Bull. Soc. belge Géol., Paléont., Hydrol.	T. 78	fasc. 3-4	pp. 199-212	Bruxelles 1969
Bull. Belg. Ver. Geol., Paleont., Hydrol.	V. 78	deel 3-4	blz. 199-212	Brussel 1969

RÉFRACTOMÉTRIE ET ABSORPTIOMÉTRIE DE LA LÖLLINGITE, DU MISPICKEL ET DE LA RAMMELSBERGITE

A. BEUGNIES et FR. ROBASZYNSKI

SUMMARY. An anisotropic pelished section lightened by an inclined $(i = 45^{\circ})$ incident beam of monochromatic light linearly polarized along a direction OP oblique upon the incident plane OI (OI \land OP = 45°) reflects an elliptical wave whose ellipticity is variable with orientation of R_g and R_p axes of the section. According to the position of large (R_g) or small (R_p) reflectivity axe parallel with the incident plane, elliptical wave, under its complex form, is given by:

$$\tau_g = \rho \operatorname{tg} \psi'_g \left[\cos\left(\varphi'_g + \varphi\right) + j \sin\left(\varphi'_g + \varphi\right) \right]$$

$$\tau_p = \frac{1}{\rho} \operatorname{tg} \psi'_p \left[\cos\left(\varphi'_p - \varphi\right) + j \sin\left(\varphi'_p - \varphi\right) \right]$$

Where *j* is the complex symbol $\sqrt{-1}$ and ρ the anisotropy $\left(\rho = \frac{R_p}{R_g}\right)$. Mathematical developments state following relations:

$$\rho = \left(\frac{\operatorname{tg} \psi'_p}{\operatorname{tg} \psi'_g}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \qquad \rho = \frac{1}{3} \left(\varphi'_p - \varphi'_g\right)$$

Measures of ψ'_p , ψ'_g , φ'_p and φ'_g are thus suffisant for determination of τ_p and τ_g .

Polished section is mounted on a theodolite-plate and observed with a polarizing microscope. Polarisation-angles ψ'_p , ψ'_g are measured in parallel light by mean of a rotating analysor and a Nakamuraplate. Optical path differences φ'_p , φ'_g are calculated after measure of ellipticity-angles $2\delta'_p$, $2\delta'_g$ in convergent light by mean of an elliptical mica-plate. It is then possible to calculate refractive indices n_g , n_p and absorption-indices k_g , k_p of the section by mean of appropriate tables. Best values are obtained with perfect polished surfaces without inclusions, pores, strikes or internal reflections which introduce some abnormal ellipticity. It is also necessary to control experimental conditions such as parallelism of incident beams and perfect linearity of their polarisation.

It is then possible and easy to obtain with an accuracy of $\pm 1,5\%$, principal values N_g , N_p , K_g , K_p of any opaque anisotropic mineral. Time required for all different operations do not exceed 1/2 h. This method applied to arsenopyrite, löllingite and rammelsbergite gave intersting data about refractive and absorption indices of these minerals.

R ÉSUMÉ. Toute section minérale polie anisotrope éclairée sous l'incidence oblique $(i = 45^{\circ})$ par un faisceau de lumière monochromatique polarisée dans une direction OP oblique par rapport au plan d'incidence OI (OI \land OP = 45°) réfléchit une onde lumineuse elliptique dont l'ellipticité varie avec l'orientation des lignes neutres R_g et R_p de la section. Suivant que la ligne neutre portant le grand pouvoir réflecteur R_g ou le petit R_p se trouve dans le plan d'incidence, la vibration elliptique réfléchie exprimée sous sa forme complexe est donnée par:

$$\tau_g = \rho \operatorname{tg} \psi'_g \left[\cos \left(\varphi'_g + \varphi \right) + j \sin \left(\varphi'_g + \varphi \right) \right]$$

$$\tau_p = \frac{1}{\rho} \operatorname{tg} \psi'_p \left[\cos \left(\varphi'_p - \varphi \right) + j \sin \left(\varphi'_p - \varphi \right) \right]$$

où *j* représente le symbole imaginaire $\sqrt{-1}$ et ρ le degré d'anisotropie pour l'incidence envisagée $\left(\rho = \frac{R_p}{R_q}\right)$. Des développements mathématiques permettent d'établir les relations:

$$\rho = \left(\frac{\operatorname{tg} \psi'_p}{\operatorname{tg} \psi'_g}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \qquad \varphi = \frac{1}{3} \left(\varphi'_p - \varphi'_g\right)$$

La détermination de τ_p et τ_g se ramène donc aux mesures de ψ'_g , ψ'_p , φ'_g , φ'_p . La section polie montée sur une platine théodolite est observée au microscope polarisant. Les angles de polarisation rétablie ψ'_p et ψ'_g sont mesurés en lumière parallèle à l'aide de l'analyseur tournant et de la lame de Nakamura. Les déphasages φ'_p et φ'_g sont calculés après mesure des angles d'ellipticité correspondants $2\delta'_p$ et $2\delta'_g$ en lumière convergente au moyen d'un mica tournant. Les indices de réfraction n_g , n_p et d'extinction k_g , k_p de la section sont ensuite calculés au moyen de tables appropriées. Les meilleures valeurs sont obtenues à partir de sections parfaitement polies ne contenant ni inclusions, ni alvéoles, ni stries, ni réflexions internes. Il faut encore s'assurer de certaines conditions expérimentales comme le parallélisme des rayons incidents et la polarisation parfaitement linéaire de la lumière incidente. On obtient alors des valeurs principales N_g , N_p , K_g , K_p de tout minéral opaque et anisotrope avec une erreur relative qui n'excède pas 1,5% dans la plupart des cas et dans un temps qui n'excède pas 1/2 heure. La méthode appliquée au mispickel, à la löllingite et à la rammelsbergite a permis d'en préciser les indices principaux de réfraction et d'extinction.

Dans une précédente note (BEUGNIES 1967) nous avons montré qu'il est possible de mesurer l'indice de réfraction n et l'indice d'extinction k des minéraux opaques et optiquement isotropes par réflexion oblique de la lumière polarisée sur les sections polies de ces minéraux. A la suite de Berek (1937), nous avons adopté un angle d'incidence de 45° et une direction de polarisation de l'onde incidente à 45° du plan d'incidence. Dans la présente note nous montrons qu'il est possible d'étendre l'application de la méthode aux minéraux optiquement anisotropes et notamment à la löllingite, au mispickel et à la rammelsbergite dont les indices principaux de réfraction et d'extinction sont précisés.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Dans le plan d'onde de la lumière incidente (fig. 1) soient:

- *OP*, la polarisation de l'onde à 45° du plan d'incidence dont la trace est en *OI*;
- ON, la normale au plan d'incidence.

