


FIG. 5. Relation entre la luminance et la teneur en Sb. La droite passant par les échantillons à teneur nulle ou faible en  $Cu^*$  et Ag représente la relation entre  $Y\%$  et la teneur en Sb.

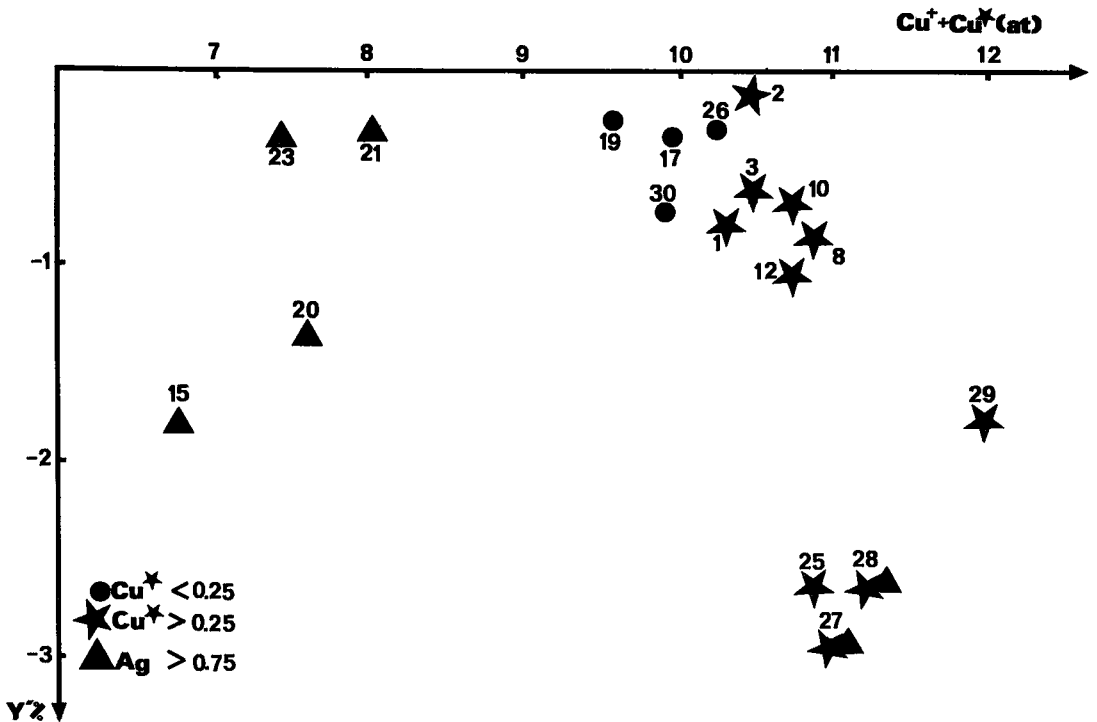


FIG. 6. Relation entre  $Y\%$  (différence entre la luminance globale et celle attribuée à Sb) et la teneur en Cu total. Les figurés mettent en évidence le rôle spécifique joué par  $Cu^*$  et indirectement celui joué par Ag, en raison de la substitution  $Cu^+ - Ag$ .



peut être résumée ainsi: (1) Influence de la substitution principale As-Sb: Sb n'intervient pas dans la coloration, car les tétraédrites pures sont pratiquement incolores. As est responsable de la coloration verte ( $\lambda_d$  comprise entre 485 et 495 nm) et donc de l'augmentation de  $p_e$ . A l'inverse, As diminue  $Y\%$  alors que Sb l'augmente. (2) Influence de la substitution Fe,Zn par  $Cu^*$ :  $Cu^*$  est responsable de la coloration bleue ( $\lambda_d$  comprise entre 475 et 485 nm) et augmente fortement  $p_e$ . A l'inverse il abaisse  $Y\%$ . Le rôle de Fe-Zn sur la couleur n'a pu être mis en évidence, leur influence sur les réflectances ne s'exerçant qu'à la fin du spectre visible où la perception chromatique est négligeable. (3) Influence de la substitution Cu-Ag:  $Cu^+$  n'intervient pas dans la coloration, car les tétraédrites sans Ag sont pratiquement incolores. L'action d'Ag sur la coloration n'a pu être précisée (augmentation de  $\lambda_d$ ?) parce qu'il n'est présent que dans les tétraédrites ( $p_e$  très faible), mais il a été pourtant montré qu'il augmentait nettement  $p_e$ . A l'inverse, il abaisse  $Y\%$ .

