

J. of Pers. Mineralogist, vol.11, page 08-64, 2010 rev. 2020

La Couleur des Grenats

Dr. Alain ABREAL

Sujet :

Les couleurs des grenats couvrent la quasi-totalité du spectre des couleurs ; seul le bleu n'est pas représenté.

Les différentes causes de la coloration des grenats ont été étudiées sous différents aspects : d'une manière statistique sur un grand nombre de grenats provenant des quatre coins du monde, en fonction de la spécificité des sites, et à partir de l'étude de spectres d'absorption et de l'analyse chimique de grenats gemmes.

La cause principale de la coloration des grenats est la dégénérescence d'éléments chimiques de niveau électronique 3d, principalement Ti, V, Cr, Mn et Fe, par la présence de ligands O^{2-} . Soit sous la forme d'éléments structuraux (Fe dans l'almandin, Mn dans le spessartine, Cr dans l'uvarovite,...), soit sous la forme d'impuretés, ces cations 3d confèrent aux grenats différentes couleurs idiochromatiques pour les premiers, allochromatiques pour les seconds.

La seconde cause de coloration des grenats est le transfert de charge entre cations métalliques. Les principaux transferts sont Fe-O-Ti et Fe-O-Fe qui absorbent dans les domaines du violet et du bleu, et qui semblent du moins pour le premier être présent d'une manière quasi générale. De plus, il a été établi que le transfert de charge Mn-O-Cr avec stabilisation de la charge des O^{2-} par le caractère ionique de la liaison $Mg^{2+}-O^{2-}$ est responsable de la coloration « change couleur » des grenats spessartine-pyrope.

D'autres particularités optiques observées sur les grenats sont discutées. Certains forment des astérismes de 4 ou 6 étoiles lorsqu'il y a présence de fins cristaux aciculaires de rutile. Certains grenats andradite du Japon présentent des iridescence dues à des phénomènes optiques d'interférence et de diffraction dues à la présence de fines couches successives d'andradite pure et d'andradite contenant du grossulaire.

Enfin, les grenats d'ophiolites dont les fameux grenats hessonite d'Asbestos, Québec, Canada possèdent des substitutions de tétraèdres $[SiO_4]^{6-}$ par des $[O_4H_4]^{4-}$, qui leur confère un éclat sans pareil grâce à un phénomène de biréfringence, absent des grenats communs, de structure cubique, et donc isotrope.

Abstract :

The colors of garnets cover nearly in full the color spectrum ; only the blue is not existing.

The different causes of the garnet color have been studied, following several aspects : from statistic on a high number of garnets coming from everywhere in the world, according to the specificities of each site, and from the study of absorption spectrum and chemical analysis of gem garnets.

The main cause for garnet coloration is the degenerescence of 3d electronic levels elements, mainly Ti, V,Cr, Mn,Fe, due to the effect of O^{2-} ligands. Either as structural components (FE in almandine, Mn in spessartine, Cr in uvarovite,...), or as impurities , these 3d cations bring to garnets idiochromatic colors for the firsts, and allochromatic colors for second ones.

The second main cause fro garnet colorations is electron transfers between metallic cations in systems Fe-O-Ti and Fe-O-Fe, absorbing waves in the violet/blue range, and that seems to be usually, specially for Fe-O-Ti.

More, we discussed the Mn-O-Cr transfer, in presence of charge stabilization of O^{2-} by ionic character of Mg^{2+} - O^{2-} bond, is causing spessartine-pyrope "change colors". Some other optical specificities are also described and discussed. Some garnets are showing asterism with four or six branches stars due to the presence of fine acicular crystals of rutile. And, some andradite garnets, from Japan, show iridescences due to optical phenomena, interferences and diffraction of visible waves due to a structure wavy of successive pure andradite and grossular content andradite fine layers.

Thus, the ophiolitic garnets as the famous hessonite garnets from Asbestos, Quebec, Canada present some substitutions of $[SiO_4]^{6-}$ by $[O_4H_4]^{4-}$ tetrahedrons, that brings to these garnet an especial bright due to a birefringence mechanism, not present on common garnets, with cubic structure, and so isotropic.

1. INTRODUCTION

La complexité des études de caractérisation des grenats provient principalement du fait que les grenats ne sont pas purs mais toujours constitués d'une solution solide de plusieurs grenats, appelés pôles limites (Pyrope-Almandin-Spessartine, Uvarovite-Grossulaire-Andradite). Il en est de même de leur couleur qui va dépendre de la concentration relative de chacun de ces pôles.

En ce qui concerne l'analyse des couleurs des grenats, se greffent également les mécanismes de coloration due à la présence d'impuretés, soit par coloration intrinsèque due à ces impuretés, soit par les interactions qu'elles peuvent avoir avec les éléments structuraux du grenat proprement dits.

Ainsi, si la couleur idiochromatique prédominante des grenats pyralspites est le brun rouge due à la présence de fer III (almandin), les grenats ugrandites ou grenats calciques, hormis l'uvarovite, ne sont que faiblement colorés en propre et sont donc particulièrement sensibles aux éléments d'impuretés.

2. RAPPELS

Il est souvent utile de se référer à la définition de certains mots et à leur étymologie pour bien fonder une étude. Ainsi, la définition de grenat du Larousse est « *adj., rouge sombre* ». De même, Théophraste (v372 –v287 av JC) avait déjà dénommé les grenats *anthrax*(=charbon). Puis, ils furent décrits par Pline l'ancien, naturaliste du début de notre ère (23-79 après JC) qui dénomma le grenat almandin *carbunculus* = charbon ardent, en corrélation avec sa couleur la plus répandue.

Le nom « grenat » est quant à lui plus récent puisqu'il date de 1270. Il fut utilisé pour la première fois par le théologien et philosophe allemand Albert le Grand (1193-1280) qui les aurait ainsi nommés soit à partir du nom latin *malum granatum*= pomme à grains= grenade, pour leur couleur, soit à partir de *granum* = grain pour leur forme.

Toutefois, depuis la connaissance de la structure cristalline et chimique des grenats, bon nombre de clarifications ont été apportées. Aujourd'hui, certaines appellations ont été supprimées telles que Hanléite, Yamatoïte, émeraude de l'Oural ou hyacinthe antique ; et les grenats sont répertoriés en deux groupes distincts les ugrandites (dont l'élément bivalent en site pseudo-cubique est le calcium Ca^{2+}) et les pyralspites, car il n'existe pas de solution solide totale entre ces deux groupes du fait de la taille du cation Ca^{2+} .

Sans vouloir revenir sur mon article sur la couleur des minéraux, il convient néanmoins de rappeler quelques points importants :

2.1 La coloration idiochromatique

La coloration idiochromatique est intrinsèque au minéral. Elle est due à la présence d'ions structuraux du minéral, qui ont un pouvoir colorant. Ils sont présents en grande quantité dans le minéral et apparaissent dans la

formule de la composition du minéral. On peut citer par exemple, les ions Cu^{2+} de la malachite ou de l'azurite dont les formules chimiques respectives sont malachite : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, et azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

2.2 La coloration allochromatique

Par opposition à la coloration idiochromatique, la coloration allochromatique est due à des ions présents en faible quantité dans le minéral. Ce sont principalement des impuretés et n'apparaissent donc pas dans la formule du minéral.

3. NUANCES DE COULEUR DES GRENATS

La principale particularité des grenats est d'être composés de solutions solides de pôles limites. Ainsi, en fonction des concentrations en ces pôles limites, les grenats nous offrent tout un panel de couleur.

Néanmoins, il existe certaines dominantes en fonction du groupe Pyrospite ou Ugrandite, auquel un grenat appartient.

3.1 Groupe pyrospite

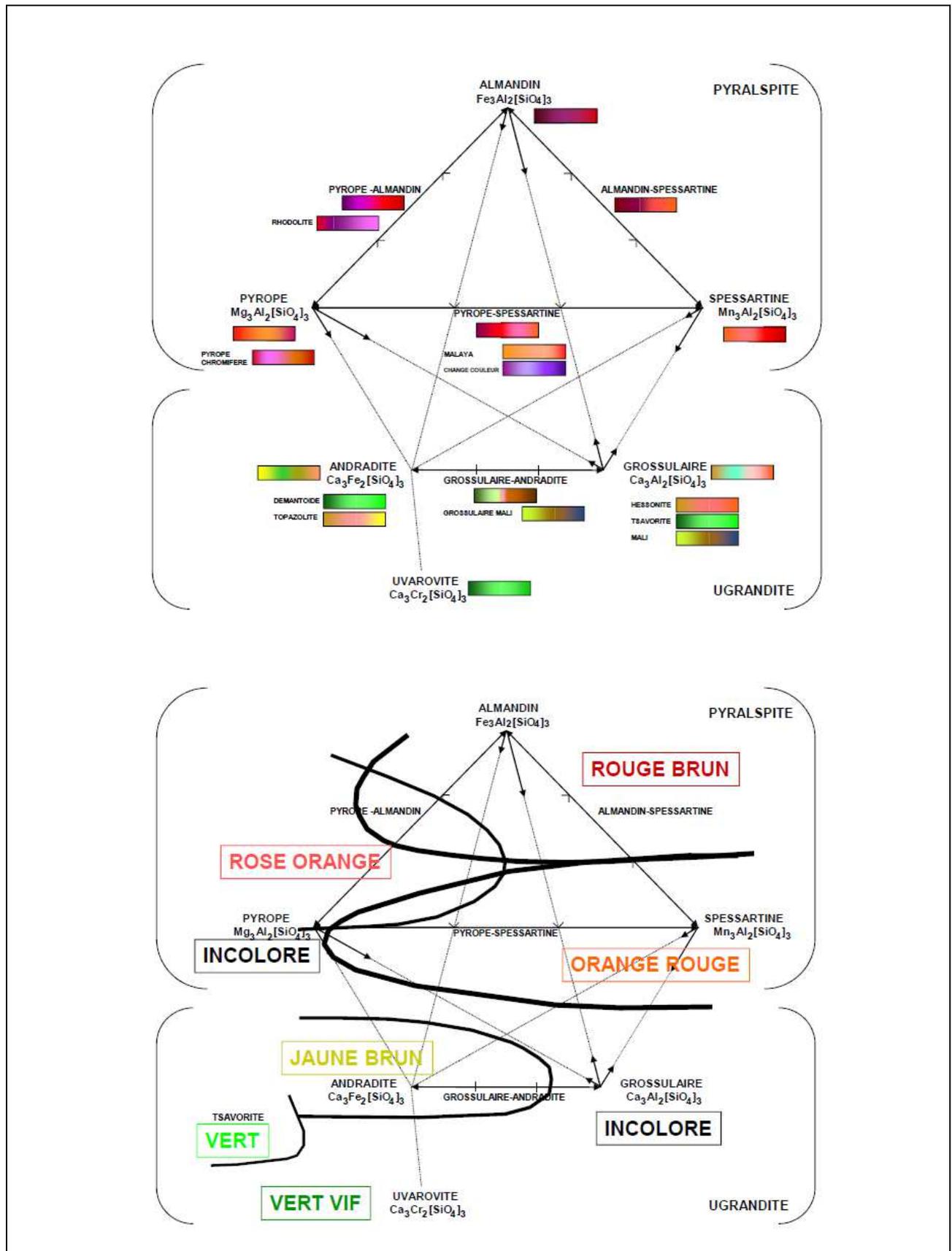
Les grenats du groupe pyrospite sont à dominante de couleurs chaudes. Elles vont du rose au brun en passant par le rouge, si la couleur provient principalement de l'almandin, et davantage vers le rouge orange, si le pôle limite dominant est le spessartine.

- Le pôle pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}]_4$ ne renferme pas d'éléments métalliques susceptibles d'apporter une quelconque coloration par transfert d'électrons d-d, il est donc naturellement incolore.
- Le pôle spessartine $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}]_4$ est coloré en orange par la présence d'ions Mn^{2+} en site pseudo cubique.
Il est à noter que les grossulaires roses du Mexique sont colorés en rose par la présence de Mn^{3+} , et ce pour une teneur inférieure à 1%.
- Le pôle almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}]_4$ est fortement coloré en rouge – brun par la présence de Fe^{3+} .
Il est surprenant, en fait que les almandins soient de cette couleur alors que le fer est essentiellement sous sa forme ferreux de degré d'oxydation +II. L'almandin devrait donc être davantage vert que brun.

3.2 Groupe ugrandite

Le groupe ugrandite est principalement marqué par la présence de grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}]_4$, parfaitement incolore. Ainsi, la présence d'éléments métalliques, même en faible quantité, confèrera au grenat une forte coloration allochromatique.

- Le pôle grossulaire $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}]_4$ ne renferme pas d'éléments métalliques susceptibles d'apporter une quelconque coloration par transfert d'électrons d-d, il est donc naturellement incolore.
- Le pôle andradite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}]_4$ présente une coloration qui varie du vert vif au noir en passant par le jaune-brun en fonction de la teneur en Cr^{3+} et Fe^{3+} .
La présence de Fe^{3+} se traduit par une bande d'absorption principale à 860 nm, ainsi qu'une autre bande entre 400 et 480 nm (bande commune à V^{3+} et Cr^{3+}). L'absorption se trouve donc en dehors du domaine du visible.
- Le pôle uvarovite $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}]_4$ présente une coloration verte extrêmement marquée. L'eskolaïte Cr_2O_3 a d'ailleurs un pouvoir couvrant très important (50 g suffisent à colorer 5 m² sans souci, si ce n'est le nettoyage).