La surface réfléchissante étant anisotrope désignons par OR_p et OR_g les lignes neutres portant respectivement les pouvoirs réflecteurs R_p et R_g (avec $R_p < R_g$) et supposons que OR_p se trouve dans le plan d'incidence. Si *a* désigne l'amplitude de la vibration inci-



Fig. 1

dente, les composantes a_p suivant le plan d'incidence et b_g suivant la normale ON de l'onde elliptique réfléchie sont exprimées par les formules de Fresnel:

1

$$a_p = a \frac{\operatorname{tg} (i - r_p)}{\operatorname{tg} (i + r_p)} \tag{1}$$

$$b_g = a \frac{\sin(i - r_g)}{\sin(i + r_g)}$$
(2)

où i représente l'angle d'incidence et rp, rg

les angles de réfraction liés aux indices complexes $m_p = n_p - jk_p$ suivant OR_p et $m_g = n_g - jk_g$ suivant OR_g . Le rapport des amplitudes s'exprime donc

$$\tau'_p = \frac{a_p}{b_g} = \tau \cdot \tau_p \tag{3}$$

si l'on pose:

$$\tau = \frac{\sin (i - r_p) \cdot \sin (i + r_g)}{\sin (i + r_p) \cdot \sin (i - r_g)} \quad (4)$$

$$\tau_p = \frac{\cos\left(i + r_p\right)}{\cos\left(i - r_p\right)} \tag{5}$$

Si, après avoir tourné la section polie de 90°, on amène OR_g en OI, on a semblablement

$$\tau'_g = \frac{a_g}{b_p} = \frac{\tau_g}{\tau} \tag{6}$$

si l'on pose:

$$\tau_g = \frac{\cos\left(i + r_g\right)}{\cos\left(i - r_g\right)} \tag{7}$$

La vibration réfléchie étant elliptique, toutes les grandeurs représentées par la lettre τ sont complexes et peuvent toutes s'exprimer en fonction de leur module (tg ψ) et de leur argument (φ) sous la forme générale (où *j* représente le symbole imaginaire)

$$\tau = \operatorname{tg} \psi \cdot (\cos \varphi + j \sin \varphi) \qquad (8)$$

On peut donc encore mettre les expressions (3) et (6) sous la forme

$$\begin{aligned} \tau_p &= \frac{1}{\tau} \cdot \tau'_p = \frac{\operatorname{tg} \psi'_p}{\operatorname{tg} \psi} \cdot \\ \cdot \left[\cos\left(\varphi'_p - \varphi\right) + j \sin\left(\varphi'_p - \varphi\right) \right] \quad (9) \\ \tau_g &= \tau \cdot \tau'_g = \operatorname{tg} \psi'_g \cdot \operatorname{tg} \psi \cdot \\ \cdot \left[\cos\left(\varphi'_g + \varphi\right) + j \sin\left(\varphi'_g + \varphi\right) \right] \quad (10) \end{aligned}$$

qui conduit aux relations: $(\varphi - \varphi) = (\varphi - \varphi)$

$$\begin{cases} tg \psi_p = \frac{tg \psi'_p}{tg \psi} \\ \phi_p = \phi'_p - \phi \\ tg \psi_g = tg \psi \cdot tg \psi'_g \\ \phi_g = \phi'_g + \phi \end{cases}$$
(11)

Chacun de ces systèmes d'équations à deux

inconnues, d'une part ψ_p et φ_p , d'autre part ψ_g et φ_g conduit au calcul des indices de réfraction et d'extinction correspondant à chaque ligne neutre à savoir n_p et k_p pour la ligne neutre OR_p et n_g et k_g pour la ligne neutre OR_g .

Lorsque la ligne neutre OR_p se trouve dans le plan d'incidence, l'angle ψ'_p représente l'angle de polarisation rétablie qui fixe la direction OR de la vibration réfléchie (fig. 1) qui serait devenue rectiligne après compensation du déphasage φ'_p entre les composantes a_p et b_g . L'onde elliptique réfléchie peut encore être caractérisée par l'angle a'_p fixant la direction de son grand axe OXavec la normale ON au plan d'incidence et par son ellipticité:

$$\operatorname{tg} \delta'_p = \frac{Y}{X}$$

Entre les angles ψ , φ , α et δ existent les relations (BEUGNIES 1967)

 $\operatorname{tg} 2\alpha = \cos \varphi \cdot \operatorname{tg} 2\psi \qquad (13)$

$$\cos 2\psi = \cos 2\delta \cdot \cos 2\alpha \qquad (14)$$

$$\operatorname{tg} 2\delta = \operatorname{tg} \varphi \cdot \sin 2\alpha \qquad (15)$$

$$\sin 2\delta = \sin 2\psi \cdot \sin \varphi \qquad (16)$$

Dans les techniques ellipsométriques applicables au microscope, il est commode de fixer la direction OX du grand axe de l'ellipse par l'angle γ qu'elle détermine avec la direction OP de la vibration incidente. Tenant compte du fait que

$$\alpha = 45^{\circ} \pm \gamma$$

il vient pour les relations ci-dessus

$$\cot g \, 2\gamma \, = \, \cos \, \varphi \, \cdot \, \mathrm{tg} \, 2\psi \qquad (13a)$$

$$\cos 2\psi = \cos 2\delta \cdot \sin 2\gamma \qquad (14a)$$

$$\operatorname{tg} 2\delta = \operatorname{tg} \varphi \cdot \cos 2\gamma \qquad (15a)$$

$$\sin 2\delta = \sin 2\psi \cdot \sin \psi \qquad (16)$$

La méthode ellipsométrique applicable aux minéraux anisotropes comme aux minéraux isotropes consiste dans la mesure des angles γ et δ qui permettent ensuite le calcul des indices *n* et *k* grâce aux équations suivantes valables pour l'incidence $i = 45^{\circ}$

$$n^2 - k^2 = p^2 - q^2 + \frac{1}{2}$$
 (17)

$$nk = pq \tag{18}$$

$$p = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\cos 2\delta \cdot \sin 2\gamma}{(1 - \cos 2\gamma \cdot \cos 2\delta)}$$
(19)

$$\frac{q}{p} = \frac{\operatorname{tg} 2\delta}{\sin 2\gamma} \tag{20}$$

Dans le cas d'une section anisotrope, lorsque la ligne neutre OR_p est en OI (fig. 1) les grandeurs ellipsométriques obtenues correspondent à τ_p et permettent ainsi le calcul de n_p et k_p par résolution des équations ci-dessus. De la même manière, on obtient n_g et k_g lorsque la ligne neutre OR_g est en OI. Pour faciliter la résolution des équations, il est commode d'établir préalablement des tables à double entrée donnant n et k pour les valeurs de γ et 2δ variant par dixième de degré.

