

Étude des minéraux opaques dans l'infra-rouge proche,

par G. TOUBEAU,

Aspirant du F. N. R. S.

RÉSUMÉ. — *L'emploi d'un tube convertisseur d'images adapté soit sur le microscope polarisant, soit sur le goniomètre, étend considérablement le champ d'application de ces instruments d'optique. Ce tube, formé d'une photo-cathode sensible à l'infra-rouge proche et d'un écran-anode fluorescent, convertit les images infra-rouges invisibles en images visibles.*

A partir de ces images visibles, il est possible d'effectuer les mesures optiques usuelles réalisées dans le domaine visible du spectre lumineux.

La présente note résume les premiers résultats obtenus dans l'étude des propriétés optiques des minéraux opaques à l'aide de l'oculaire convertisseur d'images.

INTRODUCTION.

L'étude approfondie et précise des propriétés optiques des minéraux opaques a toujours été particulièrement difficile pour les minéralogistes. Il était en effet impossible d'employer les méthodes optiques classiques utilisant le microscope polarisant et le goniomètre, en lumière visible.

Les minéraux opaques n'étaient donc connus que par leurs propriétés physiques (forme des cristaux, densité, dureté) et leurs réactions chimiques en présence de divers réactifs.

Un sensible progrès fut réalisé lorsque, à ces moyens, vint s'ajouter l'examen des surfaces polies en lumière réfléchie.

En 1935, BAILLY [1, 2, 3] ⁽¹⁾ entreprend l'étude systématique des minéraux opaques dans l'infra-rouge proche. La méthode d'étude consiste à substituer à l'oculaire du microscope ou du goniomètre une cellule photo-électrique sensible à l'infra-rouge. Les variations d'intensité lumineuse dues aux phénomènes optiques étudiés sont donc transformées en variations de courant, amplifiées et lues sur un galvanomètre. La difficulté d'interprétation des résultats obtenus et d'autres inconvénients d'ordre technique empêchèrent la méthode d'entrer parmi les techniques courantes du laboratoire.

En 1958, A. BEUGNIES [4] a mis au point une méthode d'étude des phénomènes d'optique cristalline observables par réflexion convergente de la lumière sur les surfaces polies. Elle facilite la détermination des minéraux opaques en précisant optiquement certaines propriétés.

Nous avons pensé appliquer à l'étude des propriétés optiques des minéraux opaques une technique nouvelle couramment utilisée dans certaines recherches biologiques et médicales, à des fins militaires (sniperscope, snooperscope,...) et en spectroscopie infra-rouge ⁽²⁾.

PRINCIPE D'ÉTUDE AU MICROSCOPE.

Une lame mince de 0,01 à 0,03 mm, non couverte, taillée dans le minéral à étudier, est placée sur la platine du microscope et éclairée à l'aide d'une puissante source de rayons infra-rouges proches (8.000 à 12.000 Å). L'image invisible formée est reçue sur la photo-cathode d'un tube convertisseur d'images qui la transforme en une image visible sur l'écran-anode fluorescent.

A partir de cette image visible, on effectue toutes les mesures usuelles réalisées en lumière visible sur les minéraux transparents : biréfringence, angle des axes, angle d'extinction, signe optique.

Les mesures classiques à l'aide de la platine de Federov se transposent aisément aux minéraux opaques étudiés dans le proche infra-rouge.

⁽¹⁾ Les chiffres entre [] renvoient à la bibliographie *in fine*.

⁽²⁾ Voir aussi note annexe.

MESURE DES INDICES DE RÉFRACTION AU GONIOMÈTRE DE BABINET.

Pour la mesure des indices de réfraction, on emploie le goniomètre de Babinet sur la lunette duquel on adapte le tube convertisseur d'images. La méthode de mesure est exactement semblable à celle utilisée pour la mesure des indices de réfraction des minéraux transparents en lumière visible.

Pendant, certaines précautions sont à prendre pour la taille des prismes. Leur angle sera compris entre 4 et 7°, et les faces seront parfaitement polies et planes près de l'arête; celle-ci sera aussi homogène que possible (éviter la présence de gangue, par exemple).