ref	color	origine	Analyse et Formule des grossulaires											IR
			Ca	Mg	Fe2+	Mn	Al	Fe3+	Cr	V	Ti	Si	H	%pds H2O
42	Brun orange	Mc gall mine?, skarn clacaire, Ramona, CA,USA	2,89	0,00	0,08	0,01	1,89	0,11	0,00	na	0,00	3,02	na	0,10
52	Brun orange	Vesper peak?, WA, USA	3,03	0,00	0,00	0,05	1,67	0,30	0,00	na	0,02	3,00	na	0,14
53	Orange pale	Asbestos, Quebec, canada	2,93	0,00	0,03	0,04	1,96	0,06	0,00	na	0,00	2,98	na	0,30
227	Vert tsavorite	Campbell bridges mine, Tsavo national Park, kenya	2,99	0,05	0,00	0,07	1,78	0,01	0,01	0,07	0,02	2,96	na	0,09
229	Vert tsavorite	Stream gravel, kenya	2,99	0,05	0,00	0,05	1,84	0,00	0,02	na	0,02	3,01	na	0,15
771	incolore	Meralini hills, Tanzanie	2,95	0,04	0,00	0,01	1,97	0,01	0,00	0,01	0,02	2,99	na	0,18
936	Orange	Bric Camula, Cogoleto, Liguria, Italie	2,92	0,00	0,08	0,00	1,05	0,84	0,00	0,00	0,11	2,99	na	1,26
937	Rouge orange sombre	Passo del faiallo, Genova, Liguria, Italie												1,01
938	Rouge brun sombre	Ossola valley, Italie	2,78	0,02	0,03	0,18	1,60	0,37	0,00	0,00	0,03	2,96	na	0,08
941	Jade rose	Buffelsfontein, rustenberg, Afrique du sud		0,01									5,00	-
946	Brun rouge	Auerbach, Allemagne	2,85	0,01	0,13	0,01	1,66	0,25	0,00	0,01	0,01	2,97	na	0,26
1037	Orange	Dos cabezas, Imprial County, CA, USA	2,90	0,00	0,08	0,01	1,78	0,20	0,00	0,01	0,01	3,01	na	0,08
1038	Vert	Mine jeffrey, Asbestos, Québec, Canada	2,96	0,00	0,05	0,07	1,93	0,04	0,02	na	0,01	3,01	na	0,08-0,19
1042	Orange brun	Vesper peak, WA, USA												0,12
1051	Orange pale	Belvidere mountain?, Eden mills, VT, USA	2,98	0,00	0,01	0,01	1,33	0,68	0,00	na	0,00	2,98	na	0,03
1058A		synthetic lager et al 1989	3,00	na	na	na	2,00	na	na	na	na	2,28	2,88	-
1059A		synthetic lager et al 1987a	3,00	na	na	na	2,00	na	na	na	na	0,00	12,00	-
1113	Brun orange	north hill, riverside county, CA, USA	2,86	0,01	0,11	0,01	1,52	0,43	0,00	na	0,05	2,99	na	0,09
1122	Orange brun	commercial Quarry?,Crestmore, CA, USA	2,91	0,00	0,06	0,02	1,55	0,44	0,00	na	0,02	2,99	na	0,13
1124	incolore	chihuahua, Mexique	2,95	0,06	0,00	0,01	1,93	0,05	0,00	0,00	0,00	3,02	na	0,11
1125B	incolore	Lake jaco, Mexique	2,98	0,05	0,00	0,01	1,70	0,24	0,00	na	0,02	2,99	na	0,03
1125C	incolore	Lake jaco, Mexique	3,01	0,12	0,00	0,01	1,29	0,48	0,00	na	0,28	2,80	na	0,04
1129	Orange pale	Belvidere mountain? VT, USA	2,93	0,00	0,06	0,01	1,85	0,17	0,00	0,00	0,00	2,97		0,17
1131	Noire zonée	Lake jaco, Mexique	2,95	0,09	0,00	0,01	1,76	0,14	0,00	0,00	0,05	3,00	na	0,01
1198	Jade vert	Transvaal, Afrique du sud												3,59
1326	Orange	Val d'ala, Piemont, Italie	2,86	0,04	0,09	0,01	1,74	0,25	0,00	0,00	0,02	3,00	na	0,37
1327	Orange	Sciarborosca, Liguria, Italie	2,74	0,03	0,20	0,03	1,66	0,29	0,00	0,00	0,05	2,99	na	0,47
1329D	veine massive	commercial Quarry,Crestmore, CA, USA	3,00	na	na	na	2,00	na	na	na	na	1,64	5,43	-
1357A	Orange rouge	bric canizzi, ligurie, Italie	2,67	0,16	0,14	0,02	0,99	0,80	0,00	na	0,21	2,84	0,63	-
1358AD	incolore	commercial Quarry,Crestmore, CA, USA	3,00	na	na	na	2,00	v		na	na	1,53	5,88	-
1359	Rouge orange	iron gabbro metarodingite, gruppo di Voltri , Italie	2,05	0,03	0,90	0,02	1,80	0,16	0,00	0,01	0,03	2,96	na	0,28
1360	Orange	metarodingite basaltique, masif de Voltri, Italie	2,87	0,02	0,09	0,02	1,47	0,48	0,00	0,00	0,05	2,88	na	0,85
1409e	Rouge brun	skarn, calcite, Saline valley, Darwin, CA, USA	2,49	0,01	0,09	0,41	1,41	0,57	0,00	0,01	0,01	2,97	na	0,20
1409f	Rouge brun		2,88	0,00	0,04	0,08	1,54	0,44	0,00	0,00	0,02	3,00	na	0,17
1411	Birefrin	skarn, Munam, Corée du nord	2,92	0,01	0,03	0,04	1,27	0,68	0,00	0,00	0,05	2,97	na	0,08
1412a	Brun	mine Mul-kum, Corée du sud	2,85			0,15	2,00					3,00		0,10
	Vert pale	Vilyi river, sibérie, russie												
1413			2,91	0,07	0,02	0,01	1,71	0,27	0,00	0,00	0,02	2,98	na	0,00
1419	Orange pale	Minot ledge, Minot, ME, USA	2,85	0,01	0,12	0,01	1,86	0,11	0,00	0,00	0,03	2,96	na	0,16
1420	Brun	Rauris, salzbou, Autriche	2,85	0,01	0,12	0,03	1,60	0,38	0,00	0,00	0,02	2,95	na	0,26
1422	Brun	Wakefield, ontario, Canada	2,91	0,08	0,00	0,01	1,87	0,08	0,00	0,00	0,04	2,96	na	0,02
1423	Rouge brun	Mountain Beauty mine, Oak grove, CA, USA	2,12	0,01	0,59	0,28	1,88	0,10	0,00	0,01	0,01	2,99	na	0,06
1424	Orange	garnet Queen mine?,Santa Rosa mountains, CA, USA	2,83	0,00	0,13	0,03	1,72	0,24	0,00	0,00	0,04	2,96	na	0,17
1427	Jaune massive	Mavora lakes, tago, south island, Nouvelle zélande												
1429	Rouge brun	Essx county, NY, USA	2,79	0,02	0,18	0,01	1,70	0,28	0,00	0,00	0,02	2,91	na	0,05
1430	Orange	Eden Mills, VT, USA	2,86	0,00	0,12	0,02	1,89	0,10	0,00	0,00	0,00	3,00	na	0,06
1444a	Katoite	Pietramassa, Viterbo, Italie	2,93	0,00			1,97					0,64	9,44	

Table 1 : Analyses et formule de grenats grossulaires Rossman et Aines [41],
Le tableau est segmenté en $X^{2+}_3 Y^{3+}_2 Si_3 O_{12}$, en insérant les éléments de substitution Ti, V, Cr.

4. ETUDE STATISTIQUE DES COULEURS DES GRENATS

Les grenats présentent donc un large panel de couleur, allant du jaune au rouge en passant par le vert et le noir, seule la couleur bleue n'est pas représentée.

En bref, il n'est pas possible d'étudier la coloration des grenats d'une manière systématique sans un protocole bien établi qui se résume en deux points principaux :

L'étude de la coloration des grenats ne peut être effectuée que :

- statistiquement, de manière à négliger les particularités d'un échantillon donné.
- Par comparaison de grenats dont les compositions ne diffèrent que pour les concentrations en un seul élément

Malheureusement, compte tenu de la diversité des sites, des solutions solides mais surtout du prix pour obtenir des échantillons, ce protocole reste difficile à suivre. Néanmoins deux études, celles de Rossman et Aines sur des grenats bruts et celle entreprise en gemmologie par Dominique Flies sous la direction d'Emmanuel Fritsch nous apportent des outils plus qu'appréciables.

Rossman et Aines ont également remarqué que les compositions de grenats étaient très représentatives d'un site, allant même jusqu'à proposer l'identification de l'origine d'un grossulaire à partir de sa composition. Cette propriété permet donc d'établir une corrélation directe entre la composition d'un grenat d'une part, et la composition du milieu et les conditions de formation des grenats dans un site donné d'autre part.

On trouve ici une nouvelle confirmation de l'importance et surtout de la justesse d'exploiter les grenats en tant que géobaromètre.

Le tableau 1 de Rossman et Aines présente les compositions chimiques de nombre de grenats recueillis à travers le monde.

L'analyse de ce tableau permet d'établir quelques règles :

- 1- le grossulaire, pôle limite pur $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$ est incolore
- 2- Des grossulaires contenant 0,1 cation Fe^{3+} par maille sont de couleur orange pâle, d'autres contenant 0,2 cations Fe^{3+} /maille sont incolores, et enfin d'autres grossulaires contenant 0,3 cations Fe^{3+} /maille sont fortement colorés en orange-rouge-brun.
Il ne semble donc y avoir aucune corrélation entre la teneur en cations Fe^{3+} et la couleur des grossulaires, ce qui est en accord avec les études d'Allen et Buseck (1988) sur l'influence du vanadium dans les tsavorites du Kenya et ceux de Kobayashi et Shoji (1984) sur les hydrogrenats artificiels contenant des OH. Ces auteurs ont en effet respectivement vérifié et démontré que les substitutions en site octaédrique n'ont que peu d'effet sur les spectres d'absorption et donc sur la structure des grossulaires.
Les cations Y^{3+} de la formule générale $\text{X}^{2+}_3 \text{Y}^{3+}_2 (\text{SiO}_4)_3$, sont localisés dans des sites octaédriques non perturbés et ne sont donc pas responsables de la coloration des grossulaires, ni de la biréfringence des grenats oranges d'Asbestos.
- 3- Les cations Fe^{2+} et Mn^{2+} ont une forte incidence sur la coloration rouge du grossulaire.
Ces cations forment à l'intérieur même du grossulaire, des solutions solides d'almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$ et de spessartine $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$. Ces deux grenats pôles limites sont très fortement colorés en rouge, et grâce à leur pouvoir couvrant, ils parviennent à colorer macroscopiquement l'ensemble des grossulaires.
- 4- Il ressort de cette étude que les grossulaires provenant de rodingites comme les grenats d'Asbestos sont les plus riches en OH-, alors que ceux provenant de skarns sont les plus pauvres en groupement hydroxyles.

5. LA COLORATION PAR ABSORPTION DE LA LUMIERE PAR LES IONS DE TRANSITION 3d OU THEORIE DES LIGANDS

5.1 Principe

La cause principale de la coloration des minéraux à éclat non métallique : vitreux, adamantin, etc., réside dans la présence d'ions positifs (ou cations) d'éléments de transition dans le minéral. Les éléments de transition sont représentés dans le tableau périodique des éléments, en gris (annexe 2). Ils sont définis comme étant des éléments qui possèdent des couches électroniques d et/ou f (pour les actinides et les lanthanides (appelés aussi terres rares)).

Les principaux ions responsables de la coloration des minéraux sont ceux de la 4^{ème} ligne dont la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^x$, $x=1$ à 9, c'est à dire les ions du scandium Sc, du titane Ti, du chrome Cr, du manganèse Mn, du fer Fe, du cobalt Co et du cuivre Cu (le zinc Zn est à part), et dans une moindre mesure l'yttrium Y, le cérium Ce ou l'uranium U...

Considérons, les éléments structuraux trivalents des grenats: typiquement Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} et V^{3+} . Ils sont situés en site octaédriques et reliés à 6 anions O^{2-} similaires. La présence des ligands, les anions O^{2-} dans notre cas, perturbent l'environnement électrostatique du cation métallique. Les orbitales atomiques du cation $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , orientées vers ces ligands, sont repoussées par les forces coulombiennes vers le cœur du cation. L'énergie de ces orbitales, ainsi plus proche du noyau positif du cation s'en trouve alors accrue. Au contraire, les orbitales d_{xy} qui ne sont pas orientées vers les ligands, sont repoussées vers l'extérieur du cation et leur énergie s'en trouve ainsi réduite.

Les orbitales qui auraient en l'absence de ligand, toute la même énergie E, se trouvent scindées en deux groupes par la présence des ligands, les $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} dont l'énergie est $e_2 = E + 5/9 \Delta_0$, et les d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} dont l'énergie est $t_{2d} = E - 5/9 \Delta_0$. On dit qu'il y a levée de dégénérescence.

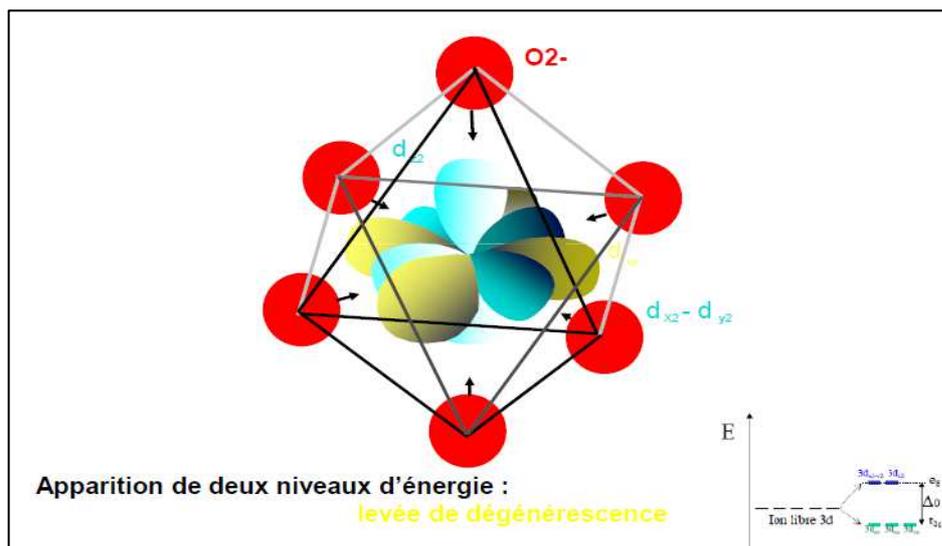


Figure 2 : Dégénérescence des orbitales 3d de cations métalliques (pour la simplification du schéma les orbitales d_{xz} et d_{yz} ont été « effacées »)

La présence du champ électrostatique négatif du ligand (oxygène) repousse les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} vers le noyau du cation. Ces orbitales vont alors repousser les orbitales d_{xy} vers l'extérieur

Du fait, de la présence de ces deux niveaux d'énergie, le cation est sensible à la lumière. L'arrivée de photons sur le cation peut permettre le saut d'un électron du niveau t_{2d} au niveau e_2 , moyennant l'absorption de l'énergie Δ_0 .

Comme l'énergie d'un photon s'écrit sous la forme

$$E = h\nu$$

Où h est la constante de Planck

ν la fréquence du photon

$$E = \Delta 0 = h\nu$$

Selon l'amplitude du gap $\Delta 0$, la couleur du photon correspondant diffère, modifiant ainsi le domaine d'absorption du cation et par conséquent la couleur du minéral.

