

RELATION ENTRE RÉFLECTIVITÉ ET TENEUR EN FER DANS LES SPHALÉRITES

FRANCISCO VELASCO ET ALFONSO PESQUERA

Département de cristallographie et minéralogie, Université du Pays Basque,
Apdo. 644 Bilbao, Espagne

FRANCIS AUTEFAGE

Département de génie civil, Institut national des sciences appliquées,
Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex, France

SOMMAIRE

Le dosage du fer à la microsonde électronique et la détermination du pouvoir réflecteur ont permis d'établir une relation non linéaire entre la teneur en FeS et le pouvoir réflecteur de la sphalérite. Les mesures ont été réalisées pour différents longueurs d'onde sur des échantillons de sphalérite de provenances diverses et dont la teneur en FeS varie de 0.2 à 14.6%, une précision relative de 1% étant possible lorsque la concentration en FeS dépasse 5%. Les courbes obtenues montrent une corrélation non linéaire entre la teneur en fer et le pouvoir réflecteur.

Mots-clés: sphalérite, teneur en FeS, réflectivité, corrélation.

ABSTRACT

The relationship between the FeS content of sphalerite and its reflectivity has been established on the basis of electron-microprobe determinations of iron. The measurements, made at various wavelengths on specimens from several localities, cover the range 0.2 — 14.6% FeS (1% relative precision for samples containing more than 5% FeS). The correlation is not linear.

(Translated by the Editor)

Keywords: sphalerite, FeS content, reflectivity, correlation.

INTRODUCTION

L'utilisation de la sphalérite comme géothermomètre ou géobaromètre a suscité de nombreuses études dans le système Fe-Zn-S; citons par exemple les travaux de Kullerud (1953), Barton & Toulmin (1966), Scott & Barnes (1971), Scott (1973) et Hutcheon (1978). Pour déterminer la composition chimique de la sphalérite, certains chercheurs ont proposé de relier le pourcentage molaire de FeS aux dimensions de la maille élémentaire puisque le volume de cette dernière varie linéairement avec la teneur

en fer (Barton & Toulmin 1966). Ces auteurs ont également mis en évidence l'étroite relation existant, dans un large domaine de températures, entre l'activité de FeS et la quantité de fer qui remplace le zinc dans la sphalérite. Cependant, la détermination du paramètre de la maille par diffraction de rayons X présente quelques difficultés car il existe, outre le fer, d'autres éléments (Mn, Cd) qui peuvent influencer sur la dimension de celle-ci (Barton & Skinner 1967); de plus, la diffraction de rayons X fournit une mesure globale, alors que les échantillons de sphalérite présentent souvent une distribution hétérogène du fer.

Par ailleurs, les résultats d'analyses chimiques par voie humide ou par fluorescence X ne sont pas significatifs car la sphalérite est fréquemment associée à d'autres minéraux ferrifères (chalcopyrite, pyrrhotine, pyrite), d'où la nécessité de séparation physique parfois délicate à réaliser.

Nous disposons, par contre, de données sur la dispersion du pouvoir réflecteur de la sphalérite (Cervelle *et al.* 1975, Picot & Johan 1977, Velasco & Pesquera 1979) et des constantes optiques (indice de réfraction, coefficient d'absorption et indice d'absorption). De même, on a signalé de petites variations du pouvoir réflecteur de la sphalérite, les valeurs plus élevées correspondant aux variétés riches en fer. Cependant, d'après Vaughan & Tossell (1980), l'introduction du fer dans la sphalérite aurait un effet négligeable sur cette propriété optique dans le domaine visible. Aussi avons nous entrepris une étude de la variation du pouvoir réflecteur de différents types de sphalérite dont les teneurs en fer avaient été déterminées à la microsonde.

MESURE DU POUVOIR RÉFLECTEUR

Préparation des échantillons et méthode

La mesure du pouvoir réflecteur a été réalisée

sur des sections polies préparées de la façon suivante: (1) dégrossissage manuel sur lame de verre et avec de l'eau par du carborundum de 35, 22 et 18 μm ; (2) prépolissage mécanique avec des pâtes de diamant de 15 et 7 μm , en lubrifiant avec de l'huile de paraffine; (3) polissage final avec des pâtes de diamant de 3, 1 et 0.5 μm , en utilisant un mélange d'eau distillée, d'éthanol et d'huile.