CHOIX DE LA SECTION ET REPÉRAGE DES LIGNES NEUTRES

Comme seuls les indices principaux N_g , N_p , K_g, K_p sont caractéristiques des milieux anisotropes, un choix préalable s'impose lorsque l'échantillon se présente en agrégats de cristaux diversement orientés. L'échantillon poli, monté sur la platine de Federov en position horizontale est éclairé normalement à l'aide de l'illuminateur habituel (BEUGNIES 1967). On choisit une plage qui, entre nicols croisés, témoigne d'un degré d'anisotropie parmi les plus élevés, on repère et on identifie les lignes neutres soit à l'aide de l'oculaire de Wright et la lame de Nakamura si l'on utilise un objectif à faible puissance soit en conoscopie par observation de la figure de convergence au travers de la lentille de Bertrand si l'on utilise un objectif à plus grande puissance. Quelle que soit la technique employée il faut que les nicols soient rigoureusement croisés à 90° ce qui implique le repérage préalable de la position « zéro » de l'analyseur tournant et la fixation correcte du polariseur de manière que la vibration incidente soit dans le plan de symétrie du microscope. En outre, la

platine du microscope est fixée dans une position normale (repère en face de la graduation 180 ou 360°). On amène la section, par rotation autour de l'axe vertical de la platine de Federov, de manière à placer sa ligne neutre OR_p dans le plan de symétrie du microscope. On incline ensuite la section de 45° par rotation du tambour de la platine de Federov; on éteint la source ordinaire, on escamote l'illuminateur vertical puis on éclaire la préparation à l'aide de la source auxiliaire: la section est alors correctement placée pour la mesure des indices n_p et k_p correspondant à la ligne neutre OR_p .

ELLIPSOMÉTRIE DE LA VIBRATION RÉFLÉCHIE

Le polariseur de la source auxiliaire étant à 45° du plan d'incidence, on procède aux mesures de γ'_p et de δ'_p .

Mesure de γ'_p — Elle est réalisée à l'aide d_e l'analyseur tournant et de la lame de Naka mura. Lorsque *OP* (fig. 2) se trouve en *OP*₁.



à droite de OI, l'égalité d'éclairement minimum du champ est obtenue pour une position β_1 de l'analyseur; lorsque OP se trouve en OP_2 à gauche de OI, le même éclairement uniforme du champ est obtenu pour une autre position β_2 de l'analyseur; on a:

$$\gamma = \frac{\beta_1 - (\beta_2 \mp 90^{\circ})}{2}$$
(21)

Pour éviter une erreur due à un défaut d'horizontalité de la platine de Federov, on recommence une nouvelle mesure après avoir tourné la platine du microscope de 180° et le tambour de la platine théodolite de 90°; on obtient un angle γ' . L'angle γ'_p sera donné par la moyenne arithmétique

$$\gamma'_p = \frac{\gamma + \gamma'}{2} \tag{22}$$

Mesure de $2\delta'_p$ — Elle se fait en conoscopie à l'aide d'un mica tournant

$$\left(\Delta_o = \frac{1}{10}, \frac{1}{20} \text{ ou } \frac{1}{30} \text{ de } \lambda Na\right)$$

Pour chaque position de la section et du polariseur, on obtient l'extinction du champ conoscopique pour deux positions différentes θ_1 et θ'_1 du mica tournant. L'angle α_1 de rotation du mica rapporté au grand axe OXde la vibration elliptique est très simplement lié aux angles θ_1 et θ'_1 par la relation (fig. 3)



$$\alpha_1 = \frac{\theta_1 - (\theta_1' + 90^\circ)}{2}$$
(23)

Semblablement, lorsque le polariseur se trouve dans une position symétrique de la première par rapport au plan d'incidence on obtient un angle α_2 . Après avoir tourné la platine du microscope de 180° il est encore possible de mesurer deux nouvelles valeurs α_3 et α_4 de l'angle α'_p qui sera donné par la moyenne

$$\alpha'_p = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4}{4} \qquad (24)$$

Si l'on désigne par φ_0 le déphasage du mica tournant, l'ellipticité $2\delta'_p$ de la vibration réfléchie est donnée par la formule (15*a*) soit:

$$\operatorname{tg} 2\delta'_p = \operatorname{tg} \varphi_o \cdot \sin 2\alpha'_p \qquad (25)$$

Pour plus de facilité, il est conseillé d'établir pour chaque mica tournant la table des valeurs de $2\delta'$ en fonction de a' variant de dixième en dixième de degré. Les mesures de γ'_g et $2\delta'_g$ se font de la même manière après rotation de 90° de la platine de Federov autour de l'axe vertical de façon à amener OR_g en OI.

Calcul de ψ'_p , ψ'_g , φ'_p et φ'_g — Introduites dans les relations (14*a*) et (15*a*), les valeurs de γ'_p et $2\delta'_p$ permettent de calculer ψ'_p et φ'_p . Il en va de même pour le calcul de ψ'_g et φ'_g à partir des valeurs de γ'_g et de $2\delta'_g$.

ELLIPSOMÉTRIE ET CALCUL DU FAC-TEUR COMPLEXE D'ANISOTROPIE

Les grandeurs γ'_p , $2\delta'_p$ et γ'_g , $2\delta'_g$ précédemment mesurées se rapportent aux vibrations résultantes τ'_p et τ'_g alors que les grandeurs complexes permettant le calcul des indices sont τ_p et τ_g . Pour passer de τ'_p et τ'_g à τ_p et τ_g il est donc nécessaire de mesurer ou de calculer le facteur complexe d'anisotropie τ ce que l'on peut réaliser de différentes façons.