On sait que dans la mesure de l'indice de réfraction basée sur l'angle de déviation minimum D_m du prisme, l'indice de réfraction se calcule par la formule suivante :

$$n = \frac{\sin \frac{D_m + A}{2}}{\sin \frac{A}{2}},$$

expression dans laquelle A est la valeur de l'angle du prisme.

En différentiant cette formule, on peut démontrer [5] que l'erreur relative sur la mesure de n est donnée par l'expression :

$$\frac{\Delta n}{n} < \frac{1}{2} (n + 2) 3 \cdot 10^{-4} \cdot \cotg \frac{A}{2}.$$

Cette expression montre que l'erreur relative augmente avec l'indice du milieu et pour des valeurs décroissantes de l'angle du prisme. L'angle des prismes étant petit (4 à 7°) et les indices des minéraux opaques accusant des valeurs très élevées (2,1 et plus), l'erreur $\Delta n/n$ ne sera pas négligeable, et seule la première décimale sera connue avec précision.

Le principe de ces méthodes de mesures étant connu, voyons à présent quelques résultats expérimentaux auxquels leur application nous a conduits.

A. — ÉTUDE AU MICROSCOPE.

Nous avons pu constater la transparence dans le proche infra-rouge des minéraux opaques suivants :

Sulfures	Stibine	Sb_2S_3 .
	Molybdénite	MoS_2 .
Sulfosels	Argyrodite	Ag_8GeS_6 .
	Stephanite	Ag_5SbS_4 .
	Pyrargyrite	Ag_3SbS_3 .
	Proustite	Ag_3AsS_3 .
	Tetraédrite	$Cu_{10}(Zn, Fe, Cu)_2Sb_4S_{13}$.
	Tennantite	$Cu_{10}(Zn, Fe, Cu)_2As_4S_{13}$.
	Famatinite	Cu_3SbS_4 .
	Enargite	Cu_3AsS_4 .
	Bournonite	$PbCuSbS_3$.
	Boulangerite ...	$Pb_5Sb_4S_{11}$.
Jamesonite	$Pb_4FeSb_6S_{14}$.	
Oxydes simples	Hématite	Fe_2O_3 .
	Ilménites	$FeTiO_3$, $MgTiO_3$ ou $MnTiO_3$.
	Rutile	TiO_2 .
Oxydes multiples ...	Goethite	$HFeO_2$.
	Chromites	$FeCr_2O_4$.
	Columbo- tantalites	$(Fe, Mn)(Cb, Ta)_2O_6$ $(Fe, Mn)(Ta, Cb)_2O_6$.
Tungstates	Wolframites	$MnWO_4 \rightarrow FeWO_4$.

L'examen de ce tableau révèle immédiatement qu'il existe peu de sulfures transparents dans le proche infra-rouge. Par contre, les sulfosels le sont presque tous.

Les propriétés de transparence en lumière visible et aux rayons infra-rouges des minéraux opaques et plus particulièrement des sulfosels, peuvent être déduites assez facilement de la théorie classique de l'onde lumineuse.

Dans un milieu absorbant d'épaisseur s et pour une radiation de longueur d'onde λ , le vecteur vibrant de l'onde lumineuse peut se mettre sous la forme [5] :

$$\bar{E} = \bar{a} \cdot e^{2\pi k \frac{s}{\lambda}} \cdot \cos \left(t - \eta \frac{s}{c} \right) \omega,$$

relation dans laquelle k , η , c désignent respectivement l'indice d'extinction, l'indice de réfraction et la vitesse de la lumière dans le vide.

Le coefficient d'absorption $\alpha = 2\pi\epsilon \cdot \frac{\sigma}{\lambda}$ est proportionnel à l'épaisseur traversée et à l'indice d'extinction. Par contre, il est inversement proportionnel à la longueur d'onde λ . En conséquence, les milieux opaques à la lumière visible, peuvent devenir transparents pour des radiations de plus grande longueur d'onde comme celles qui caractérisent l'infra-rouge.