D'une manière plus générale, le gap $\Delta 0$, est fonction de :

- La symétrie (octaédrique, tétraédrique,...)
- La taille du cation
- La charge du cation
- La nature de la liaison (purement ionique ou covalente)

Par exemple :

Cr^{3+} en site octaédrique distordu dans le rubis

- Possède des liaisons ioniques avec les oxygènes
- le gap $\Delta 0$ est élevé
- la fréquence de la lumière absorbée est élevée (absorption du bleu)
- couleur rouge du rubis

Cr^{3+} en site octaédrique dans l'émeraude

- Possède des liaisons covalentes avec les oxygènes
- le gap $\Delta 0$ est faible
- la fréquence de la lumière absorbée est faible (absorption du rouge)
- couleur verte de l'émeraude

La coloration par les éléments de transition 3d est aussi bien allochromatique (présence de titane dans la mélanite) qu'idiochromatique (Fe^{2+} dans l'almandin).

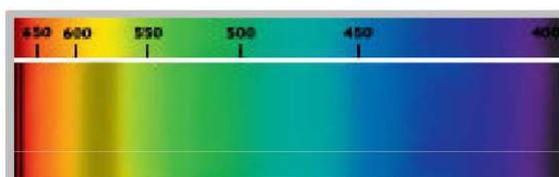
Cependant, comme cette coloration est très intense, 2 à 3% d'éléments suffisent à colorer les grenats,

5.2 Colorations induites par les cations 3d

Voici les couleurs induites par les spectres d'absorption des cations métalliques 3d suivants, en fonction de leur charge et de leur site dans la maille élémentaire des grenats :

Ces spectres sont définis pour des matériaux purs. Il ne faut pas omettre que dans le cas de solutions solides comme les grenats, plusieurs cations 3d peuvent coexister dans le grenat global et ainsi engendrer des combinaisons d'absorption et conduire à diverses nuances comme on peut le voir dans le tableau 1.

- Cr^{3+} en site octaédrique

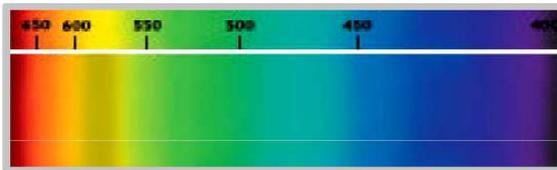


- > LARGE BANDE 570 – 600 nm : JAUNE
- > 2 RAIES FINES : 660 et 665 nm : ROUGE



VERT SOMBRE

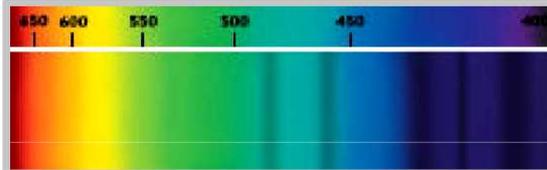
- V^{3+} en site octaédrique



➤ LARGE BANDE FLOUE ET FAIBLE 570 – 600 nm : JAUNE

⇒ VERT

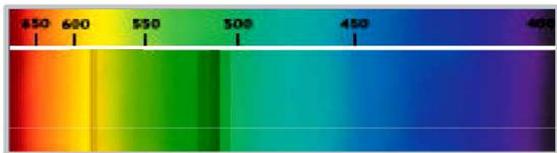
- Mn^{2+} en site cubique



- BANDE LARGE 400 - 410 nm : VIOLET
- BANDE FINE 420 nm : BLEU SOMBRE
- BANDE LARGE 430 - 440 nm : BLEU SOMBRE
- BANDE FINE 455 nm : CYAN
- BANDE FINE 480 nm : CYAN

⇒ ORANGE

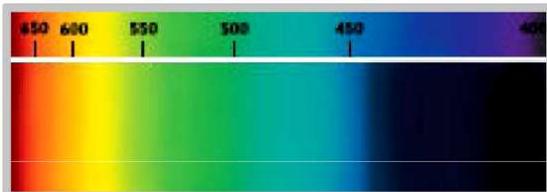
- Mn^{3+} en site octaédrique



- BANDE FINE 513 nm : VERT
- BANDE FINE 578 nm : JAUNE

⇒ ROSE

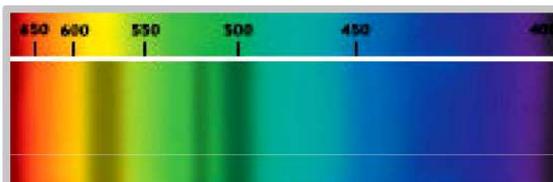
- Fe^{3+} en site octaédrique



➤ BANDE LARGE < 400 nm : BLEU - VIOLET

⇒ VERT POMME

- Fe^{2+} en site cubique



- BANDE LARGE 490 – 510 nm : BLEU VERT
- BANDE FINE 520 nm : VERT
- BANDE LARGE 520 – 580 nm : JAUNE

⇒ ROUGE BRUN

D'où le tableau de couleur idiochromatique des grenats

Cation	Symétrie	Couleur	Grenat
V ³⁺	octaédrique	vert	TSAVORITE
Cr ³⁺	octaédrique	vert	UVAROVITE
Mn ²⁺	cubique	orange	SPESSARTITE
Mn ³⁺	octaédrique	rose	GROSSULAIRE MEX
Fe ³⁺	octaédrique *	vert pomme	ANDRADITE
Fe ³⁺	octaédrique **	Rouge violet	PYROPE
Fe ²⁺	cubique	rouge	ALMANDIN PYROPE

* Dans les silicates ferriques

** Couleur pâle lorsque les ions Fe³⁺ sont isolés les uns des autres par des ions silicates

Table 2 : Couleur idiochromatique des grenats en fonction des cations métalliques 3d présents et de leur localisation dans la structure du grenat.

6. LA COLORATION PAR TRANSFERT DE CHARGE

Dans certains cas de coloration, ce saut d'électron dû à son excitation par la lumière ne s'effectue pas entre ces niveaux 3d. L'électron est parfois plus délocalisé, non plus autour d'un seul atome, mais au sein d'un groupement d'atomes ou molécule. Le transfert de cet électron s'effectue alors dans ce groupement, dans les orbitales moléculaires : on parle de transfert de charge.

Souvent ce transfert de charge intervient entre deux ions de charges différentes.

6.1 Transfert de charge Fe²⁺ → Fe³⁺

Dans le cas de l'aigue-marine, il y a deux cations Fe²⁺ et Fe³⁺ voisins, tous deux en substitution de l'aluminium en sites octaédriques empilés parallèlement à l'axe hexagonal du minéral. Il peut alors y avoir transfert d'un électron entre ces deux cations, tout en respectant la neutralité de l'ensemble. L'absorption de ce phénomène intervient fortement dans le jaune et l'orange, colorant ainsi le béryl en bleu. Il est à noter que si la concentration en Fe²⁺ augmente, les transferts s'effectueront plutôt entre Fe³⁺ et O²⁻ comme dans le cas précédent et la coloration est décalée vers le vert puis le jaune.

6.2 Transfert de charge Fe²⁺ → Ti⁴⁺

Selon les travaux de E. Fritsch, repris par Dominique Flies dans son mémoire de gemmologie, le transfert de charge Fe²⁺ → Ti⁴⁺ est l'une des causes principales de la coloration des grenats, nous allons donc nous intéresser de plus près.

6.2.1. Localisation du titane Ti^{4+}

Les grenats naturels riches en titane, habituellement dénommés mélanite et schorlomite diffèrent des autres grenats naturels. Ainsi, par exemple, la grande majorité des grenats se forment principalement dans des zones métamorphiques alors que les grenats titanifères se forment davantage dans les roches ignées alcalines sous saturées. De même, la chimie des grenats titanifères est nettement plus complexe car le silicium n'occupa pas la totalité des sites tétraédriques et l'électronneutralité impose donc qu'il y ait un excès de cation bivalents et un défaut en cation trivalent.

Huggins et al ont donc cherché à définir, par spectroscopie Mossbauer, la structure et l'occupation des sites des grenats titanifères. Auparavant, Tarte (1959-1965) et Howie et Wooley (1968) ont déterminé que le titane venait en substitution du silicium. Mais par la suite, Dowty et Mark (1968), Moore et White (1971) sont arrivés à la conclusion que Al^{3+} et Fe^{3+} venaient également en substitution au silicium.

Or, il est connu que Al^{3+} pouvait s'intégrer en lieu et place de Si dans les tétraèdres de silice SiO_4 , bien que ce soit en désaccord avec les règles de substitution de Goldsmith puisque le rayon de Al^{3+} est supérieur de plus de 15% de celui de Si^{4+} . (Al^{3+} : 0,50 Å ; Fe^{3+} : 0,67 Å ; Si^{4+} : 0,41 Å).

Selon des considérations, non seulement de dimension du rayon ionique mais également d'électronneutralité, il apparaît que l'ordre d'affinité décroissant pour la localisation sur les sites tétraédriques est : $Al \geq Fe > Ti$ ($r Ti^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$).

Il est donc possible de considérer que le titane est presque exclusivement localisé dans les sites octaédriques.

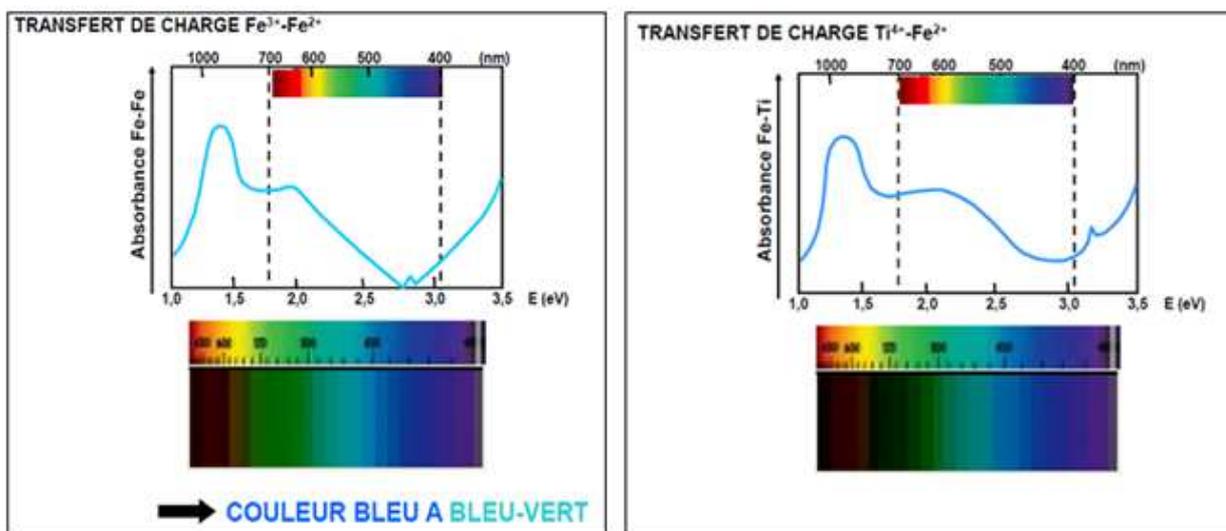
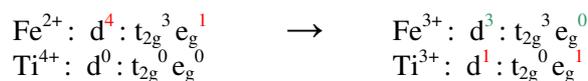


Figure 3 : Spectre d'absorption des transferts de charge $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ et $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$, ainsi que la coloration induite des minéraux qui présentent ces phénomènes

6.2.2. Transfert de charge

Le transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ est en fait le saut d'un électron :



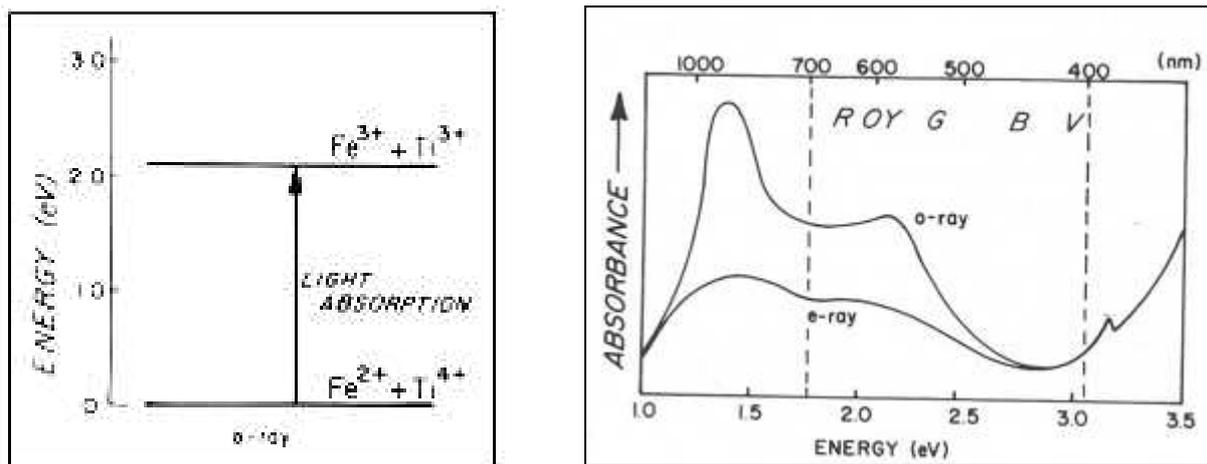


Figure 4 : Transfert de charge $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ dans le cas du saphir

