

**Étude de quelques propriétés
des löllingites, mispickels et skuttérudites
(optique — diffraction X — microdureté — A.T.D.) (*)**,

par F. ROBASYNSKI.

INTRODUCTION.

Les arséniures et les arséno-sulfures de fer faisant partie des groupes de la löllingite et du mispickel sont des bisulfures du type AX_2 avec A représentant un métal de transition tel Fe, et X un submétalloïde tel As et S.

Le groupe de la löllingite ($FeAs_2$) rassemble principalement la safflorite $(Co, Fe)As_2$, la rammelsbergite $NiAs_2$ et la marcassite FeS_2 tandis que le groupe du mispickel ($FeAsS$) réunit le glaucodot $(Co, Fe)AsS$, la gudmundite $(FeSbS)$ et la wolfachite $Ni(AsSb)S$.

La löllingite et le mispickel se distinguent assez difficilement par simple observation de surfaces polies au microscope polarisant. L'objectif poursuivi au cours de cette étude a été de pouvoir caractériser ces minéraux par des grandeurs facilement mesurables.

Un autre point sur lequel nous aurions aimé jeter quelque lumière consistait dans la recherche des variations des diverses propriétés de ces minéraux en fonction des teneurs en métaux pouvant substituer le fer tels que le nickel et le cobalt. Mais nous n'avons pas pu nous procurer des échantillons répondant à ces conditions. Pourtant, selon C. PALACHE (1946) et A. A. GODOVIKOV (1961), la löllingite peut contenir jusqu'à 5-7 % de cobalt et le mispickel 8 %. Il faut toutefois signaler que P. RAMDHOR (1960) émet de sérieuses réserves sur la miscibilité importante existant entre la löllingite, la safflorite et la rammelsbergite admise par E. H. ROSEBOOM (1957). Rappelons que ce dernier auteur avait réalisé des essais de miscibilité au laboratoire à 800°.

Sur tous les échantillons de provenance pourtant très diverse, il nous a été impossible de trouver des teneurs notables de métaux

(*) Texte remis en séance.

autres que le fer. Dans les löllingites de neuf contrées différentes, il n'a pu être décelé que 0,4 % de cobalt au plus et il en a été pratiquement de même pour les mispickels. Seul l'échantillon n° 46 montre 4 % de nickel, mais cet élément n'appartient pas au réseau de la löllingite : l'observation d'une surface polie entre nicols croisés montre la présence de fines lamelles de rammelsbergite associée à la löllingite. Dans la mesure du possible nous avons donc écarté tout échantillon qui, en surface polie, se révélait formé d'une association fine de plusieurs minéraux.

Un autre groupe abordé dans cette étude concerne les skuttérudites. Selon A. A. GODOVIKOV (1961), deux espèces minérales limitent la série isomorphe : d'une part la skuttérudite proprement dite, surtout cobaltifère (Co, Ni)As₃, d'autre part la chloanthite, surtout nickelifère (Ni, Co)As₃. Les smaltines, à teneurs variables en nickel, cobalt et fer constituent les termes de passage reliant ces deux espèces.

Souvent chaque individu s'est formé par accroissement autour d'un germe et chaque zone peut contenir des teneurs variables en soufre, arsenic, nickel, cobalt, fer.

Nous n'avons fait qu'aborder l'étude de ce groupe complexe lui réservant ultérieurement une attention plus soutenue.

1. ANALYSE CHIMIQUE.

Les löllingites et les mispickels ont été analysés au moyen de la méthode classique par voie humide : la silice par insolubilisation, le soufre par précipitation, l'arsenic par distillation de AsCl₃ à 107° et titration au bromate de sodium. Pour le dosage du nickel, du cobalt, du cuivre et du fer à partir de solutions globales, on a utilisé l'absorptiomètre Specker à filtres. Les résultats de l'analyse chimique en pourcentages pondéraux des oxydes composants sont réunis dans les trois tableaux récapitulatifs 4, 5 et 6 (1).

Les minéraux se rattachant au groupe des skuttérudites ont été soumis à une analyse qualitative par spectrofluométrie X sur un appareil Siemens doté d'une anticathode d'or et de deux compteurs (scintillateur et flux gazeux selon les longueurs d'onde du rayonnement de fluorescence émis par chaque élément).

(1) Analyste : O. BALEINE (Faculté Polytechnique, Mons).

2. DIFFRACTOMÉTRIE X.

Un diffractomètre Siemens Kristalloflex 4 équipé d'une anticathode de cobalt a permis de contrôler l'identité des échantillons par un simple repérage angulaire des réflexions sélectives.

Conditions expérimentales adoptées :

Tension tube	25 KV.
Courant tube	16 mA
Diaphragme d'ouverture	1,2 mm.
Diaphragme compteur	0,3 mm.
Filtre	fer.
Tension d'alimentation du compteur (à scintillateur)	700 V.

TABLEAU 1. — Résultats des études diffractométriques.

Löllingites.

Indice des raies	PEACOCK (1944)	d mesurés (Å) pour 10 échantillons
(020)	2,99	2,994 2,994 2,980 2,973 2,991 2,976 2,988 2,990 2,984 2,981
(101)	2,53	2,530 2,534 2,544 2,531 2,546 2,549 2,532 2,534 2,539 2,532
(111)	2,33	2,332 2,332 2,340 2,331 2,346 2,343 2,331 2,334 2,336 2,331

Mispickels.

Indices des raies	BUERGER (1932)	d mesurés (Å) pour 8 échantillons
(301) (020)	2,81	2,839 2,840 2,847 2,863 2,837 2,835 2,843 2,855
(202)	2,66	2,679 2,679 2,678 2,681 2,678 2,680 2,678 2,670
(222)	1,949	1,944 1,947 1,947 1,950 1,943 1,946 1,943 1,946

Echantillon : en poudre, broyé à 50 μ .