L'interprétation physique de ces résultats, qui ne serait d'ailleurs valable que pour ces minéraux, n'a pas été envisagée ici, mais il est intéressant de noter que les éléments qui sont à l'origine de la coloration (As,  $Cu^*$ , Ag) agissent, à l'inverse, pour diminuer la luminance due à Sb. Le résultat principal, d'ordre cristallographique, réside dans la mise en évidence du rôle spécifique de  $Cu^*$  associé dans la formule aux métaux divalents et qui pourrait donc être aussi divalent.

#### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier R. Caye, B. Cervelle et Y. Moëlo qui nous ont fait profiter de leur expérience, les premiers dans l'expression quantitative de la couleur, le troisième dans l'analyse délicate des sulfosels à la microsonde électronique. Nous exprimons notre reconnaissance à F. Permingeat, H. Rouvier, L.J. Cabri, J. Guha et A. Williams-Jones dont les remarques constructives nous ont aidés dans la mise-au-point du manuscrit.

#### RÉFÉRENCES

- ARAYA, R.A., BOWLES, J.F.W. & SIMPSON, P.R. (1977): Relationships between composition and reflectance in the tennantite-tetrahedrite series of El Teniente ore deposit, Chile. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 467-482.
- ATKIN, B.P. & HARVEY, P.K. (1979): The use of quantitative color values for opaque-mineral identification. *Can. Mineral.* 17, 639-647.
- BELOV, N.V. (1965): La structure des cuivres gris. *Recueil minéral., Univ. Lvov* 19, 1-9 (en russe).
- CERVELLE, B. (1971): Contribution à l'étude des propriétés optiques des minéraux fortement absorbants. *Bur. Rech. Géol. Minières Bull., sect. II*, 5, 9-34.
- , MALEZIEUX, J.M. & CAYE, R. (1977): Expression quantitative de la couleur, liée à la réflectance diffuse, de quelques roches et minéraux. *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 100, 185-191.
- CHARLAT, M. & LÉVY, C. (1974): Substitutions multiples dans la série tennantite-tétraédrite. *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 97, 241-250.
- & —— (1976): Influence des principales substitutions sur les propriétés optiques dans la série tennantite-tétraédrite. *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 99, 29-37.
- HALL, A.J. (1972): Substitution of Cu by Zn, Fe and Ag in synthetic tetrahedrite,  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ . *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 95, 583-594.
- , CERVELLE, B. & LÉVY, C. (1974): The effect of substitution of Cu by Zn, Fe and Ag on the optical properties of synthetic tetrahedrite,  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ . *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 97, 18-26.
- HENRY, N.F.M., ed. (1977): *I.M.A./C.O.M. Quantitative Data File* (First Issue). Appl. Mineral. Group, Mineral. Soc., London, England.
- JUDD, O.B. (1952): *Color in Business, Science and Industry* (1st edition). John Wiley & Sons, New York.
- LÉVY, C. (1967): Contribution à la minéralogie des sulfures de cuivre du type  $Cu_3XS_4$ . *Bur. Rech. Géol. Minières, Mém.* 54.
- PATRICK, R.A.D. (1978): Microprobe analysis of cadmium-rich tetrahedrites from Tyndrum, Perthshire, Scotland. *Mineral. Mag.* 42, 286-288.
- PAULING, L. & NEUMAN, E.W. (1934): The crystal structure of binnite  $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$  and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group. *Z. Krist.* 88, 54-62.
- PICOT, P. & JOHAN, Z. (1977): Atlas des minéraux métalliques. *Bur. Rech. Géol. Minières, Mém.* 90.
- PILLER, H. (1966): Colour measurements in ore-microscopy. *Mineral. Deposita* 1, 175-192.
- POVARENENYKH, A.S. (1965): Sur les substitutions dans la tétraédrite. *Dopovidi Akad. Nauk Ukhraïna, R.S.R.* 8, 1082-1084 (en ukrainien).
- RAMDOHR, P. (1969): *The Ore Minerals and their Intergrowths*. Pergamon, New York.
- WUENSCH, B.J. (1964): The crystal structure of tetrahedrite  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ . *Z. Krist.* 119, 437-453.