Calcul de τ à partir de τ'_p et de τ'_g — Le module tg ψ et l'argument φ de τ sont liés aux modules et aux arguments de τ'_p et de τ'_g par les relations (11) et (12) d'où l'on tire:

$$\frac{\operatorname{tg}\psi'_p}{\operatorname{tg}\psi'_g} = \operatorname{tg}^2\psi\cdot\frac{\operatorname{tg}\psi_p}{\operatorname{tg}\psi_g} \qquad (26)$$

Par ailleurs les relations (5) et (7) permettent d'écrire:

$$\frac{\tau_p}{\tau_g} = \frac{\cos\left(i + r_p\right) \cdot \cos\left(i - r_g\right)}{\cos\left(i - r_p\right) \cdot \cos\left(i + r_g\right)}$$
(27)

ou encore, puisque $i = 45^{\circ}$ et en vertu de (4)

$$\frac{\tau_p}{\tau_g} = \frac{\sin\left(i - r_p\right) \cdot \sin\left(i + r_g\right)}{\sin\left(i + r_p\right) \cdot \sin\left(i - r_g\right)} = \tau (28)$$

qui permet de tirer les relations

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\operatorname{tg} \psi_p}{\operatorname{tg} \psi_g} = \rho \tag{29}$$

$$\varphi = \varphi_p - \varphi_g \tag{30}$$

En associant (26) et (29) il vient:

$$\rho = \operatorname{tg} \psi = \left(\frac{\operatorname{tg} \psi'_p}{\operatorname{tg} \psi'_g}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (31)$$

$$\varphi = \frac{1}{3} \left(\varphi'_p - \varphi'_g \right) \tag{32}$$

Calcul de τ à partir d'une position diagonale de la section, la vibration incidente étant dans le plan d'incidence

Tournons le polariseur de manière à amener la vibration incidente dans le plan d'incidence; dans cette position OP se confond avec OI(fig. 4). Si la section est dans une position



telle que OR_p soit aussi confondu avec OI, la vibration réfléchie possède une amplitude a_{ip} donnée par la relation de Fresnel

$$a_{ip} = a \frac{\operatorname{tg}(i - r_p)}{\operatorname{tg}(i + r_p)}$$
(33)

Cela signifie que la réduction d'amplitude à la réflexion suivant la ligne neutre OR_p vaut:

$$\frac{a_{ip}}{a} = \frac{\operatorname{tg}\left(i - r_{p}\right)}{\operatorname{tg}\left(i + r_{p}\right)}$$
(34)

lorsque la vibration incidente est dans le plan d'incidence. On montrerait de la même manière que la réduction d'amplitude suivant la ligne neutre OR_g vaut:

$$\frac{a_{ig}}{a} = \frac{\operatorname{tg}\left(i - r_{g}\right)}{\operatorname{tg}\left(i + r_{g}\right)}$$
(34b)

Par rotation autour de l'axe vertical de la platine de Federov, plaçons la section dans une position diagonale (à 45° d'une position d'extinction). La vibration réfléchie est à présent la résultante elliptique des vibrations a_{ip} et a_{ig} donnée par

$$\tau_i = \frac{a_{ip}}{a_{ig}} = \frac{\operatorname{tg} \left(i - r_p\right) \cdot \operatorname{tg} \left(i + r_g\right)}{\operatorname{tg} \left(i + r_p\right) \cdot \operatorname{tg} \left(i - r_g\right)} (35)$$

soit encore, en vertu de (27) et (28)

$$\tau_i = \tau^2 \tag{36}$$

D'où l'on tire:

$$\sqrt{\mathrm{tg}\,\psi_i} = \mathrm{tg}\psi = \rho_1 \tag{37}$$

$$\frac{\varphi_i}{2} = \varphi = \varphi_1 \tag{38}$$

L'ellipsométrie de τ_i permet donc de calculer φ et tg ψ .

Calcul de τ à partir d'une position diagonale de la surface, la vibration incidente étant normale au plan d'incidence.

Comme dans le cas précédent mais en plaçant cette fois OP suivant ON on aurait, pour les lignes neutres OR_p et OR_g de la section en position diagonale, les amplitudes composantes:

$$a_{np} = a \frac{\sin \left(i - r_p\right)}{\sin \left(i + r_p\right)}$$
(39)

$$a_{ng} = a \frac{\sin(i - r_g)}{\sin(i + r_g)}$$
(40)

La vibration elliptique résultante est définie par la grandeur complexe

$$\tau_n = \frac{a_{np}}{a_{ng}} = \tau \tag{41}$$

d'où l'on tire:

$$\operatorname{tg} \psi = \operatorname{tg} \psi_n = \rho_n \qquad (42)$$

$$\varphi = \varphi_n \tag{43}$$

Les relations (31), (37), (42) d'une part et (32), (38), (43) d'autre part montrent que l'on doit avoir les identités:

$$\rho = \rho_1 = \rho_n \tag{44}$$

$$\varphi = \varphi_1 = \varphi_n \tag{45}$$

Ellipsométrie de τ_i *ou de* τ_n — L'ellipsométrie de τ_i ou de τ_n étant identique, nous exposerons le mode opératoire pour τ_i soit donc lorsque OP se trouve dans le plan d'incidence. Mesure de γ_i — Comme dans les techniques ellipsométriques habituelles applicables au microscope, on mesure à l'aide de l'oculaire de Wright et de la lame de Nakamura l'angle γ_i que fait le grand axe OX de l'ellipse (fig. 4) avec la vibration OP confondue avec OI. Pour une position diagonale de la section on obtient l'égalité d'éclairement minimum du champ pour une position β_1 de l'analyseur tournant. On tourne ensuite la section de 90° autour de l'axe vertical de la platine de Federov et on répète une mesure analogue d'où β_2 . L'angle γ est donné par

$$\gamma = \frac{\beta_1 - \beta_2}{2} \tag{46}$$

On recommence une double mesure après rotation de 180° de la platine du microscope et une rotation de 90° du tambour de la platine de Federov; d'où

$$\gamma' = \frac{\beta_1' - \beta_2'}{2} \tag{47}$$

L'angle γ_i est donné par la moyenne

$$\gamma_i = \frac{\gamma + \gamma'}{2} \tag{48}$$

Mesure de $2\delta_i$ — Elle est réalisée en conoscopie à l'aide du mica tournant. Pour une position diagonale de la section, la croix noire de la figure de convergence est obtenue pour deux positions différentes du mica tournant θ_1 et θ'_1 ; d'où un angle α_1 donné par

$$\alpha_1 = \frac{\theta_1 - (\theta_1' + 90^\circ)}{2}$$
(49)

On tourne ensuite la section de 90° autour de l'axe vertical de la platine de Federov ce qui conduit à une nouvelle valeur α_2 de α . Des mesures analogues réalisées après rotation de 180° de la platine du microscope doublée d'une rotation de 90° du tambour de la platine théodolite conduisent à des valeurs α_3 et α_4 de α . L'angle α_i sera donné par la moyenne

$$\alpha_i = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4}{4} \qquad (50)$$

La valeur de α_i introduite dans la relation (15) donne

$$\operatorname{tg} 2\delta_i = \operatorname{tg} \varphi_o \cdot \sin 2\alpha_i \qquad (51)$$

ce qui permet de calculer l'angle d'ellipticité $2\delta_i$.