Parmi les minéraux opaques aux radiations visibles, il en est, comme les sulfures et les sulfosels, qui accusent une certaine conductibilité électrique σ , dérivant elle-même de l'existence dans leur structure d'atomes à liaison métallique forte. Généralement, ces minéraux répondent à la formule générale T_nB_m où T représente un métal de transition et B un métalloïde (S, As, Sb, Bi, Te, Se).

Chez la plupart des sulfosels, une certaine proportion d'atomes T est remplacée par des atomes à liaison homopolaire B et leur structure peut être représentée par $(T, B)_nB_m$. Ces minéraux caractérisés par des liaisons métalliques beaucoup plus faibles et même négligeables, sont peu ou pas conducteurs (σ faible).

Précisément, pour les milieux à absorption métallique, l'indice d'extinction peut se mettre sous la forme plus explicite [6] :

$$\epsilon = \frac{\sigma \cdot \lambda}{4\pi\epsilon_0 \cdot \eta \cdot c}$$

Cette relation montre bien que les propriétés de transparence et de conductibilité électrique s'excluent dans certaines limites. Effectivement, les minéraux très conducteurs comme la plupart des sulfures sont rigoureusement opaques. Au contraire, les sulfosels accusent une transparence relative dans le proche infra-rouge, transparence d'autant meilleure que le milieu contient plus d'atomes à polarisabilité marquée comme As et Sb.

Donnons à présent les résultats obtenus par des mesures optiques sur des lames minces de minéraux opaques. Nous donnons également les rares valeurs que nous avons relevées dans certains traités de minéralogie et autres ouvrages [1, 2, 8, 14, 15, 19] :

a) Mesure de biréfringence.

1. Wolframite (section perpendiculaire à la tablette 0, 1, 0) :

Valeurs mesurées : 116,4 - 136,1 - 121,6 - 110,8 - 116,1 - 117,9 - 117 - 121,1.

Valeurs publiées : 132 < B < 173 [1].

2. Goethite :

Valeurs mesurées : 120 - 114,1 - 114,1 - 119,4 - 124,3.

Moyenne 118,3.

Valeur publiée : 119, pour $\lambda = 8500 \text{ \AA}$ [1].

3. Tantalite :

Valeur mesurée : 114,1.

4. Columbite :

Valeurs mesurées : 125 - 125 - 124,6.

5. Columbo-tantalites :

Valeurs mesurées : 134,5 - 135,7 - 138,2 - 136,6 - 137 - 138,7 - 134,1.

Valeurs publiées : B = 130 à 150 [14, 15];

130 à 210.

b) Angle d'extinction.

1. Wolframite :

Valeurs mesurées : $Z \wedge c = 18^\circ - 23^\circ - 22^\circ - 24^\circ - 20^\circ - 21^\circ - 23^\circ$.

Allongement négatif.

Valeur publiée : $Z \wedge c = 17 \text{ à } 21^\circ$ [8, 19].

2. Stibine :

Valeur mesurée : $Z \wedge c = 0$.

c) Détermination de l'uniaxialité ou de la biaxialité par la figure d'axes :

1. Uniaxes : Ilménite, Hématite (Oligiste), Goethite.

2. Biaxes : Tantalite, Columbite, Stibine, Bournonite, Wolframite.

d) Pléochroïsme.

Minéraux pléochroïques : Wolframite, Columbo-tantalite, Stibine.

e) Angle des axes optiques.

L'angle des axes optiques a été mesuré à la platine de Federov suivant la technique habituelle. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1. Boulangérite :

Valeur mesurée : $2E = 58 \text{ à } 61^\circ$, $n = 4,479$, $2V = 20^\circ 52'$.

2. Columbo-tantalites :

Valeurs mesurées : $2E = 69^\circ$, $n = 2,28$, $2V = 48^\circ 18'$;

$2E = 69^\circ$, $n = 2,41$, $2V = 52^\circ 28'$.

Valeurs publiées : $2V = + 34^\circ$ [14, 15].

3. Wolframites :

Valeurs mesurées : $2E = 76^\circ$, $n = 2,435$, $2V = 49^\circ 18'$;

$2E = 78^\circ 36'$, $n = 2,45$, $2V = 50^\circ 26'$;

$2E = 80^\circ 15'$, $n = 2,36$, $2V = 53^\circ 30'$;

$2E = 75^\circ$, $n = 2,35$, $2V = 50^\circ 38'$.