Pour les comptages, le générateur « haute tension » du tube et la baie électronique ont toujours été utilisés en régime de fonctionnement stabilisé.

Plusieurs raies caractéristiques ont été relevées et notées dans les tableaux de résultats. Elles correspondent très sensiblement aux valeurs proposées par l' I.A.S.T.M. comme le montre le tableau comparatif n° 1.

3. OBSERVATION AU MICROSCOPE POLARISANT.

De bonnes descriptions des aspects en surface polie des trois groupes de minéraux étudiés sont données par P. RAMDHOR (1960), H. VINCENNE (1954 et notes diverses) et A.A. GODOVIKOV (1961).

Löllingite.

FeAs_2 -Orthorhombique-D(Mohs)=5 à 5,5. Bon poli. Eclat blanc pur, plus clair que le mispickel qui apparaît jaune.

Pléochroïsme de réflexion de blanc à blanc-jaune pâle visible surtout à la limite des cristaux. R =environ 53. Structure aciculaire, fibrolamellaire, souvent en cristaux idiomorphes losangiques allongés; parfois quelques agrégats étoilés; parfois des zones d'accroissement. La cataclase est fréquente : les cristaux sont souvent traversés par des minéraux postérieurs (gangue, chalcopyrite, blende...). Ce phénomène se conçoit très bien puisque la löllingite peut cristalliser de la fin du stade pegmatitique au stade hydrothermal.

Entre nicols croisés, l'anisotropie est vive, les teintes sont fraîches et lumineuses (bleu ciel clair à jaune bronzé).

Les macles sont rares, mais on observe assez fréquemment des traînées les simulant.

Une attaque avec FeCl_3 se réalise en une heure alors que pendant un même laps de temps le mispickel n'est pas attaqué. NO_3H n'est pas coloré en vert.

Mispickel.

FeAsS . Monoclinique pseudo-orthorhombique, clivage m assez net. D(Mohs)=5,5 à 6. Généralement en relief par rapport aux autres minéraux. Poli moins bon que la löllingite. Pléochroïsme de réflexion bien visible à la limite des grains : jaunâtre à blanc-jaune. R =environ 50. Clivages parfois visibles. Structure rarement aciculaire. Souvent les agrégats sont constitués de cristaux à sections losangiques trapues. Le mispickel apparaissant au début des paragéneses est souvent brisé et injecté de minéraux postérieurs.

Entre nicols croisés, les teintes de polarisation apparaissent beaucoup plus foncées que celles de la löllingite. Les macles ne sont pas rares.

NO_3H concentré attaque sélectivement le mispickel en cinq secondes alors que la löllingite reste inaltérée.

Remarque : Pour tous les minéraux des groupes de la löllingite et du mispickel il est plus aisé de distinguer les différentes nuances des teintes de polarisation en décroisant les nicols de $1^\circ 5$ environ.

Skuttérodites.

Selon A. A. GODOVIKOV (1961), il faut voir plusieurs termes dans ce groupe complexe :

la skuttérodite proprement dite est un arséniure de cobalt non zoné dans lequel la quantité de (fer + nickel) substituant isomorphiquement le cobalt ne dépasse pas 30 % de la somme des atomes des trois métaux :

la chloanthite est un arséniure de nickel non zoné dans lequel la quantité de cobalt ne dépasse pas 20 % de la somme des atomes de (fer + nickel + cobalt) ;

les smaltines sont des minéraux de composition intermédiaire et représentent un mélange isomorpho-zonal.

Tous ces minéraux cristallisent dans le système cubique. D (Mohs) = 5,5 à 6. Poli bon et facile. Teinte blanc pur. Non pléochroïque. R = environ 60. Structure souvent massive en grands cristaux, présentant les faces du cube ou de l'octaèdre.

Parfois une très légère anisotropie peut apparaître dans les zones des smaltines.

La skuttérodite proprement dite et la chloanthite ne sont pas zonées. Les smaltines, après un certain temps d'altération à l'air ou après une attaque à NO_3H concentré en 30 secondes, manifestent une zonalité dépendant des proportions d'arsenic.

4. POUVOIR RÉFLECTEUR ET DISPERSION DE LA BIRÉFLECTENCE.

Les pouvoirs réflecteurs sont mesurés suivant la méthode classique fondée sur la comparaison des flux lumineux réfléchis par une surface étalon (standard de Leitz $R=90\%$ pour une longueur d'onde de $575\text{ m}\mu$) et par la surface étudiée.

Le microscope Ortholux de Leitz muni d'une lampe à filament de tungstène (6 V, 5 A) alimentée en courant continu par une batterie fournit une lumière blanche (filtre 575 m μ) qui, après réflexion sur la section polie au travers d'un objectif 16 \times , est dirigée sur une cellule de mesure à couche d'arrêt au sélénium. La cellule émet un courant proportionnel au flux reçu et mesuré à l'aide d'un galvanomètre très sensible type Multiflex.

Comme les löllingites et mispickels possèdent une anisotropie de réflexion, nous avons noté les pouvoirs réflecteurs minima et maxima pour chaque plage.

A ce sujet nous avons dû faire une remarque concernant la dispersion des pouvoirs réflecteurs principaux.

Dispersion de la biréflexence.

On sait que les minéraux accusant le phénomène de biréflexence possèdent deux pouvoirs réflecteurs r_1 et r_2 portés par les lignes neutres. De plus, l'intensité de la réflexion suivant les lignes neutres varie avec la longueur d'onde de la lumière utilisée. On a donc mesuré r_1 et r_2 pour une löllingite et un mispickel en faisant varier la longueur d'onde de 20 en 20 m μ .