Calcul de ψ_i et φ_i — Introduites dans les relations (14*a*) et (15*a*) les valeurs de γ_i et de $2\delta_i$ permettent de calculer ψ_i et φ_i .

ELLIPSOMÉTRIE DE τ_p ET τ_g ET CAL-CUL DES INDICES

La connaissance de ψ'_p , φ'_p , ψ'_g , φ'_g , ψ et φ permet ensuite le calcul de ψ_p , φ_p et ψ_g , φ_g par utilisation des relations (11) et (12).

Introduites dans les relations (14a) et (15a)les valeurs de ψ_p et φ_p permettent alors le calcul de γ_p et $2\delta_p$ qui conduisent à la résolution des équations du système d'où les valeurs n_p et k_p de l'indice de réfraction et de l'indice d'extinction portés par la ligne neutre OR_p . Semblablement, à partir de ψ_g et de φ_g on obtient les indices n_g et k_g relatifs à la ligne neutre OR_g .

SIMPLIFICATION DES CALCULS

L'un des principaux défauts de la méthode ci-dessus décrite réside dans la longueur des calculs. Toutefois, dans l'application aux minéraux opaques, de nombreuses simplifications sont rendues possibles grâce à la très faible ellipticité de la vibration lumineuse réfléchie. Pour la plupart des minéraux opaques, en effet, l'angle d'ellipticité 2δ dépasse rarement quelques degrés. De ce fait, on peut poser avec une approximation suffisante

$$\cos 2\delta \simeq 1 \tag{52}$$

En conséquence la relation (14) conduit très simplement pour ψ à la valeur

$$\psi = 45^{\circ} - \gamma \tag{53}$$

Par ailleurs, lorsque les angles γ sont faibles (inférieurs à quelques degrés), on peut poser

$$\cos 2\gamma \simeq 1$$

et, en vertu de la relation (15), assimiler les déphasages φ aux angles d'ellipticité 2 δ . Dans bien des cas l'approximation est largement suffisante ce qui simplifie considérablement les calculs.

INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE

La surface minérale sur laquelle se produit la réflexion de la lumière recèle certains défauts susceptibles de modifier parfois d'une façon très sensible l'état de polarisation de la lumière réfléchie. On peut classer ces défauts en deux grands groupes selon qu'ils sont liés au minéral lui-même ou à la technique de préparation de l'échantillon. Les défauts liés au minéral groupent les inclusions, les réflexions internes, les traces de plan de clivage, les alvéoles. Pour éviter les erreurs dues à de tels défauts, il importe donc de choisir soigneusement la plage destinée aux mesures. Au besoin il sera nécessaire de diaphragmer le champ de manière à isoler une plage parfaitement homogène. Si les plages homogènes sont trop petites, il faut équiper le microscope d'un objectif plus puissant mais à longue focale rendue nécessaire par l'inclinaison de 45° qu'il faut donner à la préparation. En général les objectifs utilisés avec la platine de Federov conviennent très bien malgré leur luminosité plus faible qui introduit une certaine imprécision dans la mesure de γ relative aux minéraux à pouvoir réflecteur peu élevé.

Les défauts liés à la préparation de l'échantillon concernent l'état de propreté de la surface, les stries de polissage et l'existence d'une pellicule perturbée d'épaisseur mal connue résultant des effets mécaniques du polissage. On peut éviter les souillures et les stries par une préparation soignée de l'échantillon et réduire l'épaisseur de la pellicule perturbée en adoptant une technique de polissage à vitesse lente et sans pression excessive.

Il n'est malheureusement pas possible de calculer les effets de surface mais on peut se faire une idée de leur ordre de grandeur en comparant les valeurs obtenues pour les indices d'un minéral à partir d'une section sans défaut et d'une autre comportant certaines discontinuités. Ainsi, pour une section de *molybdénite* parallèle au plan de clivage, on a mesuré

$$N_a = 4,61$$
 $K_a = 1,26$

tandis qu'une autre section à nombreuses traces de clivage a donné

$$n_g = N_o = 3.13$$
 $K_o = 1.24$

Cet exemple montre que l'existence d'inclusions ou de traces de clivage introduit des écarts qui peuvent atteindre 25 à 30% de la valeur réelle de l'indice de réfraction. Il y a donc lieu de procéder au choix minutieux de la section et d'en vérifier le degré de poli avant toute mesure ellipsométrique si l'on veut obtenir des valeurs correctes. Pour contrôler l'état de surface nous utilisons conjointement deux procédés. Le premier procédé consiste à comparer les valeurs obtenues pour le facteur d'anisotropie par deux méthodes différentes, la première en utilisant la formule (31):

$$\rho = \left(\frac{\operatorname{tg} \psi'_p}{\operatorname{tg} \psi'_g}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{31}$$

la seconde après mesure de γ_i en utilisant la formule (37):

$$\rho_1 = \sqrt{\operatorname{tg} \psi_i} \tag{37}$$

En l'absence de défaut de surface, l'égalité (44)

$$\rho = \rho_1 \tag{44}$$

est satisfaite à moins de 2 ou 3 unités de la 3ème décimale. Dans le cas contraire, les effets de surface sont à craindre comme on peut s'en rendre compte par l'exemple de l'hématite ($N_0 = 3,22$; $\lambda = 589 \text{ m}\mu$) dont deux sections différentes ont donné: Section 1 :

$$N_o = 3,25;$$
 $K_o = 0,55;$
 $\rho = 0,955;$ $\rho_1 = 0,958$

Section 2:

 $N_o = 3,27;$ $K_o = 0,25;$ $\rho = 0,951;$ $\rho_1 = 0,957$

La méthode décrite ci-dessus a l'inconvénient de ne pouvoir être appliquée qu'aux sections anisotropes. Dans tous les cas de sections isotropes il faut nécessairement utiliser un autre procédé qui consiste à observer le champ conoscopique au travers de la lentille de Bertrand. Lorsque la surface est parfaitement réfléchissante, l'image de la source est nette. Un poli défectueux entraîne au contraire l'apparition d'une image aux bords d'autant plus flous que les défauts sont importants.