Galopin & Henry (1972) et Piller (1977) ont donné une description détaillée de la méthode suivie pour mesurer le pouvoir réflecteur. Nous nous sommes servis d'un microscope polarisant ORTHOLUX-POL équipé d'un système photométrique MPV, avec pour témoin le SiC poli et calibré par la Commission on Ore Microscopy, International Mineralogical Association, COM (IMA). Nous avons utilisé un filtre monochromateur de type Veril S-200, sélectionnant les longueurs d'onde entre 420 et 680 nm par intervalles de 20 nm. Les mesures ont été effectuées dans l'air avec un objectif de 16x et d'ouverture numérique de 0.40.

Dans chaque type de sphalérite, on a réalisé les mesures sur une quarantaine de plages différentes, d'un diamètre de 100 μm , exemptes d'inclusions et de rayures et localisées au centre des grains.

Sources d'erreur et précision des mesures

Dans la méthode mise en oeuvre, des erreurs systématiques peuvent découler du polissage des échantillons, des effets "glare" primaire et secondaire, de la calibration du témoin, de la mauvaise planéité à la proximité du bord des grains, des réflexions internes, des impuretés ainsi que de la mise au point.

Parmi les erreurs les plus importantes, notons les défauts de polissage dus essentiellement à la dureté moyenne de la sphalérite; celles-ci peuvent être minimisées en utilisant toujours la même méthode de polissage. Par ailleurs, les erreurs infimes provoquées par les effets "glare" ont été négligées au cours de la présente étude (Piller 1967). En mesurant différentes plages d'une même section de SiC, Piller (1977) a estimé que les erreurs dues à la calibration du témoin sont de $\pm 0.40\%$. Les erreurs découlant de la faible biréflexance de la sphalérite sont de l'ordre de 0.3% dans l'intervalle 450-600 nm (Velasco & Pesquera 1979); cependant, les mesures étant réalisées au hasard sur un grand nombre de grains, on peut estimer que la valeur moyenne est indépendante de ces erreurs.

Parmi les erreurs systématiques dans la mesure du pouvoir réflecteur sur des surfaces différentes d'un même échantillon de sphalérite,

il faut signaler celles dues au manque de stabilité de l'appareil microphotométrique, aux difficultés de mise au point, aux réflexions internes, etc. L'écart type de ces mesures varie au maximum entre 0.10 et 0.13%. Celles-ci obéissant à une loi de distribution normale, la valeur moyenne des 40 mesures effectuées pour chaque échantillon de sphalérite est égale à $R_{\lambda} \pm 2\sigma$ (σ = écart type) pour une certitude à 95%. Dans cette étude, l'erreur relative sur la mesure du pouvoir réflecteur peut être estimée à environ $\pm 0.6\%$.

Pour estimer l'erreur associée à nos résultats il est nécessaire de tenir compte de toutes les sources d'erreur. L'addition des erreurs individuelles qui peuvent être considérées nous donne $\pm(0.8^2 + 0.6^2 + 0.6^2)^{1/2} = \pm 1.1\%$, c'est-à-dire, la précision relative sera alors de l'ordre de $\pm 1\%$.

CORRÉLATION ENTRE LES ANALYSES À LA MICROSONDE ET LES VALEURS DU POUVOIR RÉFLECTEUR

Analyses et mesures du pouvoir réflecteur

Dix-sept échantillons différents de sphalérite ont été étudiés. Leur provenance est indiquée dans le Tableau 1 avec les résultats d'analyses à la microsonde électronique. Ces dernières ont

TABLEAU 1. RESULTATS D'ANALYSES A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE DES ECHANTILLONS DE SPHALERITE ETUDIES

No.	S	Zn	Fe	Mn	Cd	Totaux	% FeS
1	32.8	67.0	0.2	0.01	0.01	100.1	0.3
2	33.6	65.9	0.5	tr	0.30	100.3	0.8
3	32.2	65.0	1.0	0.01	tr	98.2	1.6
4	32.9	65.3	2.2	tr	tr	100.4	3.4
5	32.9	64.8	2.3	tr	0.20	100.2	3.6
6	33.2	64.2	2.2	0.02	tr	99.6	3.4
7	32.8	63.0	3.1	0.02	0.10	99.0	4.9
8	33.5	62.0	4.6	0.01	tr	100.1	7.2
9	32.8	61.4	4.9	tr	tr	99.1	7.6
10	33.6	60.7	5.7	0.01	0.20	100.2	9.0
11	33.4	59.6	6.1	0.03	tr	99.1	9.4
12	33.3	59.6	7.1	0.02	tr	100.0	11.2
13	33.4	59.1	7.3	0.02	0.20	100.0	11.4
14	33.5	57.7	7.9	tr	0.20	99.3	12.5
15	33.3	58.4	7.6	0.10	tr	99.4	11.9
16	33.7	52.2	11.4	0.90	tr	101.2	18.0
17	33.4	49.9	14.6	0.01	0.70	98.6	23.0