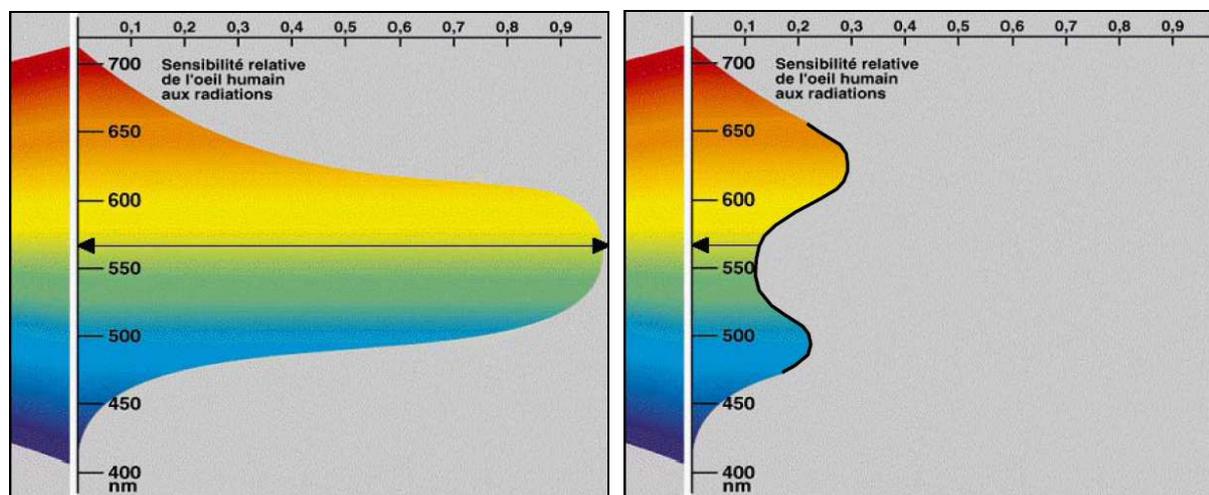


Figure 5 : Couleurs et longueurs d’onde correspondantes

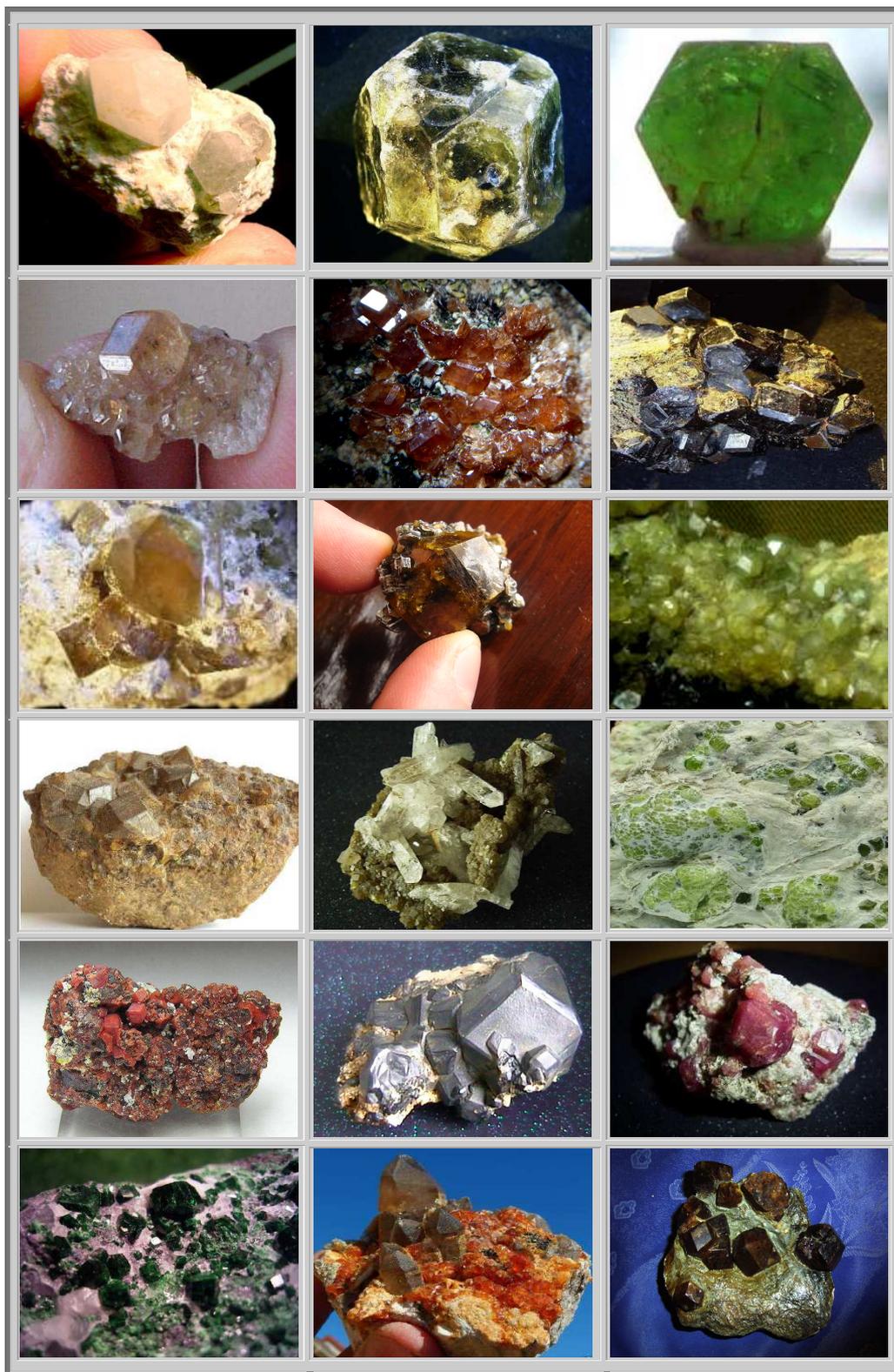
- a) la sensibilité de l’œil humain est affichée en ordonnée, plus la largeur d’une bande correspondante à une longueur d’onde est importante, plus l’œil humain est sensible à cette longueur d’onde
- b) la sensibilité de l’œil a été tronquée de la lumière absorbée par le transfert de charge $Fe^{2+} - Ti^{4+}$,

6.2.3. Absorption

L’absorption du transfert de charge $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ se trouve dans le domaine 520-620 nm (typiquement 19 000 cm^{-1}). Ce qui est assez diffus et surtout peut être confondu avec la bande d’absorption du transfert de charge $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (606 nm – 16500 cm^{-1}).

L’œil va donc percevoir un mélange de jaune-orange, et de bleu dans une moindre mesure, à cause de sa sensibilité aux différentes couleurs.

Le transferts de charge $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ conduit à une couleur des grenats, jaune-brun.



Grossulaire, Utah, USA
 Hessonite, Asbestos, Canada
 Grossulaire, Madagascar
 Andradite, Pérou
 Andradite, Afrique du sud
 Uvarovite, Russie

Grossulaire, Mali
 Hessonite, Val d'Ala, Italie
 Grossulaire, Mali
 Andradite, Russie
 Andradite, Maroc
 Spessartine, Chine

Tsavorite, Tsavo, Kenya
 Mélanite, Mali
 Topazolite, USA
 Demantoide, Italie
 Mangano grossulaire, Mewique
 Almandin, France

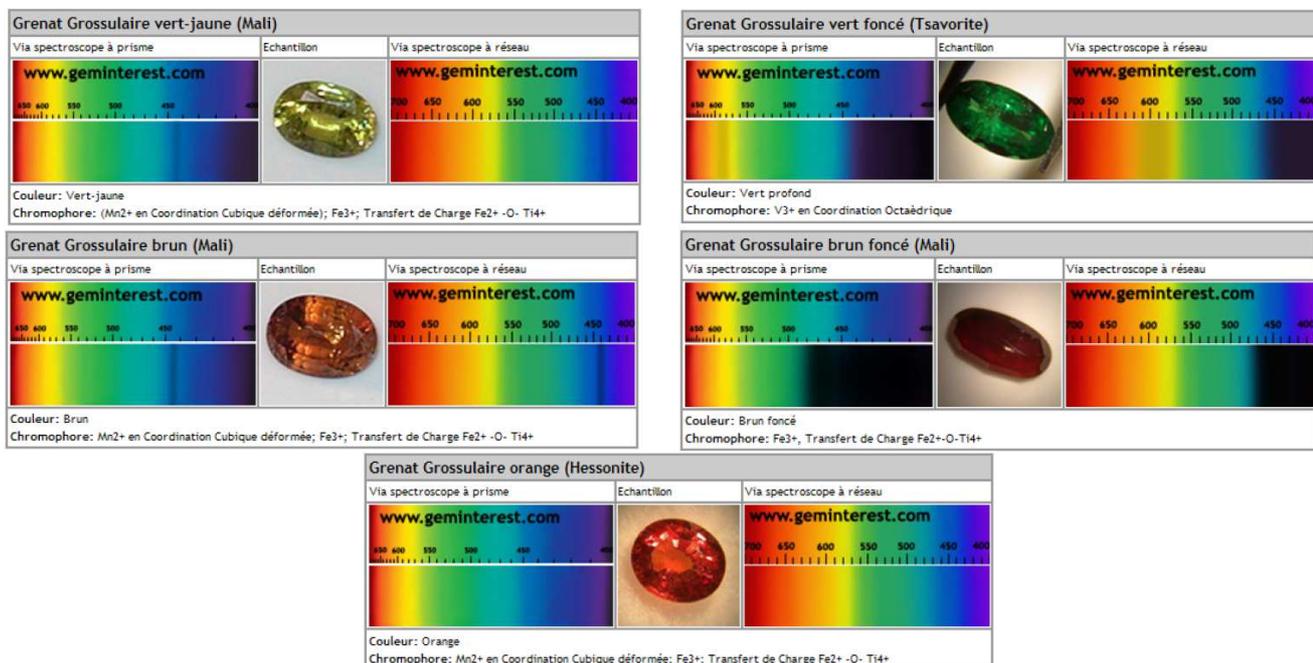
7. LES GRENATS ET LEUR COULEUR

7.1 Grossulaire

Ne renfermant pas de cations 3d dans sa forme pôle limite pur, le grossulaire est naturellement incolore. Toutefois, c'est l'absence de couleur idiochromatique le rend particulièrement sensible à la substitution d'éléments structuraux Ca^{2+} et Al^{3+} , par des cations V, Cr, ainsi qu'à la solution solide d'autres grenats. Ainsi, les grossulaires peuvent prendre la totalité des couleurs recensées pour les grenats :

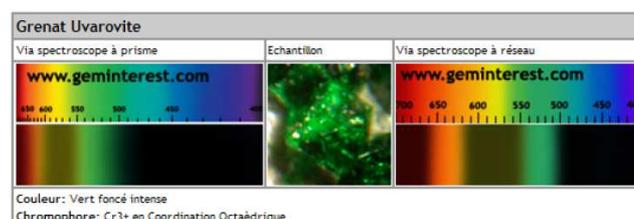
- Le grossulaire vert ou tsavorite
Il est coloré non pas par le chrome, mais avant tout par la présence de vanadium V^{3+} .
- Le grossulaire orange ou hessonite
Selon Lind et Bank, 1997, la coloration des hessonites serait due au transfert de charge Fe^{2+} - Fe^{3+} . E. Fritsch, et Flies 2008, privilégie de son côté le transfert de charge Fe^{2+} - Ti^{4+} .

La coloration orangée peut également être due à la présence de Mn^{2+} en site pseudo cubique, sous la forme de solution solide de spessartine, et/ou par la présence de Fe^{2+} en site pseudo cubique, sous la forme de solution solide d'almandin.



7.2 Uvarovite

L'uvarovite est le grenat coloré par excellence. Compte tenu que le chrome Cr^{3+} en site pseudo cubique parvient à colorer en vert tous les autres grenats dès que leur teneur en uvarovite atteint quelques pour cents, le pôle limite uvarovite ne peut être de d'une couleur verte très prononcée, et très sombre. Toutefois, les cristaux d'uvarovite ont des dimensions toujours très limitées et ne sont pas ou peu utilisées comme gemme contrairement aux tsavorites.



7.3 Andradite

L'andradite est le grenat qui présente la plus large palette de couleur, allant du jaune (découvertes 2017 au Mali), au vert (Démantoïde, Ambanja), puis au brun, allant jusqu'au noir profond (mélanite, Mali). Toutefois, ce large panel est à relativiser, car en fait la couleur idiochromatique de l'andradite est le vert pâle. Cette coloration a pour origine la présence du fer sous sa forme Fe^{3+} en site octaédrique, qui engendre deux bandes d'absorption à 573 et 620 nm (parfois ramené à une large bande centrée vers 600 nm) (Moore et White, 1972). Par la suite Rondeau et Fritsch (2009) ont confirmé cette action du Fe^{3+} sur les andradites vert pomme d'Ambanja à Madagascar.

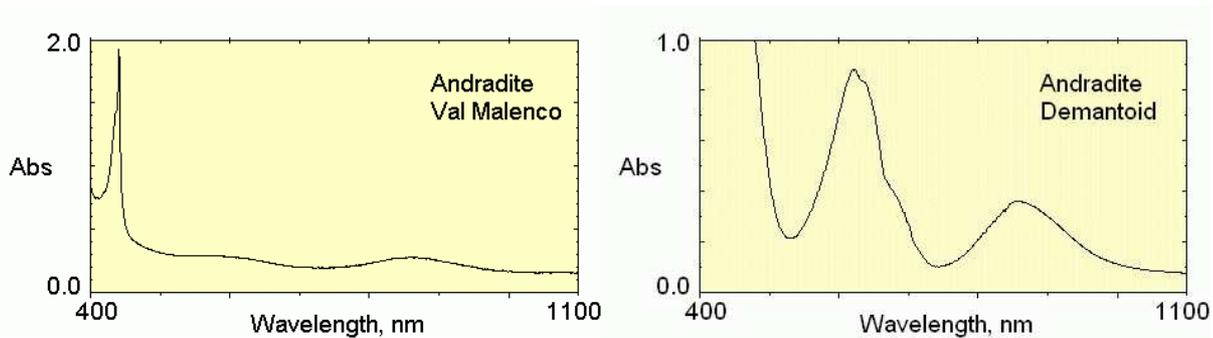
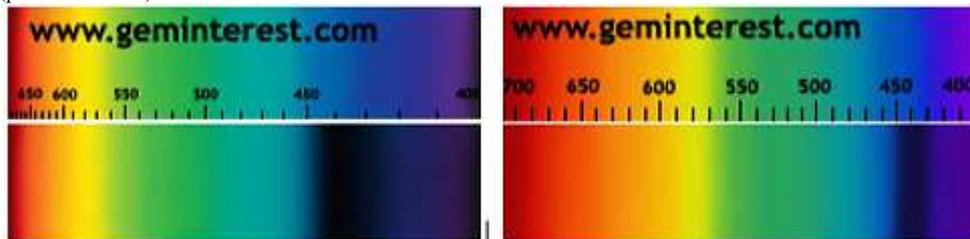


Figure 6 : Andradite : Différents spectres d'absorption

- a) Andradite quasi pure
- b) Andradite demantoïde, avec présence de chrome Cr^{3+}

Spectroscopie à main (prisme et réseau):



Spectromètre :



Figure 7 : Spectroscopie des andradites d'Ambanja, Madagascar, Rondeau et Fritsch, 2009

En complément à cette couleur idiochromatique du vert pâle, La présence d'éléments secondaires tels que le titane et le chrome est ensuite responsable des différentes nuances observées :

- La présence de Ti^{4+} , qui engendre des transferts de charge $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$, modifie cette couleur en y adjoignant du jaune à jaune brun (Flies 2008, Rondeau et al, 2009). Les andradites prennent alors le nom de topazolite.
- L'andradite mélanite présente un spectre d'absorption continu caractéristique du transfert de charge $Fe^{3+}-Ti^{4+}$, tel que décrit par Moone et White (1971). Ce transfert de charge a pour effet, d'absorber suffisamment de lumière pour que la mélanite paraisse noire. En tout été de cause, ce noir est en fait un brun très profond qui apparaît plus clairement sur les lames minces de ces grenats.