CAUSES D'ERREURS INDÉPENDAN-TES DE L'ÉTAT DE SURFACE

Indépendamment de l'état de surface, l'application de l'ellipsométrie oblique aux minéraux opaques doit encore éviter un certain nombre d'erreurs qui peuvent provenir de conditions expérimentales défectueuses précisées ci-après. La polarisation de la vibration lumineuse incidente doit être rigoureusement rectiligne, condition satisfaite si l'on utilise un polariseur à prismes de Nicol contrairement au polaroïde qui transmet une vibration incidente faiblement elliptique. Les grandeurs n et k étant en général dispersives, toute mesure n'est valable qu'en lumière monochromatique fournie soit par la source elle-même soit par transmission dans un filtre de bonne qualité.

Pour éviter toute ellipticité due à une convergence du faisceau incident, celui-ci doit être constitué de rayons rigoureusement parallèles condition qui est satisfaite si l'on adopte un dispositif optique adéquat. Il consiste à focaliser les rayons issus d'une source à focale réglable sur un trou d'aiguille ménagé dans un écran et jouant le rôle de source ponctuelle. L'écran étant placé au foyer d'une lentille frontale, celle-ci transmet à l'analyseur un faisceau de rayons rigoureusement parallèles.

Pour éviter les erreurs dues à un manque d'horizontalité de la platine du microscope chaque mesure doit être doublée d'une mesure symétrique obtenue après rotation de 180° de la dite platine.

Dans les meilleures conditions d'observation, la mesure de γ et de 2δ ne peut être réalisée qu'avec une approximation de $\pm \frac{1}{20}$ de degré ce qui entraîne sur les valeurs calculées de *n* et de *k*, une erreur variable avec le caractère plus ou moins absorbant du minéral étudié. L'angle ψ_g conduisant au calcul de n_g est donné par la formule

$$\operatorname{tg}\psi_g = \rho \operatorname{tg}\psi'_g$$

ce qui permet de calculer l'erreur due à la méthode de mesure par la relation

$$\frac{\Delta \operatorname{tg} \psi_g}{\operatorname{tg} \psi_g} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta \operatorname{tg} \psi'_g}{\operatorname{tg} \psi'_g}$$

Par ailleurs, le degré d'anisotropie ρ étant donné par la relation:

$$\rho = \left(\frac{\operatorname{tg}\psi'_p}{\operatorname{tg}\psi'_g}\right)^{\frac{1}{3}}$$

il vient:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \leq \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta \operatorname{tg} \psi_p'}{\operatorname{tg} \psi_p'} + \frac{\Delta \operatorname{tg} \psi_g'}{\operatorname{tg} \psi_g'} \right)$$

Que le minéral soit peu absorbant (Wolframite) ou très absorbant (Mispickel) on a toujours

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} < \pm 0.2\%$$

et

$$\frac{\Delta \operatorname{tg} \psi_g'}{\operatorname{tg} \psi_g'} < \pm 0.2\%$$

Il s'ensuit que

$$\frac{\Delta \operatorname{tg} \psi_g}{\operatorname{tg} \psi_a} < \pm 0.4\%$$

Dans ces conditions, l'erreur résultante sur les angles ψ_g et γ_g oscille autour de \pm 0°1. Nous avons calculé l'incidence de cette erreur sur les valeurs de n_g et k_g d'une section anisotrope très absorbante (Mispickel) et peu absorbante (Wolframite).

Dans le cas du mispickel, les valeurs extrêmes possibles pour les indices sont donc

 $n_g = 4,428 \pm 0,070$ soit $n_g = 4,428 \pm 1,5\%$ $k_g = 2,898 \pm 0,080$ soit $k_g = 2,898 \pm 2,7\%$ Dans le cas de la Wolframite, on a semblablement

 $n_g = 2,479 \pm 0,015$ soit $n_g = 2,479 \pm 0,6\%$ $k_g = 0,153 \pm 0,010$ soit $k_g = 0,153 \pm 6\%$. En conséquence, l'imprécision sur l'indice de réfraction de 1% environ lorsque le minéral est peu absorbant peut atteindre 3% lorsqu'il est très absorbant. Les valeurs obtenues pour l'indice d'extinction sont moins précises, l'écart étant toutefois plus faible pour les minéraux très absorbants ($\pm 2,7\%$) que pour les minéraux peu absorbants ($\pm 6\%$). De toute manière, la 3ème décimale n'a aucune signification et on écrira Mispickel

 $n_g = 4,43 \pm 0,07$ $k_g = 2,90 \pm 0,08$ Wolframite

$$n_g = 2,48 \pm 0,01$$
 $k_g = 0,15 \pm 0,01$

Minéral	γg	$2\delta_g$	ng	kg	Remarques
<u> </u>	6,4	8,4	4,428	2,898	Valeurs mesurées
Mispickel	6,3	8,3	4,497	2,948	Valeurs extrêmes calculées
	6,3	8,5	4,422	2,977	
	6,5	8,3	4,432	2,820	
	6,5	8,5	4,370	2,850	
	16,5	2,1	2,479	0,148	Valeurs mesurées
Wolframite	16,4	2,0	2,415	0,148	Valeurs extrêmes calculées
	16,4	2,2	2,493	0,164	
	16,6	2,0	2,466	0,144	
	16,6	2,2	2,464	0,160	

CAS D'APPLICATION A UNE SECTION DE MISPICKEL

Une section polie de mispickel a conduit aux mesures ci-après ($\lambda = 589 \text{ m}\mu$; mica elliptique $\Delta_0 = 50,7 \text{ m}\mu$; objectif 8x).

On en tire les valeurs suivantes en adoptant la méthode simplifiée de calculs

$$\begin{aligned} \gamma'_i &= 0^{\circ},4; \quad \gamma'_p = 7^{\circ},1; \quad \varphi'_p = 8^{\circ},5; \\ \gamma'_g &= 6^{\circ},2; \quad \varphi'_g = 7^{\circ},9 \\ \psi_i &= 44^{\circ}36'; \quad \psi'_p = 37^{\circ}54'; \quad \psi'_g = 38^{\circ}48 \\ \mathrm{tg}\,\psi_i &= 0,9861; \quad \mathrm{tg}\,\psi'_p = 0,7785; \\ \mathrm{tg}\,\psi'_g &= 0,8040 \\ \rho_1 &= \sqrt{\mathrm{tg}\,\psi_i} = 0,993; \\ \rho &= \left(\frac{\mathrm{tg}\,\psi'_p}{\mathrm{tg}\,\psi'_g}\right)^{\frac{1}{3}} = 0,989 \end{aligned}$$

$$tg \psi_{g} = \rho \cdot tg \psi'_{g} = 0,7954;$$

$$\psi_{g} = 38^{\circ}30'; \quad \gamma_{g} = 6^{\circ},5$$

$$\varphi_{g} = \varphi'_{g} + \frac{1}{3} (\varphi'_{p} - \varphi'_{g}) = 8^{\circ},1$$

$$tg \psi_{p} = \frac{1}{\rho} \cdot tg \psi'_{p} = 0,7869;$$

$$\psi_{p} = 38^{\circ}12'; \quad \gamma_{p} = 6^{\circ},8$$

$$\varphi_{p} = \varphi'_{p} - \frac{1}{3} (\varphi'_{p} - \varphi'_{g}) = 8^{\circ},3$$