Provenance des échantillons: 1 Picos de Europa, ESP; 2 Carranza, ESP; 3 Orduña, ESP; 4 Olandieta, ESP; 5 Barambio, ESP; 6 Villarreal de Alava, ESP; 7 Barambio, ESP; 8 Olandieta, ESP; 9 Goizueta, ESP; 10 Cartagena, ESP; 11 Pierrefitte, FR; 12 Sumbilla, ESP; 13 Collection, ESP; 14 Vera de Bidasoa, ESP; 15 Pierrefitte, FR; 16 Montagne Noire, FR; 17 Sevilla, ESP. ESP: Espagne; FR: France; tr: traces.

TABLEAU 2. VARIATION DU POUVOIR REFLECTEUR DE QUELQUES ECHANTILLONS DE SPHALERITE DANS L'AIR ET EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

λ (nm)	No.1	No.7	No.10	No.17
420	0.185	0.188	0.195	0.200
440	0.178	0.181	0.190	0.195
460	0.174	0.179	0.187	0.192
480	0.170	0.175	0.182	0.188
500	0.168	0.172	0.179	0.185
520	0.166	0.171	0.177	0.183
540	0.165	0.169	0.175	0.182
560	0.163	0.167	0.174	0.181
580	0.163	0.165	0.173	0.178
600	0.162	0.164	0.171	0.176
620	0.161	0.163	0.170	0.176
640	0.161	0.163	0.169	0.175
660	0.161	0.162	0.168	0.175
680	0.160	0.161	0.166	0.175

été réalisées sur un appareil CAMECA MS 46 et corrigées par la méthode ZAF. Les concentrations en manganèse et en cadmium étant nulles ou très faibles, l'influence de ces deux éléments sur le pouvoir réflecteur sera négligeable.

Le Tableau 2 donne, pour 14 longueurs d'onde, les pouvoirs réflecteurs de 4 échantillons de sphalérite caractérisés par des teneurs en fer très différentes: n° 1 0.3%, n° 7 4.9%, n° 10 9.0% et n° 17 23.0% FeS. Les valeurs correspondantes sont traduites par les courbes de la Figure 1; celles-ci montrent deux parties, dont une à pente négative importante vers les faibles longueurs d'onde. De plus, les courbes sont parallèles entre elles.

Dans le Tableau 3, on a regroupé les pouvoirs réflecteurs des 17 échantillons de sphalérite pour les 3 longueurs d'onde suivantes: $\lambda_1 = 460$ nm, $\lambda_2 = 500$ nm, $\lambda_3 = 540$ nm.

Observations

Les courbes de la Figure 2 donnent la concentration en FeS pour tous les dix-sept échantillons de sphalérite analysés en fonction du pouvoir réflecteur, exprimé en pourcentage, pour les longueurs d'onde λ_1 , λ_2 et λ_3 . Elles se conforment à l'équation: $\% \text{ FeS} = aR\lambda^2 + bR\lambda + c$, avec les coefficients suivants:

λ (nm)	a	b	c
460	28873.4	- 9656.2	806.9
500	47298.9	-15583.6	1283.8
540	57698.4	-18833.0	1537.8

La déviation moyenne des points de la courbe, 1.80 pour $\lambda_1 = 460$ nm, 1.36 pour $\lambda_2 = 500$ nm et 0.94 pour $\lambda_3 = 540$ nm, est due non seulement aux erreurs dans la détermination du pouvoir réflecteur mais aussi à celles liées à l'analyse ponctuelle à la microsonde (erreur relative de l'ordre de 1.5%). La meilleure corrélation entre la teneur en fer et le pouvoir réflecteur correspond à une longueur d'onde de 540 nm. Cette dernière se trouve dans la zone du spectre où le photomultiplicateur présente son maximum d'efficacité. Pour des concentrations en FeS dépassant 5%, cette technique permet de déterminer la composition de l'échantillon avec une erreur relative de 1%. Pour les faibles teneurs en fer, l'ordre de grandeur qu'elle donne peut présenter, dans la plupart des cas, une indication suffisante.