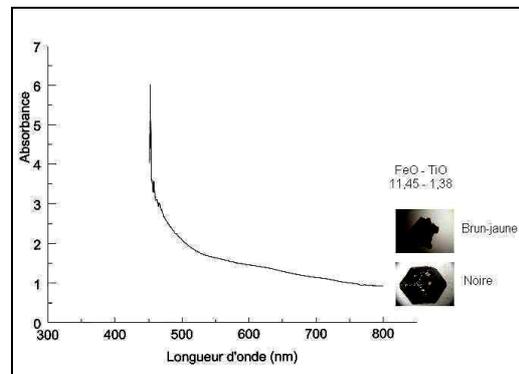
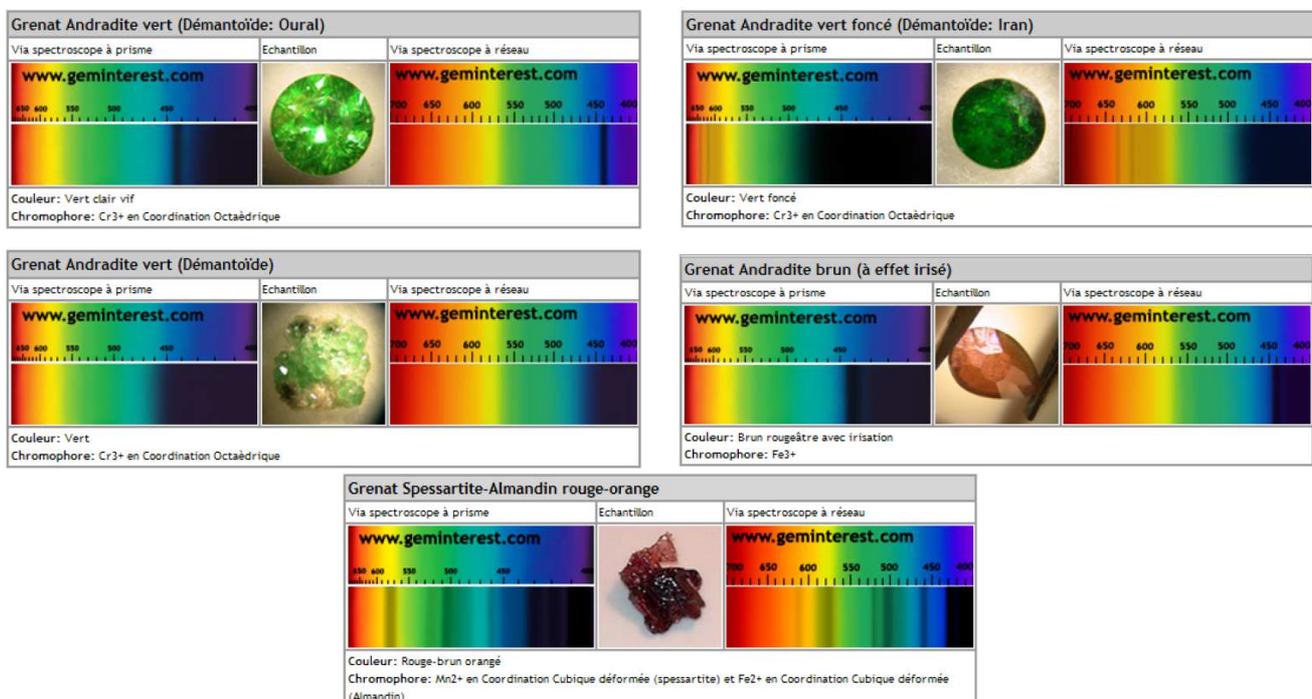


Figure 8 : Andradite mélanite : spectre d'absorption montrant une absorbance régulière (sans pics) due à la présence du transfert de charge Fe-Ti.

- L'andradite démantôïde est coloré en vert par la présence de Cr^{3+} (Anderson, 1954-1955 ; Stockton et Manson, 1983-1984). Son spectre d'absorption présente une large et forte absorption située vers 620 nm (Amthauer, 1976) plus une à 640 nm. Quelque soit la teneur en chrome, son pouvoir couvrant est tel que sa simple présence a une incidence très notable sur la coloration verte du démantôïde. (1,2 % de Cr dans les démantôïdes de Chamrousse).



7.4 Almandin

L'almandin est le pôle limite de la série Pyralspite le plus fréquemment rencontré dans la nature. Ces éléments structuraux aluminium, silicium oxygène et fer étant les éléments en quantité dominante dans l'écorce terrestre. On a donc tendance à assimiler la couleur des grenats en général, à la couleur de l'almandin, à assimiler la couleur grenat à la pierre fine grenat. Or, s'il est vrai que la grande majorité des grenats sont quantitativement rouge brunâtres, cette gamme de couleur ne représente en fait qu'une faible proportion de toute la gamme de composition des grenats.

D'ailleurs la couleur du pôle limite almandin est le pourpre plus ou moins violacée. Elle est due à la présence de Fe^{2+} en site pseudo-cubique (Manning, 1967b), qui provoque des bandes d'absorption relativement larges situées à 503, 525, 569 et 687 nm, (d'autres bandes à 459 et 610 nm sont citées par Flies,2008). Les couleurs les moins absorbées sont donc le bleu-violet et le rouge-rangé, formant ainsi par addition une coloration pourpre.

Les rhodolites, solutions solides de pyrope (incolores) et d'almandin, trouvent d'ailleurs leur attrait dans ses teintes roses à pourpre selon les concentrations relatives en l'un ou l'autre des deux pôles limites.

Les grenats almandins peuvent également tirer davantage vers le rouge brun si la composante bleu-violet de leur coloration normale vient à être absorbée. Cela se produit principalement dans deux cas :

- Présence de titane avec absorption par le transfert de charge $\text{Fe}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ (Flies 2008)
- Présence de Fe^{3+} en site octaédrique



7.5 Spessartines

Les spessartines ont la particularité d'être colorée idiochromatiquement par la présence de manganèse Mn^{2+} en site pseudo cubique.

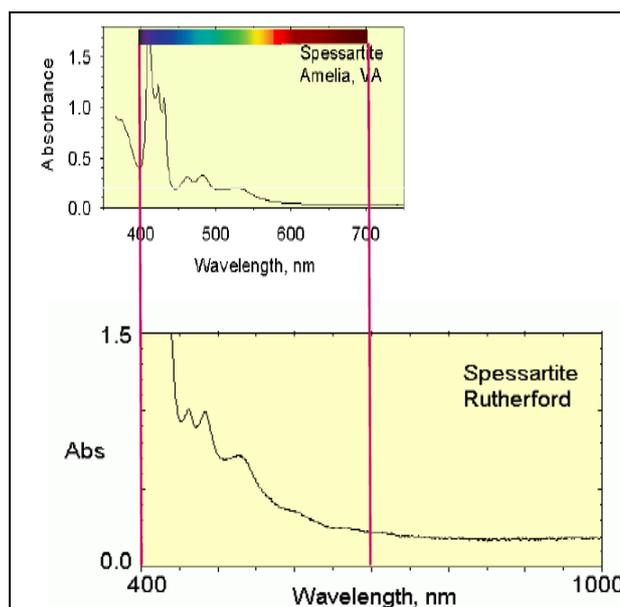
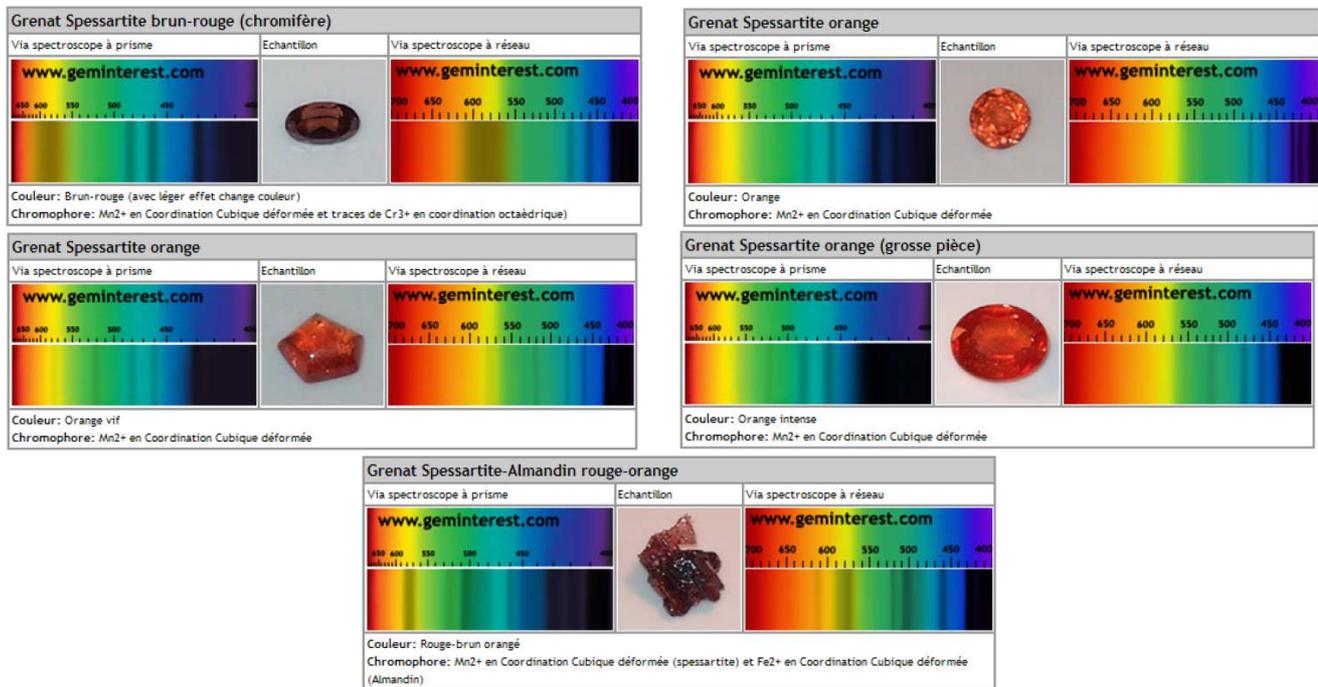


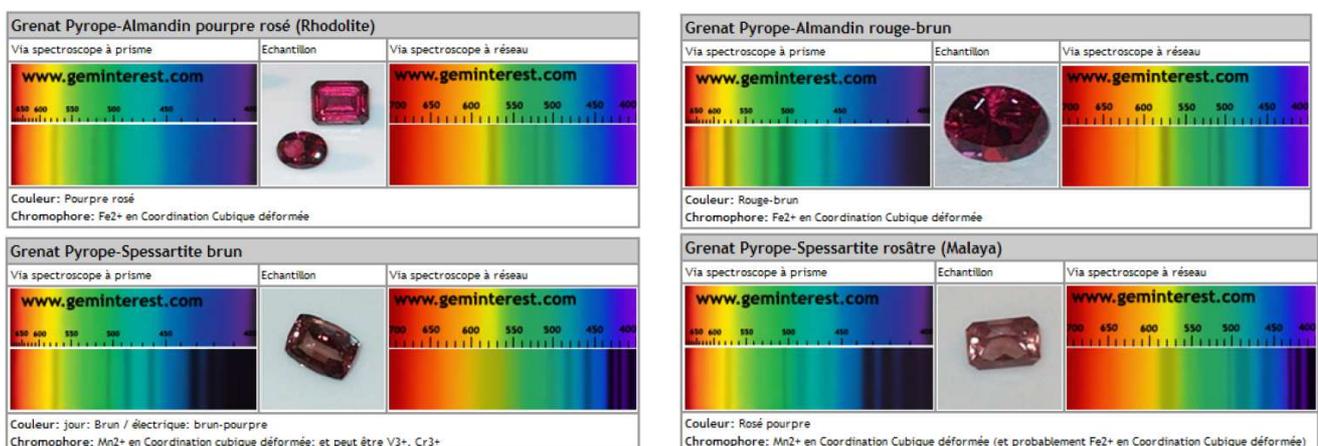
Figure 9 : Spessartine : Spectres d'absorption de deux spessartines quasi pures. Toutefois, cette coloration peut varier en fonction de la présence d'autres éléments :

- cette coloration peut virer au rouge sang pour les spessartines des pegmatites dont la teneur en almandin peut avoisiner les 50%mol
- une teneur importante (aux alentours de 30-50%mol) de pyrope avec présence de quelques pour cents de Cr³⁺ confère aux spessartines l'étrange pouvoir de paraître sous différentes nuances de couleur en fonction de la nature de la lumière incidente. On parle de grenats « change couleur » (cf paragraphe s'y reportant)



7.6 Pyrope

Ne renfermant pas de cations 3d dans sa forme pôle limite pur, le pyrope est naturellement incolore. Toutefois, c'est l'absence de couleur idiochromatique le rend particulièrement sensible à la substitution d'éléments structuraux Mg²⁺ et Al³⁺, par des cations 3d, ainsi qu'à la solution solide d'autres grenats. En particulier les grenats rhodolites, solutions solides intermédiaires entre les pôles limites almandin- pyrope, peuvent couvrir toute la gamme du rose au brun en passant par le rouge, en fonction de la concentration relative des deux pôles dans le grenat réel.



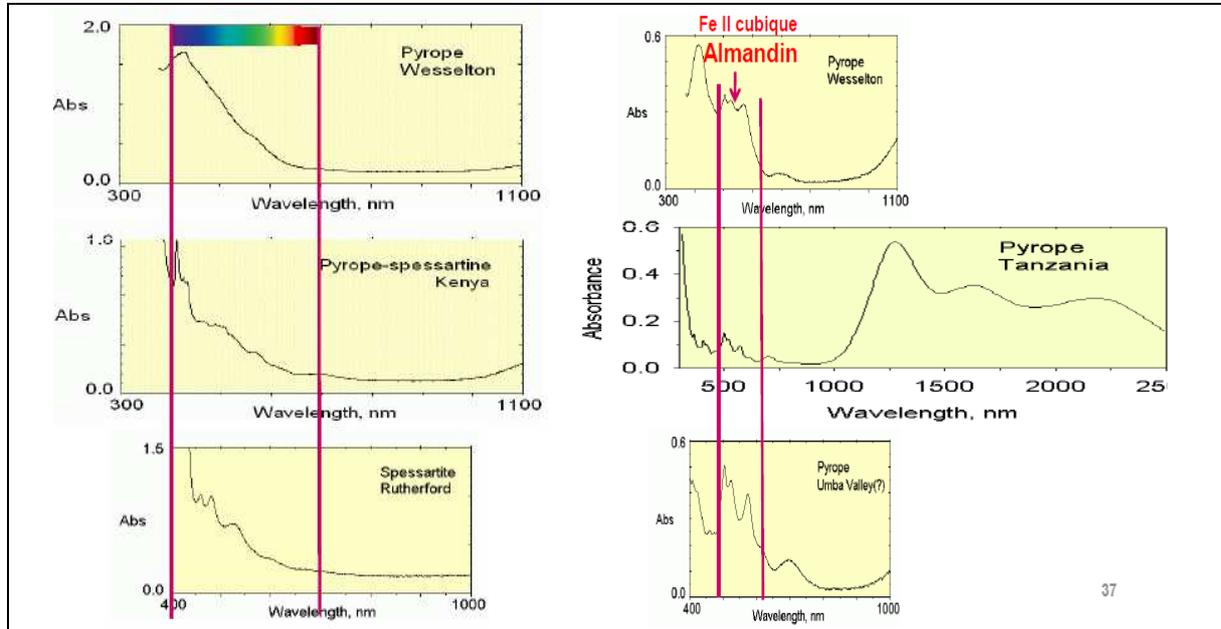
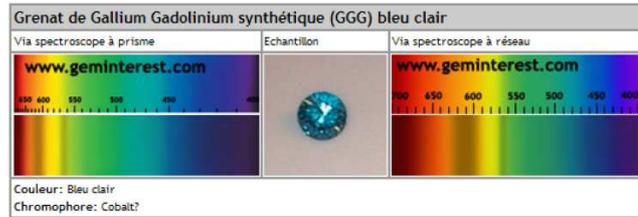
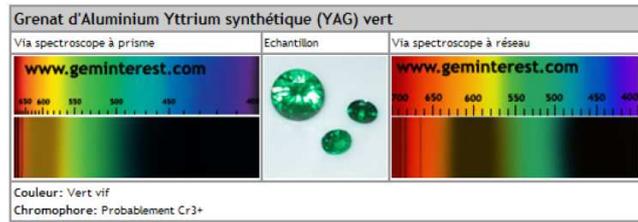


Figure 10 : Pyrope – Spectres d'absorption

spectre d'absorption d'un pyrope pur, Wesselton, il n'y a pas de bande d'absorption due à la présence de cations 3d
 Spectres d'absorption de deux pyrope renfermant une solution solide de spessartine à gauche et de trois pyropes naturels renfermant une solution solide d'almandin à droite.