Valeur publiée : $2V = \text{environ } 75^\circ$ [1, 2].

B. — MESURE DES INDICES DE RÉFRACTION
AU GONIOMÈTRE DE BABINET.

Tous les indices de réfraction mesurés au goniomètre de Babinet l'ont été optiquement suivant la technique décrite ci-dessus. Nous donnerons également à titre comparatif quelques valeurs d'indices obtenues dans le proche infra-rouge par une méthode photo-électrique [1, 2].

Nos premiers résultats sont les suivants :

1. Wolframites :

Valeurs mesurées : 2,45 - 2,36 - 2,35 - 2,376 et 2,494 (B = 118 pour 121,6 mesuré au compensateur d'Ehringhaus).

Valeurs publiées : 2,150 à 2,414 [1, 2];
2,220 à 2,400 [19].

2. Boulangérite :

Valeurs mesurées : $n_1 = 4,130$, $n_2 = 4,469$, B = 339;
 $n_1 = 4,176$, $n_2 = 4,489$, B = 313.

3. Tétrahédrite :

Valeur mesurée : $n = 3,04$.

Valeur publiée : $n = 2,914$ à 3,128 (variable avec teneur en Sb) [1, 2].

4. Stibine :

Valeurs mesurées : $n_1 = 4,305$, $n_2 = 3,563$, B = 742;
 $n_1 = 4,203$.

Valeurs publiées : $N_x = 3,194$.
 $N_y = 4,046$, B = 1,109 pour $\lambda = 7600 \text{ \AA}$.
 $N_z = 4,303$. [1, 2].

5. Molybdénite :

Valeurs mesurées : $n = 4,177$;
 $n = 4,043$.

Valeurs publiées : $N_o = 4,336 \pm 0,007$.
 $N_c = 2,035$ pour $\lambda = 8520 \text{ \AA}$ [1, 2].

6. Columbo-tantalites :

Valeurs mesurées : $n = 2,28$;
 $n = 2,11$.

Valeurs publiées : $N_x = 2,36 \pm 0,02$ 2,19 \pm 0,01;
 $N_y = 2,32 \pm 0,02$ 2,25 \pm 0,01 2,3 - 2,4 2,12;
 $N_z = 2,43 \pm 0,02$ 2,34 \pm 0,01 [14, 15].

7. Chromites :

Valeurs mesurées : $n = 2,58$;
 $n = 3,03$.

Valeurs publiées : 2,054 à 2,118 [2].

8. Ilménite :

Valeur mesurée : $n = 2,81$.

Valeur publiée : $n_o = 2,31$ à 2,481;
 $n_E = 1,95$ à 2,21 pour λ_{Na} .

C. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

L'utilisation du convertisseur d'images ouvre de très belles possibilités d'étude optique des minéraux opaques en microscopie et en goniométrie dans l'infra-rouge proche.

Lorsque des améliorations techniques auront été apportées à l'appareillage, nous nous proposons de rechercher la relation qui existe entre la composition chimique des minéraux opaques et leurs propriétés optiques (indice de réfraction, biréfringence, angle d'extinction, angle des axes optiques). Les familles des Wolframites et des Columbo-tantalites retiendront plus spécialement notre attention.

Mons, juin 1961.

LABORATOIRE DE MINÉRALOGIE
DE LA FACULTÉ POLYTECHNIQUE DE MONS.

NOTE ANNEXE.

Peu après la présentation de la présente note, M. J. LEPERSONNE, Conservateur au Musée Royal de l'Afrique Centrale, m'a signalé que dès 1948, BAILLY avait entrepris aux U.S.A. des recherches sur les minéraux opaques en faisant appel également au tube convertisseur d'images.

Nous ignorions totalement ces travaux, dont la connaissance aurait sans doute considérablement facilité la partie opératoire de nos essais. BAILLY développe principalement des considérations d'ordre technique et fait mention d'essais sur la Molybdénite et la Chromite. Sa mort prématurée, en 1954, l'empêcha vraisemblablement de profiter au maximum des possibilités d'étude offertes par la nouvelle méthode; en effet, les publications de BAILLY ne font pas état de résultats obtenus par l'emploi du tube convertisseur d'images pour l'étude des propriétés optiques des minéraux opaques.