Pour cela, on détermine la position des lignes neutres en conoscopie et, revenant en orthoscopie, on mesure r_1 et r_2 pour deux positions correspondant à deux « croix noires » successives. On obtient de cette façon les courbes de dispersion de r_1 et r_2 (fig. 1) qui se croisent pour une longueur d'onde de 510 m μ pour la löllingite et de 570 m μ pour le mispickel, démontrant ainsi une isotropie de réflectence pour ces deux minéraux.

Résultats.

Pour les löllingites, les pouvoirs réflecteurs s'échelonnent entre 52 % pour le minimum et 55,6 % pour le maximum, les moyennes des maxima et des minima se situant à 53-54,5 %.

Les pouvoirs réflecteurs des mispickels, nettement plus faibles, sont compris entre 51,2 % et 54 % avec des moyennes situées à 52,8-53,5 %.

Les minéraux du groupe des skuttérudites sont isotropes et de ce fait ne possèdent qu'un seul pouvoir réflecteur qui évolue de 54 à 56,5 %, ce qui peut faire paraître relativement faible par rapport aux valeurs données dans la littérature (H. VINCENNE : 60 %, P. RAMDHOR : 60,5 %; S. H. U. BOWIE : 55,8 %; A. A. GODOVIKOV : 55 à 60 %). Les écarts remarquables sont dus au fait que les plages

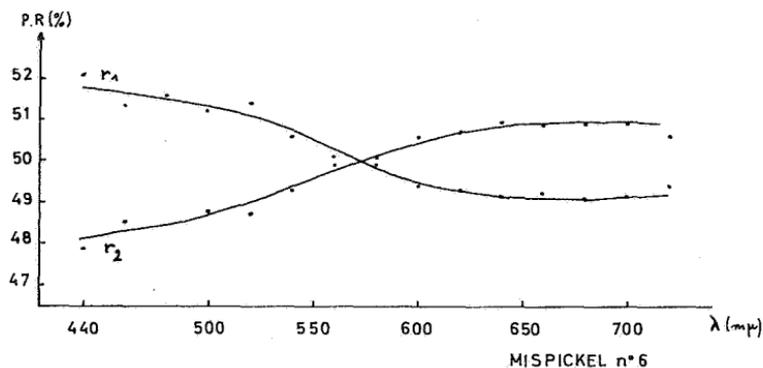
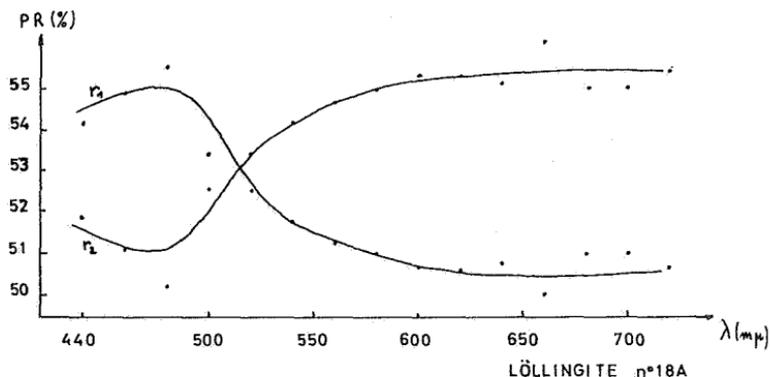


fig.1 - DISPERSION DE LA BIREFLECTENCE.

utilisées pour nos mesures contenaient parfois des inclusions ou des fissures qui provoquent une diminution du pouvoir réflecteur.

5. ELLIPSOMÉTRIE EN RÉFLEXION NORMALE SUR LES MINÉRAUX ANISOTROPES.

Une onde lumineuse devient elliptique quand elle est réfléchiée par une surface polie de minéral absorbant (A. R. HALLIMOND, 1956; E. CAMERON, 1961; A. BEUGNIES, 1967; A. BEUGNIES et C. MOZAFARI, 1968).

On caractérise cette onde par deux grandeurs mesurables :

l'angle de rotation γ formé entre la direction du grand axe de l'ellipse et le plan de polarisation OP correspondant à la direction

de la vibration rectiligne incidente. Cet angle se mesure en orthoscopie sur un microscope polarisant à l'aide d'un oculaire analyseur de Wright et d'une lame de Nakamura;

le rapport du petit axe au grand axe de l'ellipse, c'est-à-dire

$\frac{Y}{X} = \text{tg } \delta$. On compense l'ellipticité de la vibration réfléchie en inter-

posant sur le trajet des rayons lumineux un mica tournant elliptique dont le retard fixe Δ_0 vaut $1/20$ de la longueur d'onde du sodium (le déphasage φ_0 est égal à $360^\circ/20$). Le rôle du mica est d'annuler le déphasage existant entre les vibrations composantes orthogonales et il donne un angle d'extinction Θ .

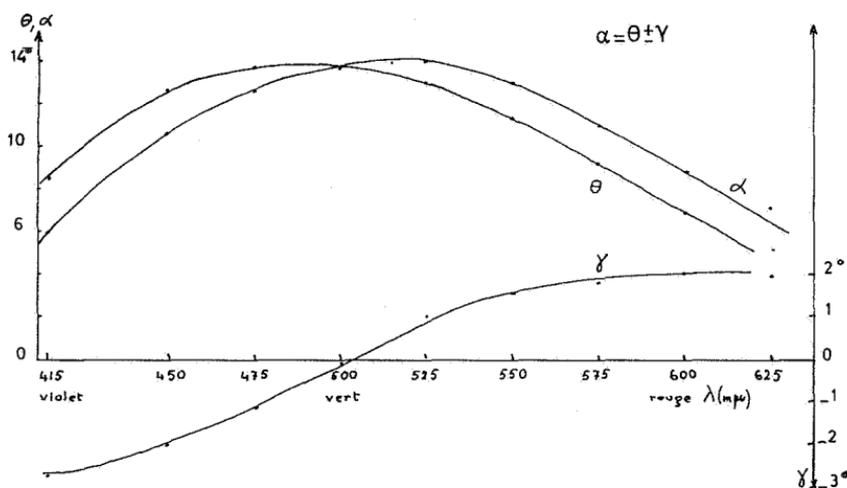


fig.2. ELLIPSOMETRIE EN REFLEXION NORMALE (avec monochromateur).