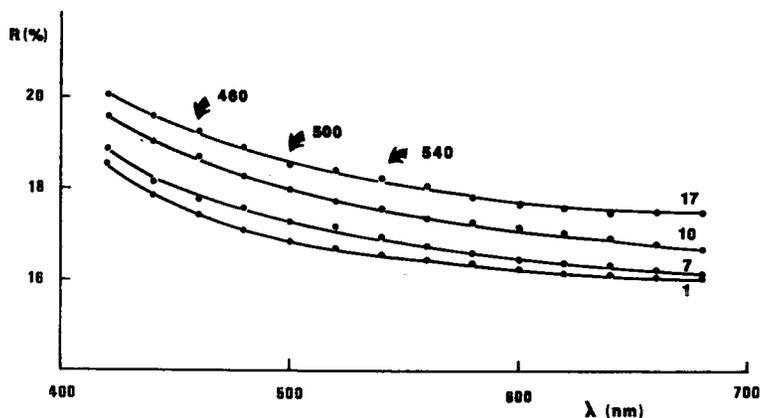


FIG. 1. Variations du pouvoir réflecteur dans l'air en fonction de la longueur d'onde pour les sphalérites n° 1 (0.3% en FeS), n° 7 (4.9% en FeS), n° 10 (9% en FeS) et n° 17 (23% en FeS).

CONCLUSIONS

L'introduction du fer dans la sphalérite a un effet petit, mais appréciable, sur le pouvoir réflecteur dans la région visible du spectre. Cet effet peut être utilisé dans le dosage du fer. L'accroissement rapide du pouvoir réflecteur pour de faibles teneurs en fer peut s'interpréter comme résultat de la substitution $Zn^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$, avec modification partielle de la liaison chimique (Zn-Fe); pour les fortes concentrations en fer, les variations réflecteur sont beaucoup plus faibles.

L'application de la mesure de la réflectivité à 540 nm pour déterminer le % FeS dans une sphalérite ne risque pas de se généraliser; il est nécessaire de refaire une courbe de calibration dans chaque laboratoire en tenant compte de toutes les sources d'erreur. Ainsi, par une méthode optique, de mise en oeuvre facile et peu onéreuse, on peut doser le fer dans les sphalérites avec une bonne précision.

TABLEAU 3. POUVOIR REFLECTEUR DE LA SPHALERITE DANS L'AIR POUR DIFFERENTES LONGUEURS D'ONDE

No.	$R_{\lambda_1 = 460}$	$R_{\lambda_2 = 500}$	$R_{\lambda_3 = 540}$
1	0.174	0.168	0.165
2	0.176	0.170	0.164
3	0.174	0.170	0.167
4	0.178	0.172	0.171
5	0.179	0.172	0.168
6	0.177	0.173	0.179
7	0.179	0.172	0.169
8	0.184	0.176	0.173
9	0.184	0.176	0.174
10	0.178	0.179	0.175
11	0.187	0.179	0.174
12	0.187	0.170	0.176
13	0.186	0.179	0.176
14	0.186	0.180	0.177
15	0.188	0.182	0.177
16	0.194	0.185	0.180
17	0.192	0.185	0.182