Transposées dans les tables, les valeurs de γ et φ donnent les valeurs de *n* et *k* à savoir:

$$\begin{cases} \gamma_g = 6^{\circ} 5; & \varphi_g = 8^{\circ} 1 \\ n_g = 4,49; & k_g = 2,79 \\ \gamma_p = 6^{\circ} 8; & \varphi_p = 8^{\circ} 3 \\ n_p = 4,35; & k_p = 2,66 \end{cases}$$

Ellipsométrie des angles y

	β_1	β_2	2γ	β'1	β'_2	2 <i>y'</i>	γ
τι	181,5	180,0	1,5	181,9	181,7	0,2	0,4
$ au'_g$	233,2	129,0	14,2	233,6	129,5	14,1	7,1
τ'_p	231,8	129,7	12,1	233,2	130,7	12,5	6,2

Ellipsométrie des angles 28

~	θ_1	2a1	θ_2	2a ₂	θ_3		θ_4	2a4	a	28
	θ'_1		θ'_2		$ heta'_3$	$2a_3$	θ'_4			
,	147,7	13,7	135,8	14.0	149,0	13,7	135,4	11,7	6,7	7,9
τg	224,0		211,5	14,3	225,3		213,7			
	150,3	15,0	149,7	15.0	135,2	14,2	134,7	13,7	7,2	8,5
τp	225,3		224,7	15,0	211,0		211,0			

CONTRÔLE DES RÉSULTATS OBTENUS

La validité de la réfractométrie par réflexion oblique peut être contrôlée de diverses manières selon le degré de transparence aux radiations visibles du minéral étudié.

Lorsque le minéral est transparent dans le spectre visible, on peut comparer les résultats obtenus à la valeur de l'indice de réfraction mesuré par les méthodes réfractométriques classiques. Par exemple, dans le cas de l'hématite on obtient, par réflexion oblique, la valeur de 3,25 pour l'indice ordinaire N_o dont la valeur réelle est $N_o = 3,22$ ($\lambda = 589$ m μ), l'écart n'atteignant pas 1%.

Lorsque le minéral est opaque aux radiations visibles mais transparent dans le proche infra-rouge, on peut encore comparer les résultats aux valeurs obtenues par la méthode du prisme en réfractométrie infra-rouge (BAILLY, 1947, 1950; -TOUBEAU, 1961, 1964). Toutefois, lorsque le minéral est très dispersif, les écarts enregistrés sont partiellement tributaires de la dispersion. C'est ainsi que l'indice N_g de la stibine mesuré en réflexion oblique atteint 4,12 alors qu'en réfractométrie infrarouge ($\lambda = 852 \text{ m}\mu$) on a obtenu $N_g = 4,14$.

Lorsque le minéral est opaque aux radiations visibles comme aux radiations infrarouges, il est encore possible de contrôler la validité de la méthode en comparant les résultats obtenus pour le pouvoir réflecteur dans l'air d'une part mesuré par photométrie classique et d'autre part calculé d'après la formule

					,	·			,		,		· · · · ·	
Ech. n°	Provenance	Nz	Kz	Rzc	R _{zm}	Nx	Kx	R _{xc}	R _{xm}	ρι	В	Я	S/As	minéral
11	?	4,91	2,64	55,2	53,9	4,49	2,79	53,1	53,1	0,993	0,42	0,15	0,80	mispickel
6	Court-St- Etienne	4,79	2,80	53,6	54,0	4,28	2,89	52,8	53,4	0,992	0,41	0,09	1,00	»
55	?	4,75	2,74	53,1	54.0	4,40	2,84	52,7	53,6	0,995	0.35	0.10	1,00	»
2	Brésil	4,56	2,76	52,7	52,0	4,34	2,86	52,6	51,2	0,996	0,22	0,10	1,03	»
13	Tunisie	4,46	2,81	52,7	53,9	4,29	2,67	51,1	52,6	0,989	0,17	0,14	1,11	»
100	Mangualda (Portugal)	4,71	2,67	52,5	52,4	4,20	3,20	54,9	54,0	0,983	0,51	0,53		löllingite
71	Schlodming (Styrie)	4,80	2,54	51,8	54,0	4,21	3,12	54,6	55,6	0,985	0,59	0,58		»
49	Reichestein (Silésie)	4,86	2,49	51,9	52,0	4,17	3,20	54,9	54,6	0,980	0,69	0,71		»
46	Ste-Marie-aux- Mines	4,66	2,46	51,1	53,6	4,25	2,90	52,4	54,0	0,989	0,41	0,45		»
77	Kuortane (Finlande)	4,74	2,65	52,8	52,4	4,05	3,16	54,3	53,8	0,986	0,69	0,51		»
48	Hartz	4,80	2,35	50,9	53,0	4,18	3,13	54,3	54,0	0,980	0,62	0,62		»
18	Manono (Congo)	4,81	2,78	53,8	54,0	4,32	3,24	55,4	55,6	0,986	0,49	0,46		»
82	Reichelsdorf (Saxe)	3,41	3,60	58,0	58,0									rammelsbergite

Tableau des caractères optiques de la löllingite et du mispickel

Légende : N: indice de réfraction principal; K: indice d'extinction principal; R_c : pouvoir réflecteur principal calculé en %; R_m : pouvoir réflecteur principal mesuré en %; ρ_i : facteur d'anisotropie pour l'incidence de 45°; B: biréfringence maximale; \mathscr{B} : biabsorbance spécifique maximale; S/As: rapport moléculaire du soufre et de l'arsenic dcsés.

J

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

C'est ainsi que les valeurs calculées (R_c) du pouvoir réflecteur du mispickel et de la löllingite, comparées aux valeurs mesurées correspondantes (R_m) montrent que l'écart enregistré ne dépasse généralement pas 3% (voir tableau page ...).