DISPERSION DES ANGLES γ, θ, α .

La mesure s'établit en conoscopie à 45° de la position « croix noire ». L'angle d'ellipticité 2δ se déduit par la relation :

$$\text{tg } 2\delta = \text{tg } \varphi_0 \cdot \sin 2\alpha \quad \text{avec } \alpha = \Theta \mp \gamma.$$

Remarque.

Les valeurs des angles γ , Θ et α varient avec la longueur d'onde comme on peut le voir avec l'exemple de la löllingite n° 18 sur le graphique de la figure 2.

On établit que $\alpha = \Theta - \gamma$ quand la direction du grand axe de l'ellipse repérée en orthoscopie avec l'analyseur de Wright se trouve orientée dans le même sens que la rotation du mica tournant. Dans le cas contraire γ est positif.

D'après le graphique de la figure 2, il apparaît que α — et par suite 2δ — est maximum quand on travaille avec une lumière jaune-vert ($\lambda = 525 \text{ m}\mu$). Pour le mispickel, le maximum se situe pour des longueurs d'onde un peu plus grandes ($= 550$ à $560 \text{ m}\mu$).

Résultats.

E. CAMERON (1961) donne une valeur d'ellipticité uniquement pour le mispickel : $2\delta = 2^{\circ}8$. Nos mesures montrent des 2δ un peu plus faibles : $1^{\circ}6$ en moyenne.

La löllingite présente une ellipticité toujours beaucoup plus grande, supérieure à $5^{\circ}3$ et atteint une valeur maximum de $7^{\circ}6$ (pour $\lambda = 525 \text{ m}\mu$) pour des sections orientées de telle façon que l'anisotropie soit maximale.

6. ELLIPSOMÉTRIE

PAR RÉFLEXION OBLIQUE POUR LES MINÉRAUX ISOTROPES.

La connaissance de l'indice de réfraction n et de l'indice d'extinction k d'un milieu réfléchissant isotrope et absorbant permet au minéralogiste d'ajouter des éléments d'identification précieux pour les minéraux opaques et isotropes.

Après les travaux de A. BEUGNIES (1967), on arrive à calculer n et k en mesurant successivement :

l'angle de rotation γ de la vibration elliptique réfléchie en orthoscopie,

l'angle d'ellipticité 2δ en conoscopie sachant que

$$\text{tg } 2\delta = \text{tg } \varphi_0 \cdot \sin 2\alpha \quad \text{avec } \alpha = \Theta \mp \gamma.$$

En pratique, si l'on veut déterminer uniquement les grandeurs caractéristiques des minéraux, il n'est pas nécessaire de calculer n et k qui dérivent directement de γ et de δ .

Les mesures des deux angles s'effectuent à l'aide d'un microscope coiffé d'un oculaire de Wright pouvant recevoir une lame de Nakamura et muni, en outre, d'une platine théodolite permettant d'orienter une surface polie à 45° de la direction du faisceau lumineux monochromatique incident ($\lambda = 589 \text{ m}\mu$), lui-même polarisé à 45° de la normale au plan d'incidence (cf. fig. 3).

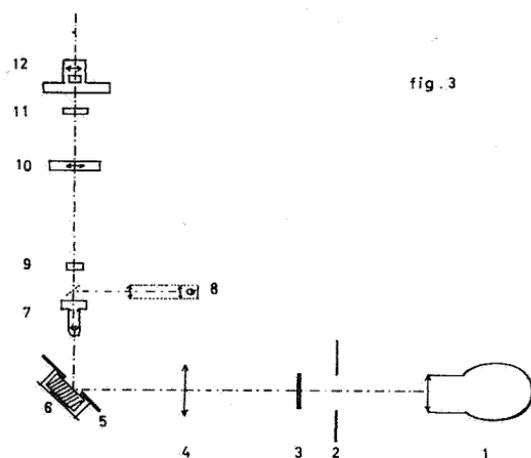


fig. 3

 TRAJET DU FAISCEAU LUMINEUX EN ELLIPSOMETRIE
 PAR REFLEXION OBLIQUE

- 1 Source monochromatique (589 m μ .)
- 2 Diaphragme
- 3 Polariseur tournant
- 4 Lentille collimatrice
- 5 Platine de Federov à 45°
- 6 Surface polie fixée à la platine
- 7 Objectif 8 à 12 X
- 8 Illuminateur et lamelle auxiliaires escamotables
- 9 Mica elliptique
- 10 Lentille de Bertrand
- 11 Lamme de Nakamura
- 12 Oculaire analyseur de Wright

Les valeurs de n et k sont obtenues à partir de γ et 2δ à l'aide des expressions (A. BEUGNIES, 1967) :

$$n^2 - k^2 = p^2 - q^2 + 1/2,$$

$$nk = pq,$$

$$p = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\cos 2\delta \cdot \sin 2\gamma}{(1 - \cos 2\gamma \cdot \cos 2\delta)},$$

$$\frac{q}{p} = \frac{\operatorname{tg} 2\delta}{\sin 2\gamma},$$

qui conduisent au calcul du pouvoir réflecteur théorique avec la relation :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}.$$

Résultats.