7.7 Grenats artificiels

Voici quelques exemples de grenats artificiels qui présentent un panel de couleur sans limite, si ce n'est l'imagination des chercheurs ou le nombre d'éléments chimiques pouvant donner des cations 3d.



8. GRENATS PARTICULIERS

8.1 Grenats « change couleur »

8.1.1. Quelques exemples



Figure 11 : Grenats « change couleur », Collec. perso

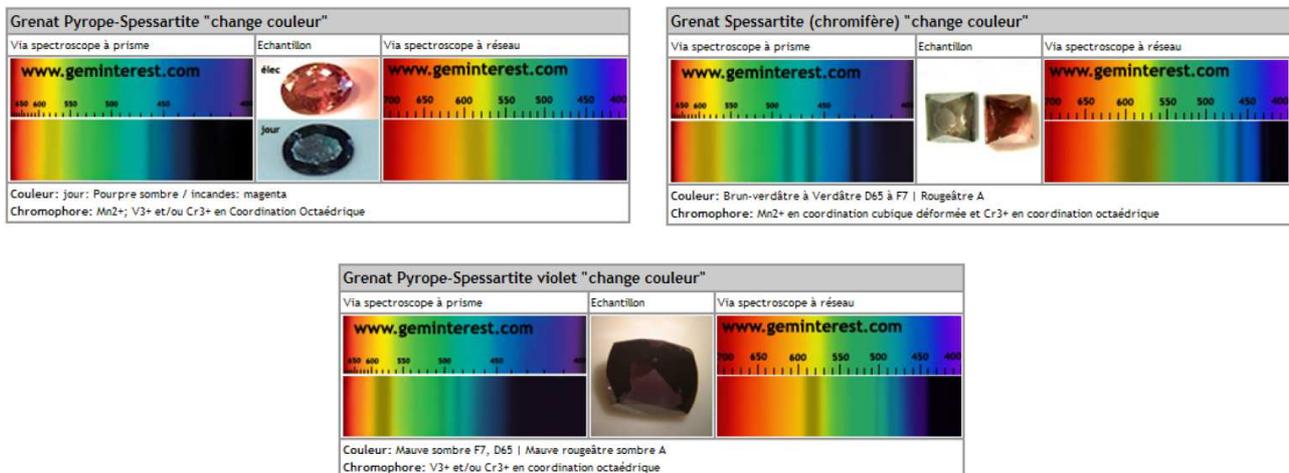


Figure 12 : Grenats « change couleur » avec le spectre d'absorption et les cations 3d responsables de leur particularité

8.1.2. Mécanisme

Les grenats « change couleur » sont des grenats dont la particularité est de ne pas paraître de la même teinte selon la nature de la lumière incidente sous laquelle on les regarde, comme pour les fameuses fluorines de Rogerley.

Il s'agit de grenats de la série pyrope-spessartine ($Mg_x Mn_{1-x} Al_2 [SiO_4]_4$), dont les éléments 3d (Fe, V, Cr) de substitution des éléments structuraux des grenats ainsi que le manganèse Mn^{2+} du pôle spessartine provoquent différentes absorption en fonction de leur nature et de leur concentration.

La lumière blanche est en fait, une lumière dont le spectre est non seulement continu, mais surtout avec une proportion importante de photons dans le domaine des longueurs d'onde courtes (violet-bleu) alors que la

lumière incandescente est une lumière dite plus chaude, avec une proportion plus importante dans le domaine des longueurs d'onde longues (jaune-rouge).

Or, la présence d'éléments chimiques dans le grenat, provoquant une absorption dans le domaine du jaune-vert, associée à l'absorption du transfert de charge Fe-Ti, qui se traduit par une absorbance constitué d'un pic important dans le domaine du jaune-vert, qui dépend de la nature de l'élément 3d présent, et d'une bande vers le violet.

Ainsi, selon que la lumière incidente soit « froide » ou « chaude », l'absorption de la lumière par le grenat, va éteindre respectivement soit les couleurs chaudes (jaune-rouge) de la lumière incidente, et le grenat apparaîtra bleu à pourpre, soit les couleurs froides (bleu-violet), et le grenat apparaîtra rouge-orangé.

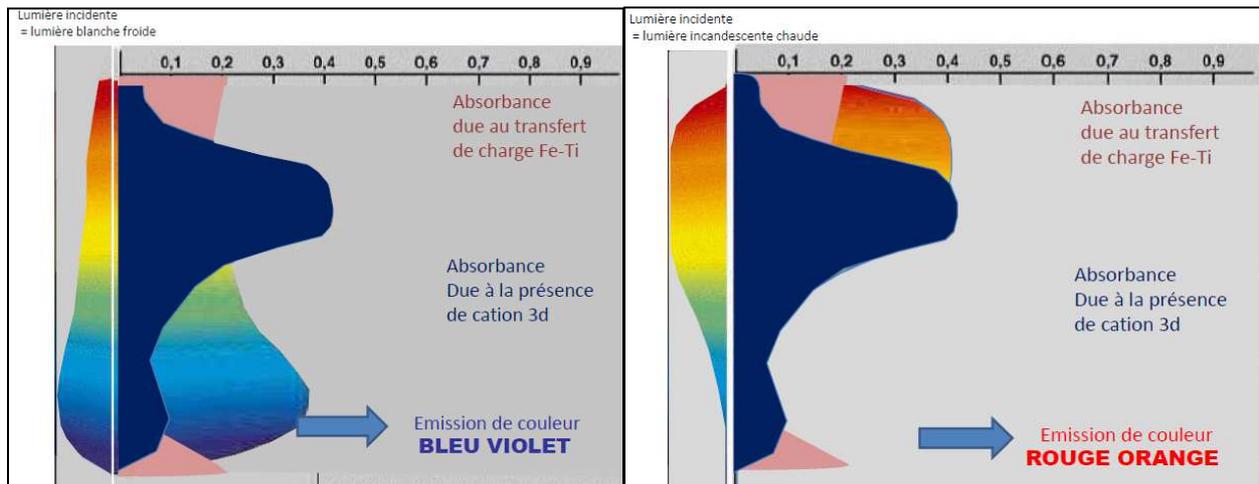


Figure 13 : Mécanisme de coloration des grenats « Change couleur »

Le spectre d'absorption du grenat présente deux bandes : la première aux alentours de 500-600 nm, est due à la présence de cations 3d et donc elle fluctue en fonction de la nature du cation 3d ($V^{3+}Fe^{3+}$, Cr^{3+}) ; la seconde est due au transfert de charge Fe-Ti et se situe dans le domaine de l'orange-rouge.

- La lumière incidente est de la lumière blanche riche en bleu-violet. La partie bleu-violet de cette lumière n'est que faiblement absorbée, le domaine du vert-jaune est fortement absorbé et le domaine du rouge, bien que faiblement absorbé, n'est présent qu'en faible proportion dans la lumière incidente demeure minoritaire après absorption. Le grenat apparaît donc bleu à pourpre
- La lumière incidente est de la lumière incandescente riche en jaune-rouge. La partie bleu-violet de cette lumière est que faiblement absorbée mais minoritaire dans la lumière incidente, elle le reste après absorption par le grenat, le domaine du vert-jaune est fortement absorbé et le domaine du rouge n'est que faiblement absorbé. Le grenat apparaît donc rouge orangé. Sur la partie de gauche des figures sont représentées une « image » de la lumière incidente avec en abscisse la longueur d'onde et en ordonnée l'intensité relative du faisceau. Cette « image » est reprise, dilatée, dans la partie droite de la figure de manière à faire apparaître les longueurs d'ondes qui ne sont que faiblement atténuées par absorption

8.1.3. Influence de la nature et de la concentration en cations 3d

Les proportions de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} jouent un rôle important dans les nuances de coloration exprimées par les grenats change couleur. Voici comme exemple, deux grenats change couleur de la région de Békily. Le grenat A apparaît bleu-vert sous la lumière du jour, pourpre sur la lumière incandescente. Le grenat B apparaît jaune verdâtre sous la lumière du jour et rose sous la lumière incandescente.

Composition (% mol)	Grenat A Bleu-vert / pourpre 	Grenat B Jaune verdâtre / rose 	Longueur d'onde bande d'absorption associée (nm)
Pyrope	43-51	37	
Spessartine	36-44	47	408, 422, 483
Almandin	5- 7	3	429 (FeIII) – 459 (Fe II)
Grossulaire	1-3	10	
Elements en substitution (% pds)			
V ₂ O ₃	0,89 – 1,25	0,64	571
Cr ₂ O ₃	0,14-0,36	0,53	570

Table 3 : Change couleur : Composition de deux grenats de la région de Békily.

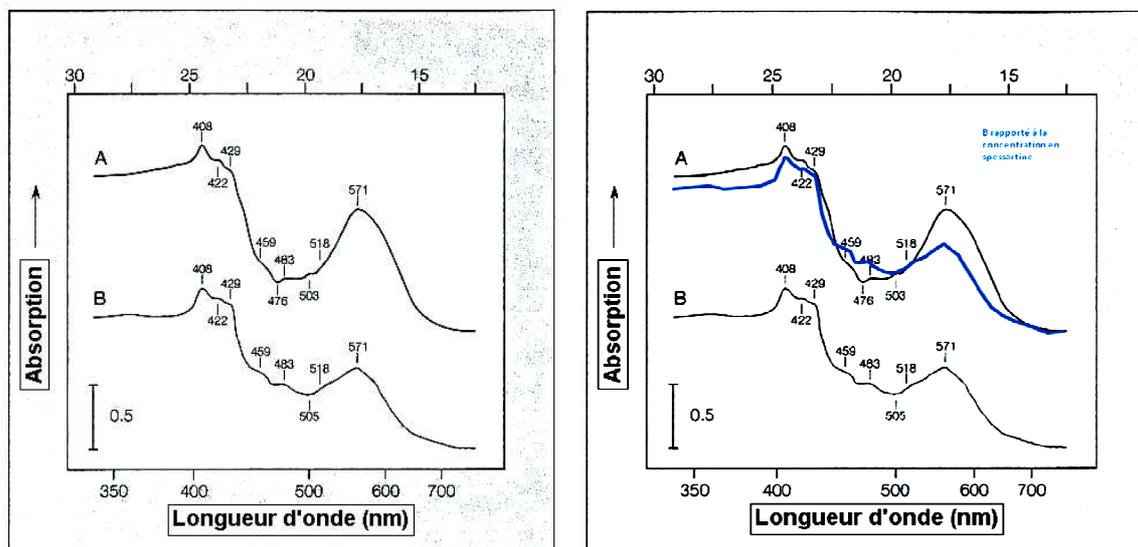


Figure 14 : Change couleur : Spectre d'absorption de deux grenats change couleur de Bekily

Les caractéristiques de coloration et les compositions sont précisés dans le tableau attenant ci-dessus. Les bandes d'absorption dues au chrome et au vanadium ne peuvent être dissociées, ces deux éléments doivent être considérés comme un ensemble.

Il convient de rétablir l'amplitude des spectres d'absorption sur le pic 408 du spessartine en tenant compte de la concentration en spessartine de ces deux grenats, pour comparer les contributions de chaque élément chimique à l'absorption globale des gemmes. Le spectre du grenat B montre alors une absorption plus faible pour le pic Cr/V à 571 nm, correspondant à la lumière jaune. Sa couleur est donc enrichi en jaune par rapport à la couleur du grenat A.

Or, il n'y a que quelques centièmes de pourcentage massique de différence entre les deux grenats : aux alentours de 1,3%pds Cr/V dans le grenat A contre 1,17 %pds Cr/V dans le grenat B.

Ainsi une faible variation de concentration en cations 3d peut avoir une incidence très remarquable sur la coloration des grenats change couleur.

8.1.4. Influence de la concentration en cations Mn^{2+} ou en spessartine

L'une des particularités des spessartines est de renfermer une quantité importante de Mn^{2+} en site pseudo cubique, Mn^{2+} faisant partie de la liste des cations 3d. La spessartine possède onc une couleur idiochromatique orange-rouge.

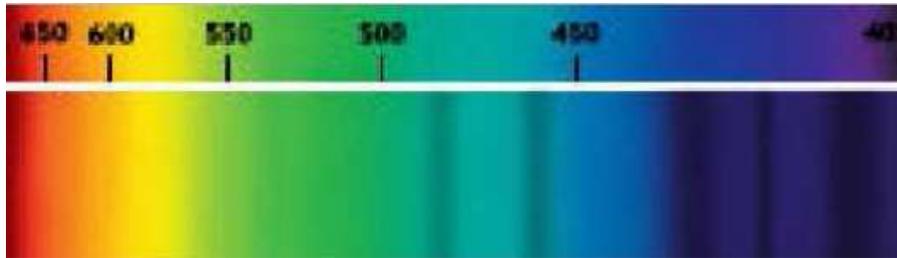


Figure 15 : Spectre d'absorption de Mn^{2+} en site cubique

Compte tenu que la lumière du jour est riche en couleur froide (bleu-violet) et que Mn^{2+} a un fort pouvoir d'absorption dans ce domaine, les spessartines devraient apparaître sous la lumière du jour, rouge-orangé et sombre.