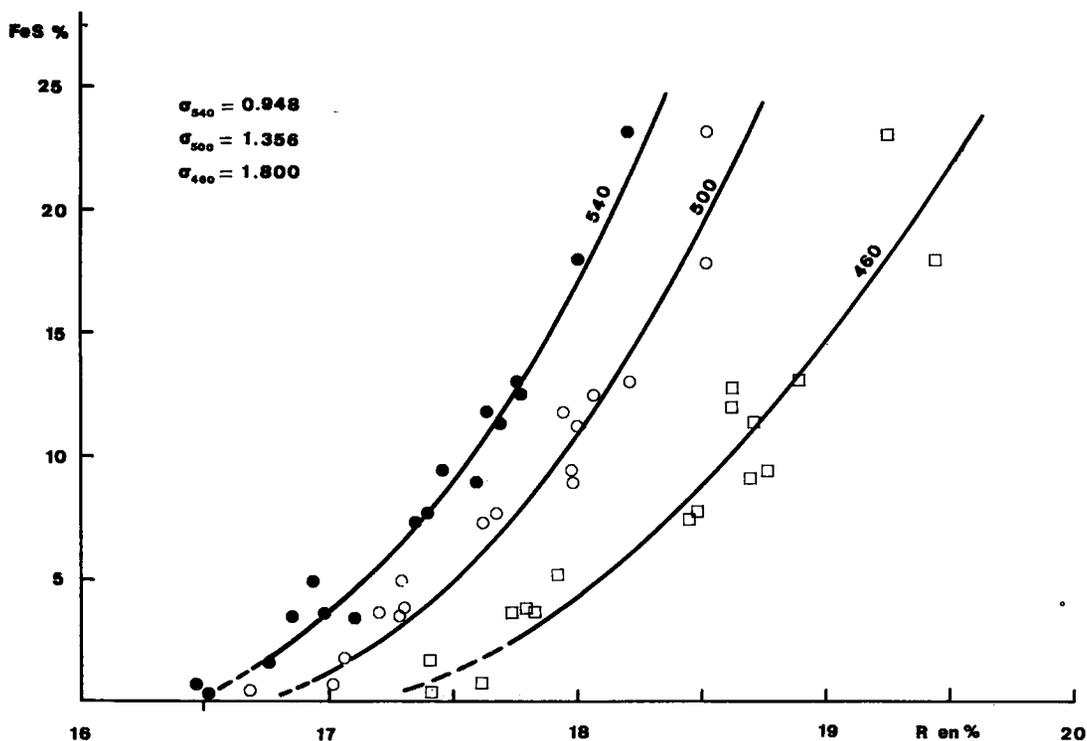


FIG. 2. Variations des pouvoirs réflecteurs de la sphalérite en fonction de la concentration en FeS pour les longueurs d'onde λ_1 (460 nm), λ_2 (500 nm) et λ_3 (540 nm); σ est la déviation moyenne des points sur la courbe.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur le Professeur J.P. Fortune de l'Université Paul Sabatier de Toulouse qui a bien voulu relire notre manuscrit et nous faire part de ses remarques.

RÉFÉRENCES

- BARTON, P.B., JR. & SKINNER, B.J. (1967): Sulfide mineral stabilities. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (H.L. Barnes, ed.). Holt, Rinehart & Winston, New York.
- & TOULMIN, P. III (1966): Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.* **61**, 815-849.
- CERVELLE, B., LÉVY, C. & PINET, M. (1975): Determination by reflectometry of the refractive indices of sphalerite; experimental accuracy and surface conditions. *Fortschr. Mineral.* **52**, 539-548.
- GALOPIN, R. & HENRY, N.F.M. (1972): *Microscopic Study of Opaque Minerals*. Heffers, Cambridge, England.
- HUTCHEON, I. (1978): Calculation of metamorphic pressure using the sphalerite-pyrrhotite-pyrite equilibrium. *Amer. Mineral.* **63**, 87-95.
- KULLERUD, G. (1953): The FeS-ZnS system: a geological thermometer. *Norsk Geol. Tidsskr.* **32**, 61-149.
- PICOT, P. & JOHAN, Z. (1977): Atlas des minéraux métalliques. *Bur. Rech. Géol. Minières Mém.* **90**.
- PILLER H. (1967): Influence of light reflection at the objective in the quantitative measurement of reflectivity with the microscope. *Mineral. Mag.* **36**, 242-259.
- (1977): *Microscope Photometry*. Springer-Verlag, Berlin, West Germany.
- SCOTT, S.D. (1973): Experimental calibration of the sphalerite geobarometer. *Econ. Geol.* **68**, 466-474.
- & BARNES, H.L. (1971): Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.* **66**, 653-669.
- VAUGHAN, D.J. & TOSSELL, J.A. (1980): The chemical bond and the properties of sulfide minerals. I. Zn, Fe and Cu in tetrahedral and triangular coordinations with sulfur. *Can. Mineral.* **18**, 157-163.
- VELASCO, F. & PESQUERA, A. (1979): Estudio óptico de la esfalerita (blenda acaramelada) de Picos de Europa, Santander (España). *Estudios geol.* **35**, 371-377.

Reçu avril 1981, révision acceptée septembre 1981.