Les skuttérudites montrent un angle γ compris entre 6 et 6°7 et une ellipticité 2δ évoluant entre 10°2 et 12°5. A titre de comparaison, la gersdorffite (NiAsS) et la carrolite (Co₂CuS₄) présentent respectivement un angle γ de 8°3 et 8°8 et un angle 2δ de 13°1 et 14°4. Ces valeurs goniométriques apparaissent très intéressantes quand il s'agit de distinguer des minéraux isotropes qui en orthoscopie classique ne possèdent que peu de caractères distinctifs.

On notera aussi que les pouvoirs réflecteurs calculés correspondent très sensiblement aux pouvoirs réflecteurs mesurés par la méthode photométrique habituelle (cf. tableau récapitulatif n° 6).

7. MICRODUROMÉTRIE.

La microdureté des minéraux est mesurée au microduromètre de Leitz doté d'un pénétrateur de Vickers. La durée de descente de la pointe diamantée a été fixée à 35 secondes et la durée de pénétration à 10 secondes. Une charge de 200 g donne des empreintes dont les diagonales avoisinent 25 à 30 μ . Chaque valeur de microdureté est une moyenne arithmétique de dix mesures sur des empreintes non déformées. A titre de contrôle nous avons voulu nous assurer que la microdureté ne varie pas en fonction de la charge. Les essais ont été réalisés sur la löllingite n° 16 en échelonnant les poids de 50 à 500 g. Les valeurs de microdureté mesurées représentées ci-après confirment les données de V. E. LYSAGHT, 1960 (*in* E. PÄRNAMAA, 1963, p. 33).

Löllingite n° 16.

Charge (en g)	HVm (en kg/mm ²)
50	324
100	320
200	306
300	322
500	308

Par contre, la microdureté varie fortement avec l'orientation de la section pour un même cristal. Pour déceler l'importance de cette variation, nous avons choisi trois monocristaux de la löllingite n° 18 polis soigneusement sur trois faces orthogonales. Les résultats indiqués dans le tableau 2 montrent que la microdureté peut passer du simple au double selon l'orientation du cristal.

TABLEAU 2. — Variation de la microdureté de la löllingite en fonction de l'orientation.

	Échantillon	18 A	18 B	18 C
Aspect des sections entre nicols croisés		HV (kg/mm ²)		
	Anisotropie forte	593	589	572
	Anisotropie moyenne	516	520	512
	Anisotropie faible	310	312	445

L'observation de chacune des faces polies au microscope polarisant fait apparaître que les microduretés les plus fortes s'obtiennent sur les sections montrant la plus forte anisotropie.

Résultats.

Les microduretés moyennes établies à partir de séries de dix mesures sur trois plages différentes sont rassemblées dans le tableau 3 et comparées avec les valeurs publiées par E. PÄRNAMAA (1963), F.M. NAKHLA (1956) et BOWIE-TAYLOR (1958).

TABLEAU 3. — Valeurs des microduretés.

Minéral	NAKHLA	BOWIE-TAYLOR	PÄRNAMAA	ROBASZYNSKI
Löllingites	772	421-456	400-550	441-650
Mispickels	1.018	1.040-1.140	500-950	770-920
Skuttérodites	681	589-724	520-650	560-870

8. ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE.

Les réactions d'oxydation des métalloïdes contenus dans les minéraux arséniés et sulfurés étant fortement exothermiques, il est recommandé de diluer à 6 % les poudres à analyser avec de l'alumine si l'on utilise cette substance comme témoin.

L'ensemble employé au cours des essais thermiques est un matériel Linseis avec lequel nous avons adopté les constantes de travail suivantes :

montée en température du four : $10^{\circ}/\text{min}$,
 tête de mesure à creusets de platine contenant 1 g du mélange
 alumine + minéral broyé à 50μ ,
 témoin : alumine,
 couples : Pt, Pt.Rh,
 atmosphère : air,
 tassement : très léger,
 enregistreur :
 t $10 \text{ mV}/25 \text{ cm}$,
 Δt $0,2 \text{ mV}/25 \text{ cm}$.

Résultats.

Les löllingites présentent une réaction exothermique intense entre 630 et 645° précédée de quatre à cinq accidents également exothermiques plus ou moins importants.

Les mispickels montrent une réaction exothermique intense à une température un peu plus faible que les löllingites située entre 585 et 620° . Elle est précédée également par deux ou trois pics exothermiques généralement assez petits.

Quant aux skuttérudites, les températures des réactions sont beaucoup plus capricieuses. Ces variations doivent probablement se trouver en rapport avec les compositions chimiques très fluctuantes des minéraux constituant ce groupe.

Nota. — L'agressivité vis-à-vis des métaux des gaz dégagés au cours des réactions thermiques a souvent provoqué la détérioration des creusets et des thermocouples en platine.

Si des études thermiques plus générales devaient se poursuivre, il faudrait envisager l'utilisation de creusets et de couples pouvant se remplacer facilement (cf. C. LÉVY, 1966).