Alors que sous la lumière incandescente, plus riche en couleur chaude, bien que l'absorption des spessartines ait un effet analogue, elle sera proportionnellement moins importante que dans le cas de la lumière du jour. Les grenats spessartine doivent donc apparaître de couleur analogue sous la lumière du jour et sous une lumière incandescente, mais plus clairs sous la lumière incandescente.

Toutefois, comme l'intensité lumineuse des lampes à incandescence est inférieure à celle de la lumière du jour, cette particularité est difficilement observable.

Les figures suivantes reprennent les différents grenats à changement de couleur existant à Madagascar. Ces variétés de grenats sont classées par groupes en fonction de leurs couleurs suivant leurs environnements lumineux.

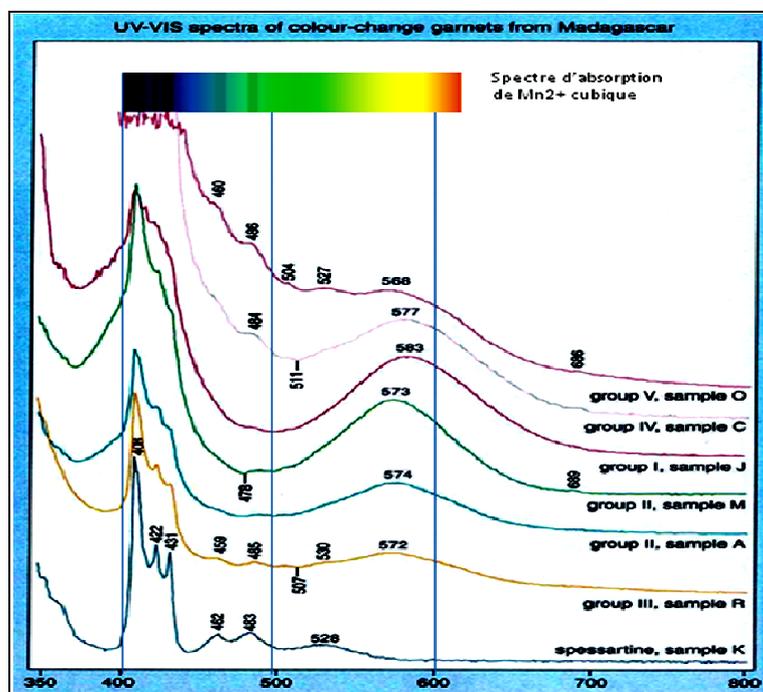


Figure 16 : Change couleur : Spectre d'absorption en fonction de la teneur en spessartine

L'échantillon K est de la spessartine quasiment pure et l'on retrouve sur le spectre d'absorption, les rais caractéristiques de Mn^{2+} en site cubique.

Group	Samples	Daylight	Tungsten light	Colour change	References
Group I	J	blue	blue with purplish hue	very slight hue change	9, 11
Group II	A, B, D, F-I, L-N, Q, T-W, Y, Z	blue-greenish blue	purplish-blue – purple	moderate – distinct	1, 2, 4, 6, 7, 11, 12
Group III	P, R, S	yellowish-green	pink – light purple	slight – moderate	3, 5, 6, 7, 11, 12, 13
Group IV	C, X	brownish-green	browish-red	moderate	6
Group V	O	brown	reddish-brown	very slight	

References:		
1. Jobbins <i>et al.</i> , 1975	6. Koivula and Kammerling, 1988	11. Schmetzer and Bernhardt, 1999
2. Jonsson and Koivula, 1996a	7. Liu <i>et al.</i> , 1999	12. Stockton, 1982
3. Jonsson and Koivula, 1996b	8. Manson and Stockton, 1984	13. Stockton and Manson, 1985
4. Jonsson and Koivula, 1998a	9. Schmetzer and Oltmann, 1979	
5. Jonsson and Koivula, 1998b	10. Schmetzer <i>et al.</i> , 1980	

	Group I Sample J	Group II Sample M	Group II Sample A	Group III Sample R	Group IV Sample C	Group V Sample O	Spessartine Sample K
RI	1.763	1.767	1.748	1.760	1.781	neg.	
SG	3.832	3.893	3.748	3.871	4.068	4.104	4.168
Oxide weight%							
MgO	10.45	11.78	15.25	10.49	4.21	0.87	b.d.
MnO	18.49	21.31	14.75	18.89	33.69	34.41	42.27
CaO	7.31	3.01	4.65	5.09	1.73	3.11	0.21
FeO	0.65	2.84	0.96	2.29	0.52	3.10	b.d.
Cr ₂ O ₃	0.38	0.95	0.17	0.11	0.24	0.26	b.d.
V ₂ O ₅	1.61	0.91	0.43	0.27	1.30	0.44	0.01
TiO ₂	0.06	0.03	0.04	0.11	0.25	0.51	b.d.
Al ₂ O ₃	21.12	20.48	22.70	21.67	19.99	20.06	20.88
SiO ₂	38.63	38.81	41.47	40.22	37.22	37.65	36.65
Total	98.70	100.12	100.42	99.14	99.15	100.41	100.02
Endmember mol%							
Pyrope	39.3	42.6	55.4	40.1	16.9	3.6	0.0
Spessartine	39.5	43.8	30.5	41.0	76.9	80.1	99.4
Almandine	1.4	5.8	2.0	4.9	1.2	7.1	0.0
Uvarovite	1.1	2.9	0.5	0.3	0.8	0.8	0.0
Goldmanite	4.9	2.8	1.3	0.8	4.2	1.4	0.0
Grossular	13.8	2.1	10.4	12.8	0.1	6.9	0.6

For this table, only representative analyses of the studied colour-change garnets from Madagascar were chosen.
Cr₂O₃ was corrected for interference with vanadium – K&B, see section 'Materials and methods'.
b.d. – below detection limit. Endmember calculation after Deer *et al.*, 1992
neg. – negative RI, i.e. above upper limit of the TIR-refractometer at 1.785

Table 4 : Grenat change couleur : Caractéristiques des grenats gemmes dont les spectres d'absorption sont étudiés

L'étude comparative des différents groupes montrent que pour l'effet change couleur soit significatif, il faut conjointement que :

- La proportion de pyrope spessartine soit intermédiaire entre les deux pôles limites D'ailleurs, l'effet change couleur est maximal pour un rapport de concentrations [spessartine]/[pyrope] de 1.
- La teneur en V³⁺ + Cr³⁺ soit « suffisante ». Soit [Cr+V], la concentration en mol% des pôles goldmanite + uvarovite. La comparaison des échantillons M et R montre qu'un rapport [spessartine]/[pyrope] de 1, n'est pas une condition suffisante. Avec une concentration [Cr+V] proche de 1%, l'absorption dans le jaune de l'échantillon R est nettement plus faible que celle de l'échantillon M dont la concentration [Cr+V] dépasse les 5 %.

D'autres informations peuvent être tirées de cette figure :

- L'échantillon R, avec une concentration [Cr+V] de 1%, n'a qu'une faible absorbance dans les longueurs d'onde du jaune-vert. La gemme apparaît donc jaune-verdâtre sous la lumière du jour. Alors que les autres échantillons, dont la concentration [Cr+V] est plus élevée, ce qui se traduit

par une absorbance dans la gamme jaune vert plus intense, apparaissent bleus sous la lumière du jour.

- L'échantillon O absorbe la lumière dans les domaines du bleu-violet et du jaune comme les autres grenats change couleur mais également dans le domaine du vert (500-550 nm) : absorbance due aux 7 mol% d'almandin contenu dans ce grenat. Le seul domaine d'absorption faible du grenat O est donc situé au-delà de 600 nm et il apparaît rouge-brun.

Carat Weight: 0,68ct
\$ 777,60



Carat Weight: 1,03ct
\$ 1 473,72

Carat Weight: 1,61ct
\$ 2 347,38

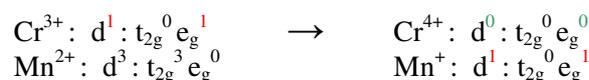
8.1.5. Discussion

Les grenats change couleur ont la particularité d'avoir deux domaines de forte absorption : dans le domaine du bleu-violet, principalement due à la présence de Mn^{2+} en site cubique ; et dans le domaine du jaune due, à la présence de Cr^{3+} et/ou V^{3+} .

Les spectres d'absorption montrent que des teneurs en golmanite + uvarovite de quelques pour cents suffisent pour avoir des intensités d'absorbance de l'ordre de grandeur de celles du spessartine 10 à 20 fois plus concentrées dans la solution solide du grenat réel.

Les domaines d'absorption dans le jaune des grenats change couleur est très large (au-delà des seules bandes d'absorption de Cr^{3+}/V^{3+}).

L'effet change couleur peut donc être interprété comme une interaction entre les différents cations Mn^{2+} - Cr^{3+}/V^{3+} , en présence de Mg^{2+} : soit le transfert de charge $Cr^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ est en fait le saut d'un électron :



On s'aperçoit que ce transfert de charge vient en complément des sauts des électrons entre les niveaux t_{2g} et e_g du chrome et du manganèse. L'électron d^1 de Cr^{3+} peut en effet passer du niveau d'énergie t_{2g} au niveau e_g , puis éventuellement sauter sur Mn^{2+} , au niveau e_g puis sur le niveau t_{2g} du manganèse.

Cet électron a donc la possibilité d'absorber de l'énergie $(e_g - t_{2g})_{Mn}$, accroissant ainsi l'absorption naturel du manganèse.

Le rôle du magnésium, par son caractère électropositif fort, fournit aux ligands O^{2-} des électrons qui demeurent en permanence sur l'oxygène (caractère ionique des liaisons Mg-O). L'oxygène est alors stabilisé sous la forme O^{2-} . Ainsi, l'électron qui saute de Cr^{3+} sur O^{2-} , chargé négativement, à caractère ionique pur, ne peut rester sur l'oxygène et saute facilement sur Mn^{2+} .

En l'absence de Mg^{2+} , le transfert de charge est plus difficile car l'oxygène moins chargé négativement aura tendance à « conserver » cet électron excédentaire.

8.2 Grenats étoilés

L'astérisme, ou la présentation d'une étoile, est principalement connu pour les saphirs et les rubis étoilés. Cependant, ce phénomène existe pour plusieurs types de gemmes telles que la pierre de lune, le quartz, le spinelle, le diopside, l'émeraude, le chrysobéryl, et donc les grenats.

Néanmoins, les grenats étoilés demeurent exceptionnels, puisqu'ils n'ont été identifiés que dans deux régions au monde : en Inde, et dans le nord de l'état de l'Idaho aux Etats-Unis, au nord-est de Moscow et au sud-est de Coeur d'Alene.

Les grenats qui présentent cet astérisme sont soit des almandins, soit des intermédiaires entre les pôles almandin et pyrope.

Les grenats étoilés sont généralement opaques avec des teintes allant du brun rouge au rouge très foncé.



Grenat étoilé, gros plan sur l'astérisme
Grenat étoilé, à 4 et à 6 branches

Grenats étoilés bruts, Idaho, USA, 20-30 mm, coll. perso

Grenat étoilé, gros plan sur l'astérisme
Grenat étoilé, à 4 et à 6 branches

pièce brute présentant plusieurs astérismes
Grenats étoilés bruts, Idaho, USA, 20-30 mm, coll. perso

pièce

L'astérisme, à l'instar des autres gemmes, est causé par la présence de fines aiguilles de rutiles dont l'orientation permet de réfléchir la lumière de manière à faire apparaître une étoile, souvent à quatre, parfois à six branches..

Cet effet d'astérisme est néanmoins très limité car il est nécessaire que la lumière incidente soit optimale pour bien faire ressortir l'astérisme. L'idéal est de regarder ces grenats étoilés sous la lumière du jour aux alentours de midi, avec une incidence maximale ; sinon il convient d'utiliser une lumière vive comme celle d'un halogène ou des nouvelles diodes, focalisées directement sur la pierre.

8.3 Andradite iridescente

On parle des andradites iridescentes depuis le début des années 2000. Mais leur découverte est bien antérieure, les premières pierres ont été extraites de la mine d'Adélaïde, Nevada, Etats-Unis, en 1934. On a alors entrepris des recherches sur les origines de leur jeu de couleur. Mais, le matériau n'étant pas de qualité gemme, cela n'est pas allé bien loin. Puis, Sonora au Mexique, est devenu célèbre pour la production de pierres de qualité suffisante pour le marché des gemmes. Mais sa production ne s'est jamais vraiment développée et les pierres ont disparu peu de temps après leur mise en circulation, et ce pendant plusieurs années à la fin des années 1980...

8.3.1. Introduction

Même en y prêtant attention, un grenat irisé peut être confondu avec une opale, ou une ammolite. Même la lapidaire Meg Berry, basée à Fallbrook, en Californie., qui est pourtant habituée à examiner des gemmes, avoue qu'elle n'aurait jamais imaginé que ces nouvelles pierres iridescentes, soient en fait des grenats andradite. «Le grenat n'est pas une famille de gemmes connue pour des pierres présentant certains phénomènes», dit-elle. Et pourtant...

Vous connaissez certainement l'échelle de Mohs, cette série qui permet de classer la dureté d'un minéral sur une échelle graduée de 1 à 10. Mais n'avez-vous jamais entendu parler de l'échelle de Meg, cette série qui permet d'échelonner de 1 à 10 les difficultés d'usinage des gemmes pour les lapidaires ?

Cette échelle a été imaginée et définie par Meg Berry : «L'échelle du défi de Meg», comme elle l'appelle : c'est un dispositif qu'elle utilise pour estimer les difficultés et la durée de temps qu'il faut pour maîtriser un nouveau joyau. Depuis 2003, elle a intégré ce type de grenat dans son échelle. Bien qu'elle trouva ces grenats irisés comme étant l'une des plus belles pierres qu'elle n'ait jamais travaillée, Meg Berry lui a assigné, peut-être la plus haute notation qu'elle n'a jamais octroyée sur son échelle de défi: 8+ : valeur supérieure aux références de Meg Berry que sont les « sept pierres de dureté élevée.

Si Berry utilise le mot «défi» pour parler des mystères, plutôt que des frustrations posées par un nouveau joyau, c'est un terme d'affection : «J'ai encore des choses à apprendre sur ce joyau», dit Berry.

L'andradite irisée est le premier grenat qui doit être considéré comme un phénomène de pierre pure et simple. En effet, si ce n'était pour son jeu de couleur semblable à l'opale, elle serait, selon Berry, "seulement digne d'être utilisée dans les mares à poissons et les jardins." Au lieu de cela, elle peut engendrer une course vers l'argent.

8.3.2. Différents sites

Si ce paragraphe discute des irisations des andradites, il est toutefois nécessaire de différencier les andradites polychromes dites "rainbow" ou "arc-en-ciel", des andradites monochromes.