UTILITÉ DE LA MÉTHODE ELLIPSO-MÉTRIQUE

Avec un peu d'habitude et en adoptant la méthode simplifiée de calcul, l'ellipsométrie en réflexion oblique permet d'obtenir, avec une bonne approximation les indices n_q , k_q et n_p , k_p d'une section polie microscopique en un temps qui n'excède pas 30 min. Toutefois, les seuls indices caractéristiques d'un milieu cristallin étant les valeurs principales, les mesures doivent être faites sur des sections principales. Lorsque l'échantillon dont on dispose est suffisamment volumineux et monocristallin il est relativement facile de repérer les sections principales à polir. Lorsque l'échantillon se présente sous la forme d'un agrégat de cristaux sans orientation privilégiée, on repèrera sur la surface polie les plages qui témoignent d'une forte anisotropie et proches d'une section (R_g, R_p) si la symétrie est triclinique, monoclinique ou orthorhombique ou proches d'une section (R_e, R_o) si le minéral est uniaxe. Les mesures réalisées sur une telle section livreront des valeurs approchées par défaut de N_g et K_g et approchées par excès de N_p et K_p . On répètera les mesures sur 5 à 6 plages analogues et l'on choisira pour valeurs de N_g et K_g les plus élevées d'entre elles et pour N_p et K_p les plus faibles.

Si le minéral est uniaxe, l'un des couples d'indices mesurés correspond toujours aux indices ordinaires N_0 et K_0 . Dans tous les cas, les différences positives $|n_g - n_p|$ et $|k_g - k_p|$ fournissent les valeurs approchées par défaut de la biréfringence maximale $N_g - N_p$ et de la biabsorbance spécifique maximale $K_g - K_p$ dont les valeurs sont caractéristiques de chaque espèce minérale.

Les résultats précisés ci-après et obtenus à partir d'échantillons de mispickel, de löllingite et de rammelsbergite, de composition chimique connue (ROBASZYNSKI, 1969) permettront de juger la validité et l'utilité de la méthode ellipsométrique applicable aux minéraux anisotropes.

LA LÖLLINGITE (FeAs₂)

Les indices principaux de réfraction et d'extinction ainsi que les pouvoirs réflecteurs principaux de la löllingite réalisent les valeurs maximales suivantes:

$$N_{z} = 4,77 \pm 0,10$$

$$K_{z} = 2,56 \pm 0,21$$

$$R_{z} = 0,521 \pm 0,012$$

$$N_{x} = 4,19 \pm 0,13$$

$$K_{x} = 3,14 \pm 0,20$$

$$R_{x} = 0,544 \pm 0,015$$

La biréfringence maximale, très élevée atteint 0,69 sur les sections les plus anisotropes caractérisées par un facteur d'anisotropie minimum de 0,980.

La biabsorbance comme la biréflectence sont fortement négatives puisque la ligne neutre portant le grand indice de réfraction N_g porte aussi les valeurs minimales de l'indice d'extinction (K_p) et du pouvoir réflecteur (R_p) . La biabsorbance, très élevée peut atteindre 0,78.

LE MISPICKEL (FeAsS)

Les indices de réfraction et les pouvoirs réflecteurs du mispickel diminuent lorsque le rapport moléculaire S/As augmente, prenant les valeurs:

$$N_z = 4,91 \text{ a } 4,46$$

 $R_z = 0,552 \text{ a } 0,527$
 $N_x = 4,49 \text{ a } 4,29$
 $R_x = 0,531 \text{ a } 0,511$

alors que les indices d'extinction, pratiquement constants, oscillent autour des valeurs

211

$$K_z = 2,75$$
 $K_x = 2,81$

La biréfringence maximale, plus faible que celle de la löllingite, diminue pour des valeurs croissantes du rapport S/As passant de 0,42 à 0,17 tandis que la biabsorbance, peu accusée (0,10) est faiblement négative ou, plus rarement, faiblement positive. Le facteur d'anisotropie minimal oscille autour de 0,990.

LA RAMMELSBERGITE (NiAs₂)

La rammelsbergite se distingue du mispickel et de la löllingite par un indice de réfraction moyen beaucoup plus faible:

$$N_m = 3,41$$

mais un indice d'extinction nettement plus élevé :

$$K_m = 3,60$$

Ce qui entraîne une absorption plus importante et un pouvoir réflecteur plus grand:

$$R_m = 0,580$$

La faible anisotropie de la rammelsbergite n'a pas permis de mesurer séparément les indices principaux.

En conclusion, l'ellipsométrie par réflexion oblique conduit à la distinction aisée de la löllingite, du mispickel et de la rammelsbergite. En outre, dans le cas du mispickel, les résultats obtenus indiquent que les indices principaux de réfraction comme la biréfringence maximale varient avec le rapport S/As.

BIBLIOGRAPHIE

- BAILLY, R. (1947). Utilisation des radiations infrarouges dans les recherches minéralogiques et en particulier pour la détermination des minéraux opaques. Bull. Soc. Fr. Min. et Crist., 70, 49-150.
- BAILLY, R. (1950). Nouvelles méthodes de recherches en infra-rouge proche. *Rev. univ. Min.*, 6 n° 6.
- BEREK, M. (1937). Optische messmethoden im polarisierten Auflicht insonderheit zur Bestimmung des Erzmineralien, mit einer Theorie der Optik Absorbierender Kristalle. Fort. Min. Krist. Petr. 22, 1-104.
- BEUGNIES, A. (1967). Ellipsométrie par réflexion oblique de la lumière sur les sections polies des minéraux opaques et isotropes. Ac. r. Belg. Cl. Sc., 53, 10, 1219-1234.
- CAPDECOMME, L. (1937). Recherches sur les mesures du pouvoir réflecteur au moyen du microscope. Thèse. Paris.
- 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. Min. Crist., 91, 284-288.

- DRUDE, P. (1887). Über die Gesetze der Reflexion und Brechnung des Lichter an der Grenze absorbierender Kristalle. *Wiedmans Ann.*, 32, 584-625.
- EHRENBERG, H. (1966). Reflected light microscopy, in Freund, H. "Applied ore microscopy. Theory and Techniques". *Mac. Millan Comp.* New-York, 30-193.
- HALLIMOND, A.F. (1956). Manual of the polari-' zing microscope Cooke, Troughton and Simmes Ltd.
- ROBASZYNSKI, F. (1968). Étude de quelques propriétés des löllingites, mispickels et skuttérudites. Bull. de la Soc. belge de Géol., de Paléontol. et d'Hydrol t. 77, p. 274-289.
- TOUBEAU, G. (1961). Étude des minéraux opaques dans l'infra-rouge proche. *Bull. Soc. belge Géol.*, **70**, 281-289.
- TOUBEAU, G. (1964). Propriétés optiques des Wolframites en diascopie infra-rouge. Ann. Soc. Géol. Nord, 84, 237-247.