Minéral	No Ech.	Anisotropie (teinte)	P.R.(%) étalon: 90%	25(en) $\lambda =$ 525m μ	Analyse chimique								Diffraction X (dÅ)			H Vm (kg/mm ²)	Analyse Thermodifférentielle (T ⁺) en °C.					
					Si O ₂	S	As	Co	Ni	Cu	Fe	Total	#(020)	#(101)	(111)		s=petit, ms=petit à moyen, m=moyen, l=grand.					
LÖLLINGITE (Manono-Congo)	FeAs ₂	16a	52 - 54,2	6,9	0	0	71,66	0	0	0	26,69	98,35	2,994	2,530	2,332	314	220(s) 230(m) 220(s)	410(m) 400(m) 400(m)	465(ms) 465(ms) 470(m)	525(m) 525(m) 520(m)	610(m) 610(m) 610(ms)	630(l) 640(l) 655(l)
LÖLLINGITE (Manono-Congo)	II	18a	54 - 55,6	7,6	1,21	0,05	71,30	0	0	0	27,00	99,56	2,994	2,534	2,332	444	230(s)	415(m)	480(m)	520(m)	610(m)	645(l)
LÖLLINGITE (Reichstein-Silésie)	II	20	—	5,1	9,19	1,33	60,15	0,01	0	0,02	22,99	93,69	2,980	2,544	2,340	595	190(s)	410(ms)	490(m)	520(m)	620(m)	645(l)
LÖLLINGITE (St ^e Marie aux Mines-Fr)	II	46	53,6 - 54	5,2	7,61	0,04	62,05	0,66	4,04	0,73	24,82	99,95	2,973	2,531	2,331	598	250(s)	410(s)	485(ms)	550(ml)	—	630(l)
LÖLLINGITE (Hartz)	II	48	53 - 54	6,0	0,44	4,18	64,20	tr	0	0,1	27,32	96,24	2,991	2,546	2,346	600	250(s) 200(s)	405(s) 405(s)	480(m) 485(m)	530(m) 530(m)	620(ml) 610(m)	640(l) 640(l)
LÖLLINGITE (Reichstein-Silésie)	II	49	52 - 54,6	5,3	5,92	2,50	63,70	0,04	0,04	0,04	26,15	98,39	2,976	2,549	2,343	610	210(s)	405(ms)	480(m)	520(m)	620(m)	630(l)
LÖLLINGITE (Bon Azzer-Maroc)	II	63	—	—	26,57	0,55	52,94	0,53	0,1	tr	19,19	100,04	2,988	2,532	2,331	441	—	420(s)	480(s)	530(s)	610(ml)	645(l)
LÖLLINGITE (Schlodming - Styrie)	II	71	54 - 55,6	3,7	0,03	0	68,96	0,01	0,09	0,02	30,11	99,22	2,990	2,534	2,334	650	—	410(ms)	480(m)	540(m)	620(ml)	650(l)
LÖLLINGITE (Kuortane - Finlande)	II	77	52,4-53,8	3,8	1,25	1,08	67,90	0,02	0,09	tr	29,18	99,52	2,984	2,539	2,336	535	220(ms)	420(ms)	490(m)	530(m)	640(m)	640(l)
LÖLLINGITE (Mangualda-Portugal)	II	100	52,4-54	3,8	0,09	0,96	68,96	0,02	0,05	0,06	29,84	99,98	2,981	2,532	2,331	475	—	420(ms)	480(m)	530(m)	625(m)	655(l)
RAMMELSBERGITE (Reichelsdorf - Saxe)	NiAs ₂	82	58 - 58,7	2,9	Spectrofluorescence	qualitative	X	(x)	X							530		400(l)		530(m)	610(m)	690(l)
SAFFLORITE (Bicher - Hesse)	CoAs ₂	84	56,8-57,6	0,9			X	X	(x)	(x)	(x)							505				520(m)

Tableau 4 - Propriétés des löllingites.

Minéral	No Ech.	Anisotropie (teinte)	P.R. (%) étalon: 90%	2D(en°) λ = 525mμ	Analyse chimique								Diffraction X(dÅ)			HVm (kg/mm ²)	Analyse Thermodifférentielle (T ⁺) en °C.				
					SiO ₂	S	As	Co	Ni	Cu	Fe	Total	(301)(020)	# (202)	(222)						
MISPICKEL (Bresil)	FeAsS 2b	monocristal. Teintes bleu gris toncé à bronze foncé.	51,2-52	1,35	0	20,25	45,62	0	0	0	34,26	100,13	2,839	2,679	1,944	870		400(s)	520(m)	600(l)	
MISPICKEL	II 5	monocristaux. Teintes foncées.	52,5-53,4	1,60	3,11	18,28	44,27	0,11	0,16	0,08	32,34	98,35	2,840	2,679	1,947	790	260(s)	380(s)	520(m)	570(l)	710(vs)
MISPICKEL (Court-St-Etienne)	II 6	structure parfois lamellaire. Teintes sombres.	53,4-54	1,50	1,49	17,69	41,45	0	0	0	39,43	100,06	2,847	2,678	1,947	770	200(s) 260(s) 220(s)	350(s) 370(s) 380(s)	520(m) 520(m) 520(m)	600(l) 590(l) 620(l)	690(vs) 790(vs)
MISPICKEL	II 11	structure mosaïque et parfois lamellaire. Teintes assez vives.	53,1-53,9	1,80	1,16	16,72	48,93	0	0	0	33,78	100,59	2,863	2,681	1,950	810	220(s)	370(s)	540(m)	620(l)	
MISPICKEL (Tunisie)	II 13	grands cristaux. Teintes sombres.	52,6-53,9	2,00	0,53	21,41	45,11	0	0	0	32,36	99,41	2,837	2,678	1,943	845	240(s) 250(s)	410(s) 390(s)	500(m) 510(m)	590(l) 580(l)	
MISPICKEL (Trepča)	II 15	petits cristaux idiomorphes. Teintes peu vives.	—	0,50	0	21,64	42,36	0	0	0	35,72	99,72	2,835	2,680	1,946	920		400(s)	520(m)	595(l)	
MISPICKEL	II 53	structure mosaïque et lamellaire. Teintes sombres.	53,2-53,8	1,90	0,85	21,29	41,47	0,04	0	0,15	36,70	100,50	2,843	2,678	1,943	810					
MISPICKEL	II 55	structure mosaïque. macles très fréquents. Teintes vives bleu à rouge foncé.	53,6-54	1,90	1,86	19,16	45,06	tr	0,10	0,06	33,92	100,16	2,855	2,670	1,946	890	250(s)	390(s)	520(m)	585(l)	

Tableau 5 — Propriétés des mispickels.