Il nous est agréable de souligner les mérites de RENÉ BAILLY et de faire une place bien légitime à son œuvre de pionnier dans la recherche d'une méthode d'investigation nouvelle pour le minéralogiste :

1. A new tool for infra-red studies. (*Science*, vol. 108, n° 2797, p. 143, 1948.)
2. Nouvelles méthodes de recherches en infra-rouge proche. (*Rev. univ. des Mines*, 9^e sér., t. VI, n° 6, 1950.)

3. Prismatic cleavage of molybdenite. (*Acta crystallographica*, vol. 3, part 6, p. 477, 1950.)

Mons, le 20 octobre 1961.

BIBLIOGRAPHIE.

1. BAILLY, R., 1938, Emploi de l'infra-rouge dans l'étude des minéraux opaques. (*Bull. Ac. roy. Belg., Cl. Sc.*, n° 12, pp. 791-822.)
2. — 1947, Utilisation des radiations infra-rouges dans les recherches minéralogiques et en particulier pour la détermination des minéraux opaques. (*Bull. Soc. Fr. Min. et Cristall.*, t. 70, pp. 49-150.)
3. — 1947, Propriétés optiques de la chromite. (*A.S.G.B.*, t. LXXI, pp. B 51-58.)
4. BEUGNIES, A., 1958, Phénomènes d'optique cristalline observables par réflexion convergente de la lumière sur les surfaces polies. Étude théorique et expérimentale. (*Bull. Soc. belge Géol.*, t. LXVII, fasc. 3.)
5. — Optique cristalline. Mons.
6. — Minéralogie. (A paraître.)
7. CESARÓ, G. et ABRAHAM, A., 1903, La goethite. (*Bull. Ac. roy. Belg., Cl. Sc.*, n° 2, p. 179.)
8. DANA, J. D., 1958, The system of mineralogy. Vol. I et II. John Wiley and Sons, New-York.
9. DERIBERE, M., 1954, Les applications pratiques des rayons infra-rouges. Dunod, Paris.
10. ELLIOT, A., AMBROSE, E. J. and TEMPLE, R., 1948, The polarization of infra-red radiations. (*Journ. Opt. Soc. Amer.*, t. 38, n° 2, février 1948, pp. 212-216.)
11. FOSTER, L. V., 1949, Microscope optics. (*Analyt. Chemist.*, 21, p. 432.)
- 11'. HARVALIK, Z. V., 1948, An electronic eyepiece for spectroscopy of near infra-red. (*Rev. of Scient. Instr.*, vol. 19, pp. 254-257.)
12. HESS, H. L. and SHALLER, W. T., 1933, Colorado ferberite and the wolframite series. (*U. S. Geol. Surv. Bull.*, 583.)
13. JOHNSON, B. K., 1953, Infra-red microscopy. (*Journ. of the Quekett microscopical club*, 3, n° 7, pp. 415-418.)
14. LARSEN, E. S., 1924, The microscopic determination of the nonopaque minerals. (*U. S. Geol. Surv. Bull.*, 679.)
15. LARSEN, E. S. and BERMAN, H., 1934, The microscopic determination of the nonopaque minerals. (*U. S. Geol. Surv. Bull.*, 848.)
16. LOWENTHAL, S., 1955, Dispositif d'observation pour microscope en lumière infra-rouge. (*Rev. opt. théor. et instrum. Fr.*, 34, n° 1, pp. 41-43.)
17. NOMARSKI, G., 1955, Microscopie dans l'infra-rouge. (*Ibid.*, n° 1, pp. 29-41.)
18. SURUGUE, J., 1955, Techniques générales du laboratoire de physique. Vol. 1. (*Service des publications du C.N.R.S.*, Paris.)
19. TRONQUOY, R., 1913, Sur la hubnérite. (*Bull. Soc. Fr. min.*, t. XXXVI, pp. 113-119, avril 1913.)
20. WINCHELL, A. N., 1951, Elements of optical mineralogy. John Wiley Sons, Inc., New-York.