Minéral	No Ech.	P.R.(%) mesuré	Ellipsométrie en réflexion oblique			H Vm (kg/mm ²)	Analyse chimique qualitative						Analyse Thermodifférentielle (T ⁺) en °C.							
			P.R.(%) calculé	δ	25		n	k	S	As	Co	Ni	Fe	Cu						
—	23	54,5	56,5	5,9	11,50	3,53	3,48	870		As	<u>Co</u>	Ni	X		250(s)	390(s)	465(s)	560(ml)	610(l)	
(Schneeberg)	25	56,0	54,3	6,2	10,20	3,88	3,19	630		As	Co	Ni	X				460(s)	520(s)	600(l)	
—	27	54,5	54,4	6,25	11,00	3,65	3,23	570		As	Co	Ni	X					520(m)	600(l)	690(ml)
(Zermatt)	32	54,0	54,4	6,2	11,43	3,52	3,24	725		As	Co	Ni	X	X	260(s)	370(s)	465(s)		600(s)	675(s)
(Reichelsdorf)	33	55,0	55,6	6,0	12,05	3,36	3,36	560		As	Co	<u>Ni</u>	(X)	(X)			450(s)	570(m)	630(l)	690(ml)
—	35	56,5	54,4	6,2	10,60	3,75	3,22	700		As	Co	<u>Ni</u>	Fe		250(s)	400(s)	470(l)		600(ml)	665(s)
—	126B	54,0	55,0	6,2	13,12	3,02	3,27	645		As	<u>Co</u>	Ni	X	X			450(m)	550(m)		
—	148	52,0	52,8	6,6	12,98	3,10	3,08	570		As	Co	<u>Ni</u>	X	X	—	—	—	—	—	—
ULLMANITE - GERSDORFFITE (Gosler-Harz)	43	46,0	44,7	8,3	13,12	3,01	2,39	430	S	SbAs	X	Ni	(X)	(X)	250(vs)	370(vs)	500(vs)			
CARROLITE (Luishia-Katanga)	115	44,0	43,2	8,8	14,40	2,80	2,30	460	S		Co			Cu	280(s)	380(s)		580(s)	700(l)	880(T ⁻ m)

Tableau 6 - Propriétés des skuttérudites.

	ORTHOSCOPIE			ELLIPSOMETRIE	ELLIPSOMETRIE					R. mesuré (%)	H Vm (kg/mm ²)	A. T. D. T ⁺ principal
	Lumière simplement polarisée		Nicols croisés	Réflexion normale	Réflexion oblique. (valeurs moyennes)							
	teinte	biréflectence		2Sm	δ	2S	n	k	R.calc.			
LÖLLINGITES (Rammelsbergite)	blanc	nette	Anisotropes teintes vives	5,3°						53 - 54,5	441 - 650	630 - 645°
(Safflorite)	pur	faible	Anisotrope macles fréquentes	2,9°						58 - 58,7	530	
		faible	Anisotrope teintes assez vives	0,9°						56,8 - 57,6	505	
MISPICKELS	blanc jaunâtre	très nette	Anisotropes teintes sombres	1,6°						52,8 - 53,5	770 - 920	585 - 620°
SKUTTERUDITES (Gersdorffite - Ullmanite)	blanc lumineux	nulle	isotropes		6,3°	11,2°	3,6	3,2	54,5	54,1	560 - 870	variable
	blanc grisâtre	nulle	isotrope		8,3°	13,2°	3,0	2,4	44,7	46,0	430	

Tableau 7 - Valeurs comparatives des différentes grandeurs caractérisant les

LÖLLINGITES , MISPICKELS et SKUTTERUDITES.

CONCLUSION.

La distinction entre skuttérudites (isotropes) et löllingites-mispickels (anisotropes) est aisée au microscope polarisant.

En ce qui concerne les *löllingites et mispickels*, les moyens simples utilisés au cours de ce travail autorisent une détermination plus sûre de ces minéraux :

au microscope polarisant, l'ellipsométrie en réflexion normale sur des sections polies démontre une ellipticité 2δ forte pour les löllingites (5 à 7°), faible pour les mispickels (2° au maximum);

en microdurométrie, les mispickels (770 à 920 kg/mm²) apparaissent nettement plus durs que les löllingites (440 à 650 g/mm²). Il est toutefois nécessaire de prendre la précaution d'effectuer des mesures sur des plages à orientations optiques différentes;

en analyse thermique différentielle, la réaction exothermique principale a lieu à une température supérieure à 630° pour les löllingites et inférieure à 620° pour les mispickels.

En ce qui concerne les *skuttérudites*, des études ultérieures d'ellipsométrie en réflexion oblique permettront peut-être de définir une technique d'identification des différents termes constituant le groupe.

De toute façon, il est fort recommandable pour de tels minéraux de faire converger un ensemble de caractères pour aboutir à une détermination précise.

*
**

Les tableaux récapitulatifs 4, 5 et 6 rassemblent les résultats obtenus au moyen des différentes techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude.

Les caractères distinctifs les plus significatifs des trois familles minéralogiques sont résumés dans le tableau comparatif n° 7.

BIBLIOGRAPHIE.

I. — Ouvrages généraux.

- BUTTGEBACH, H., 1947, Les minéraux de Belgique et du Congo belge. Dunod, Paris.
- CAMERON, E., 1961, Ore Microscopy. John Wiley & Sons Inc., London.
- HALLIMOND, A. R., 1956, Manual of the polarizing microscope. Cooke, Troughton & Simms Ltd.

- OELSNER, O., 1965, Atlas des principales paragénèses minérales vues au microscope. Gauthier-Villars, Paris.
- PALACHE, C., BERMAN, H. and FRENDEL, C., 1951, Dana's System of Mineralogy. Volume 1. John Wiley & Sons, London.
- RAMDOHR, P., 1960, Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Ak. Verl., Berlin.
- SCHOUTEN, C., 1962, Détermination tables for ore microscopy. Elsevier publishing Company, Amsterdam.
- UYTENBOGAARDT, W., 1951, Tables for microscopic identification of ore minerals. Princeton University Press, Princeton.

II. — Publications utilisées.

- ASENSIO, I. et SABATIER, G., 1958, A.T.D. de quelques minéraux sulfurés et arséniés de fer, nickel et cobalt. (*Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 81, nos 1-3, pp. 12-15.)
- BEUGNIES, A., 1967, Ellipsométrie par réflexion oblique de la lumière sur les sections polies des minéraux opaques et isotropes. (*Bull. Acad. roy. de Belgique*, 10, pp. 1219-1234.)
- BEUGNIES, A. et MOZAFARI, C., 1968, Contribution à l'étude des propriétés des Columbotantalites et des Tapiolites. (*Ann. Soc. géol. de Belgique*, 91, pp. 35-91.)
- BOWIE, S. H. U. and TAYLOR, K., 1958, A system of ore minerals identification. (*Mining Mag.*, 99, pp. 265-277 and 337-345.)
- BUERGER, M. J., 1932, The crystal structure of Löllingite. (*Zeitsche Krist.*, Bd. 82, S. 165, pp. 165-187.)
- 1937, Sur le groupe des Löllingites. (*Amer. Mineralogist*, 22, p. 48.)
- CAYE, R. et CERVELLE, B. D., 1968, Détermination de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption des minéraux non transparents. (*Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, pp. 284-288.)
- CERVELLE, B. et LEVY, C., 1968, Sur l'inversion du signe de la biréfractance de certains minéraux absorbants : cas de la mawsonite. (*Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91 [à paraître].)
- CLARK, A. H., 1965, The composition and conditions of formation of arsenopyrite and löllingite in the Ylöjärvi copper-tungsten deposit, Southwest Finland. (*Bull. Commiss. géol. de Finlande*, 217, pp. 1-56.)
- 1962, X-ray method for rapid determination of S and Co in Löllingite. (*Canad. Min.*, 7, pp. 306-311.)
- GODOVIKOV, A. A., 1961, Reconnaissance des arséniures de cobalt, de nickel et de fer. [*Trudy mineral. Muz., S.S.S.R.*, n° 11, pp. 30-64 (traduction n° 5008 - B.R.G.M.).]
- KOPP, O. C. and KERR, P. F., 1957, D.T.A. of sulfides and arsenides. (*Amer. Mineralogist*, 42, nos 7-8, pp. 445-454.)
- LEBEDEVA, S. I., 1965, Application de la méthode de microdureté en minéralogie. (*Moskva Izdat. Nauka*, 22, pp. 191-200.)

- LEVY, C., 1966, Contribution à la minéralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 . (*Mémoires du bureau de recherches géologiques et minières*, série A, n° 4652, n° d'ordre 5499.)
- LISAGHT, V. E., 1960, The How and Why of microhardness testing. (*Metal progress*, 78, 2, pp. 93.)
- NAKHLA, F. M., 1956, The hardness of metallic minerals in polished sections. (*Econ. Geol.*, 51, n° 8, pp. 811-827.)
- NEUMANN, H., HEIER, K. and HARTLEY, J., 1955, On Loellingite ($FeAs_2$). (*Norsk Geologisk Tidsskrift*, 34, pp. 157-165.)
- ORCEL, J., 1930, La mesure du pouvoir réflecteur des minéraux opaques à l'aide de la cellule photoélectrique et ses applications. (*Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 53, pp. 301-349.)
- PÄRNAMAA, E., 1963, On the use of Vickers Hardness in the micro-identification of ore minerals. (*Lunds Univ. Arsskr. Avd.*, 59, n° 3, pp. 1-51.)
- PEACOCK, M. A., 1941, On the identification of minerals by means of X-rays. (*Trans. of the Royal Soc. of Canada*, 35, pp. 105-113.)
- 1944, On löllingite and safflorite. (*Roy. Soc. Can. Proceedings*, 38, p. 155.)
- PEHRMAN, G., 1950, Löllingit von Kuortane (W. Finland). (*Acta. Acad. abo. Math. Phys. Finlande*, 17, n° 2, pp. 1-8.)
- ROSEBOOM, E. H., 1957, Relations de phase dans le système $CoAs_2$, $NiAs_2$, $FeAs_2$, As à 800 °C. (*Bull. Geol. Soc. Am.*, 68, n° 12, part. 2, pp. 1787-1788.)
- SABATIER, G., 1956, A.T.D. de quelques sulfures. (*Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 79, nos 1-3, pp. 172-174.)
- VINCIENNE, H. et PELISSONNIER, H., 1954, Etude microscopique de la minéralisation du filon des Chaillats (Puy-de-Dôme), à la bordure sud du granite de Montmins, et de quelques accidents sulfurés dans les filons de quartz à Wolfram au voisinage de Mont-Boucher (Creuse). *Ibid.*, 77, pp. 1337-1362.)

Quelques aspects sédimentologiques de la Craie de Maisières (*),

par I. GODFRIAUX (†).

La Craie de Maisières (BRIART, A. et CORNET, F. L., 1874) ou « Gris des mineurs » forme une entité géologique bien reconnue dans tout le bassin de Mons entre les « Craies blanches » et l'assise turo-nienne des « Rabots » ou « Craie à cornus ».

C'est un calcaire friable, glauconifère, renfermant de nombreux fossiles (principalement des huîtres souvent disposées en lits).

(*) Texte remis en séance.

(†) Institut J. CORNET, Faculté polytechnique de Mons.