G. Baudry (2019) a référencé les différents sites selon l'aspect des andradites :

- Pour les occurrences qui délivrent des pierres à l'effet irisé, en mode polychrome, la plus célèbre est incontestablement la mine de Khose à Tenkawa (1983) au Japon, qui a fourni des cristaux rhombododécaédriques aux faces bien marquées. Il y eut au préalable, le district minier d'Alamos à Sonora au Mexique toujours avec des cristaux aux formes rhombododécaédriques, la mine d'Huanggangliang, dans le comté de Keshiketeng en Chine, avec la même cristallisation.

Des cristaux irisés avec des cristallisations tétragonotrioctaédriques ont été récoltés dans la région minière d'Adelaide, dans le Nevada (1943) et dans la mine de San Pedro au Nouveau Mexique (U.S.A).

- Dans la catégorie des cristaux irisés monochromes (qui réfléchissent seulement un aspect métallisé), il est possible de citer la célèbre région minière de Dalnegorsk' en Russie (effet irisé gris alumineux) avec des cristaux rhombododécaédriques, le gisement de Stanley Butte (gris alumineux) en Arizona (USA), la mine de Wessel dans la région d'Hotazel en Afrique du Sud (doré) la mine de la Valenciana (gris alumineux) en Argentine également rhombododécaédriques, et plus récemment, la Mongolie intérieure (doré).
- En France de rares occurrences ont permis de réaliser quelques découvertes, notamment par G. Baudry, dans les skarns de Perros Guirec (andradites avec irisation dorée), pegmatites de Plougoulm (Almandin-Spessartite avec irisation dorée) de cristallisation tétragonotrioctaédriques (voire de troncatures de ce dernier avec une base de rhombododécaèdres).
- Enfin, la nouveauté 2019, les andradites Sahariennes, les premières sur le continent Africain, aux irisations que je noterai AAA.

8.3.3. Mexique

a. Site

C'est sur ce site que furent découverts les premiers grenats iridescents avec un intérêt économique en 2003, dans la Sierra Madre, district minier de Cananea, Sonora, Mexique, à la latitude de 19°43'N et la longitude de 99°14'O.

L'andradite s'est formée dans des skarns au détriment de roches sédimentaires, associées à des roches carbonatées paléozoïques et à des quartzites mineures.

b. Grenats

Bien que la mine principale des andradites iridescentes mexicaines soit située à environ 200 kilomètres au sud-est de Hermosillo, Sonora, au Mexique, toute sa production était expédiée en Californie pour être taillée. Et comme les autres gisements dans le monde ne produisent plus ou n'ont pas d'importance économique, pour le moment, le plus grand, sinon le seul marché pour les grenats irisés se trouve aux États-Unis. Pire encore, les propriétaires de la mine, Pala International, Fallbrook, Californie, et JOEB Enterprises, situé à proximité de Solana Beach, attribuent à Meg Berry une grande partie de leur production. De fait, on peut la considérer comme la spécialiste des andradites iridescentes.

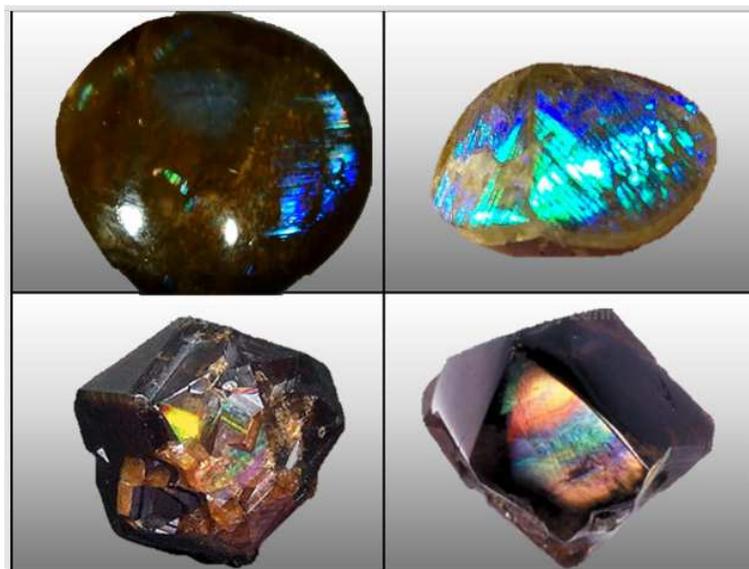


Figure 17 : Iridescence : Quelques andradites de Sonora, Mexique

- a) extrait d'une vidéo sur YouTube
- b) Andradite ressemblant à une opale, 4.39 carats. \$1,200.
- c) et d) andradites brutes

Dans les années 2010, le grenat irisé façonné était principalement disponible en cabochons ou en formes libres. Mais depuis, Meg Berry, ainsi que son compatriote prospecteur Glenn Lehrer à San Francisco, se sont mis à facetter ces grenats. Leur facetage consiste en des coupes selon les plans principaux du cristal, de manière à présenter les plus belles irisations possibles.

8.3.4. Japon

a. Site

C'est dans la localité de Nara, au Japon, que fut découvert le second site de dimension commerciale de grenats aux reflets iridescents.

Le village de Tenkawa, dans le comté de Yoshino, à Nara, est célèbre pour son sanctuaire, l'un des trois principaux au Japon, de la déesse Sarasvati, et pour être une base du chemin de pèlerinage à Omine, où est le centre de Shugen-do (l'un des partis religieux du bouddhisme japonais). Ces lieux ont été inscrits sur la liste du patrimoine mondial de l'Unesco en juillet 2004.

Nota

Saravati, est la déesse de la connaissance, de l'éloquence, de la sagesse et des arts, elle était aussi à l'époque védique, la divinité des rivières. Assimilée à Shatarupa, la « multiforme », elle est à la fois l'épouse, la demi-sœur et la fille de Brahma, le dieu créateur de la Trimurti indienne; leur union souligne la notion que la connaissance est une condition sine qua non de la création. Elle est Vach, le « Verbe originel et créateur ».



Figure 18 : Iridescence : Site du village de Tenkawa, comté de Yoshino, Nara

Géologiquement, les strates formées du Trias au Jurassique dans la ceinture de Chichibu sont disséminés dans le nord-est de Tenkawa, et les complexes d'accrétion du Crétacé (groupe Hidaka) appartenant à la ceinture de Shimanto sont présents dans la zone sud-ouest du village. Les roches granitiques d'Omines datées du Miocène (par intermittence) ont pénétré ces roches sédimentaires brutalement du Nord

au Sud, les métamorphisant avec formation de skarns ou de hornfels. Des dépôts métasomatiques de contact se sont formés dans l'auréole de contact du pluton et certaines mines ont été ouvertes pour l'extraction de minerai de fer.

Un groupe de minéralogistes amateurs ont prospecté autour de ces mines et ont eu le bonheur d'y trouver des andradites arc-en-ciel, toutes irisées. En septembre 2004, une veine de grenats arc-en-ciel de qualité supérieure a été découverte. Ces grenats ont d'ailleurs été présentés comme "Super Grenat arc-en-ciel", dans le titre de la conférence à l'assemblée annuelle de la «Société Gemmologique du Japon». Toutefois, il ne s'agissait là que d'un qualificatif sans connotation scientifique, et fut retiré du rapport de conférence.

La veine de grenats était située au milieu d'une pente, mais son affleurement a rapidement fait place à des mines dont il ne reste maintenant qu'une fosse le long de la veine avec une grande quantité de monticules de roches stériles répartis au bas de la pente.

Depuis, le site n'a cessé d'être visité par des collectionneurs, jusqu'à ce que cela devienne un problème pour les autorités locales. Des panneaux ont été installés par la police locale et le Bureau du village, et la collecte de minéraux et d'autres substances est maintenant absolument interdite comme l'indique le panneau sur la photo en bas à droite.

b. Grenat

Les grenats sont fortement idiomorphes et la plupart d'entre eux sont de forme dodécaèdres rhombiques avec des faces {110} bien développées. Leur taille peut varier de quelques mm à 1 cm, jusqu'à au maximum 2 ~ 3 cm. La couleur est de brun rougeâtre à brun, ou avec un éclat métallique. La plupart d'entre eux sont opaques ou légèrement translucides.

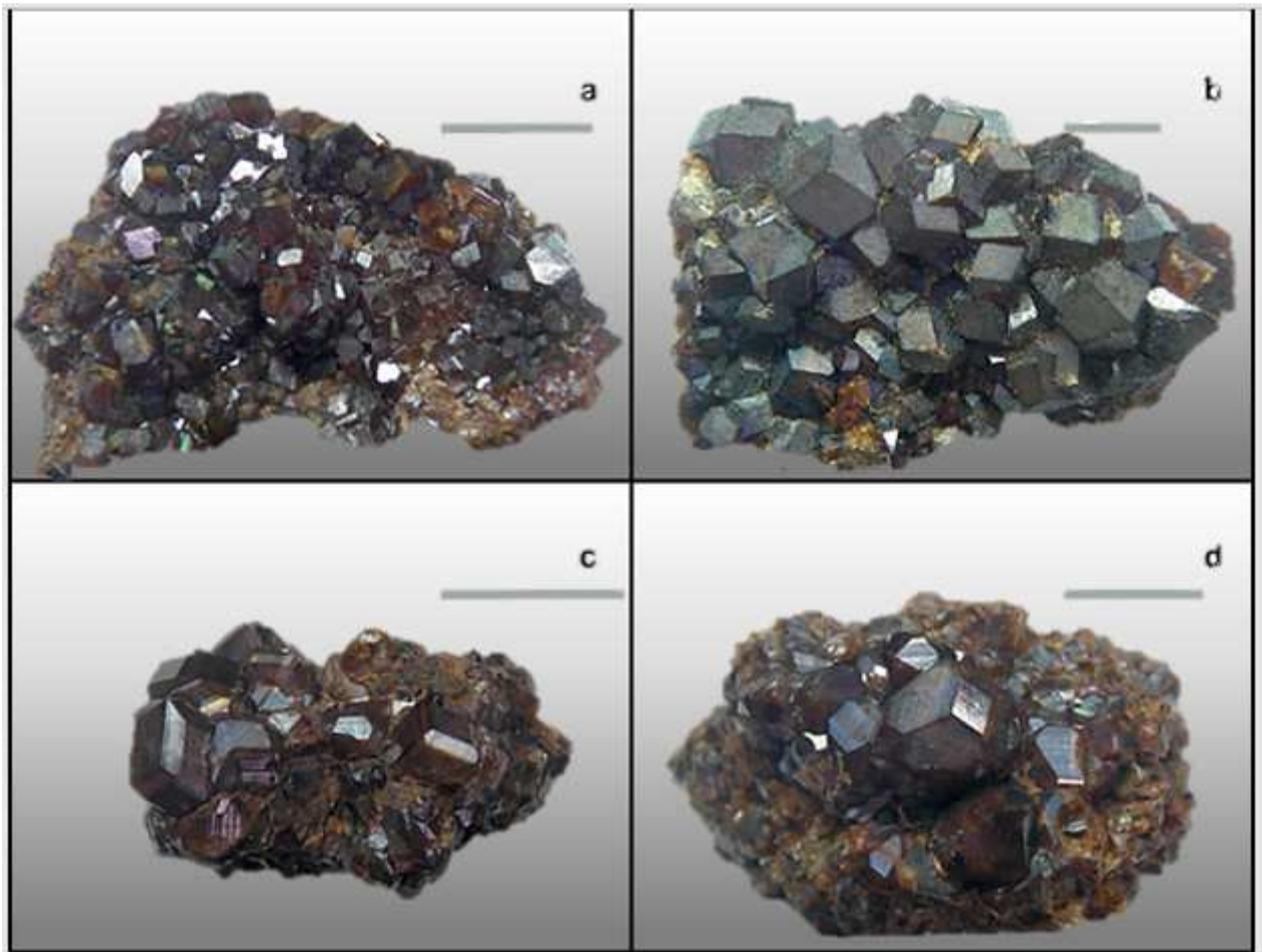


Figure 19 : Iridescence : Echantillons de grenats arc-en-ciel de Tenkawa.

L'aspect arc-en-ciel est souvent observé sur les protubérances des faces cristallines ou lorsque des stries sont développées comme sur les faciès de séparation entre deux cristaux adjacents, et certaines faces planes des cristaux peuvent sembler colorées par elles-mêmes.

Des cristaux avec des faces {211} finement développée peuvent apparaître. Ces cristaux sont souvent translucides, et la face {211} tend à montrer une couleur arc-en-ciel plus brillante. Plus rarement, il peut se former des cristaux avec des faces {211} dominantes par rapport aux faces {110}.

Les grenats de cette zone contiennent généralement des fissures (qui peuvent être, en fait, une fracture dans le cristal).

L'argilisation des échantillons est généralement observée entre les cristaux dont la plupart des grappes de cristaux, sont si fragiles qu'elles s'émiettent lorsqu'elles sont tenues dans les mains.

Cependant, les grenats japonais sont très différents des pierres mexicaines, dont la couleur tend davantage vers le verdâtre et présentent une iridescence lamellaire semblable à des stries, donnant parfois un astérisme. Les grenats andradites iridescents du Japon sont, quant à eux, franchement brun-rouges avec une iridescence qui rappelle l'éclat des labradorites.



Figure 20 : Iridescence : Andradites iridescentes du Japon, coll. perso

Images 7-8-9 : même face {100} : vue d'ensemble – zoom présentant l'aspect ondulé de la surface - la face {100} transparente présente peu d'iridescence mais permet de voir l'iridescence plus importante des faces {110} des cristaux attenants, dès qu'on augmente l'angle incident.

8.3.5. Niger

En mars 2019, j'ai été contacté par Sylvain L. (www.facebook.com (Aquapaza) ou sur géoforum (Kass)), qui est un spécialiste des pierres du Niger. Un chercheur d'or a mis la main en janvier 2019, sur une petite mais néanmoins superbe poche de grenats andradites iridescents.

a. Site

Sylvain L m'a écrit : « Concernant la géologie, cela provient d'un filon dans le Sahara à la frontière algérienne (à environ 50 km du site aurifère de Tchibarakaten). Ils sont descendus dans un filon duquel ils sortaient du grenat rouge et à partir de 7 m, le grenat est devenu irisé. Suite à la transaction que j'ai faite avec les artisans miniers il y a moins d'1 mois, ils sont repartis sur le site pour continuer le travail, il n'est donc pas certain que la ressource soit tarie. »

b. Grenats

Sur un plan cristallographique, G. Baudry (2019) a pu différencier trois types de cristallisation aux vues des échantillons présentés : Le classique tétragonotrioctaèdre (faces {211}), un autre faciès avec une base de rhombododécaèdre et des tronçures très prononcées du tétragonotrioctaèdre, et pour finir un faciès complexe composé de différentes faces.

La taille des cristaux varie du millimètre jusqu'à plus rarement 2-3 cm.

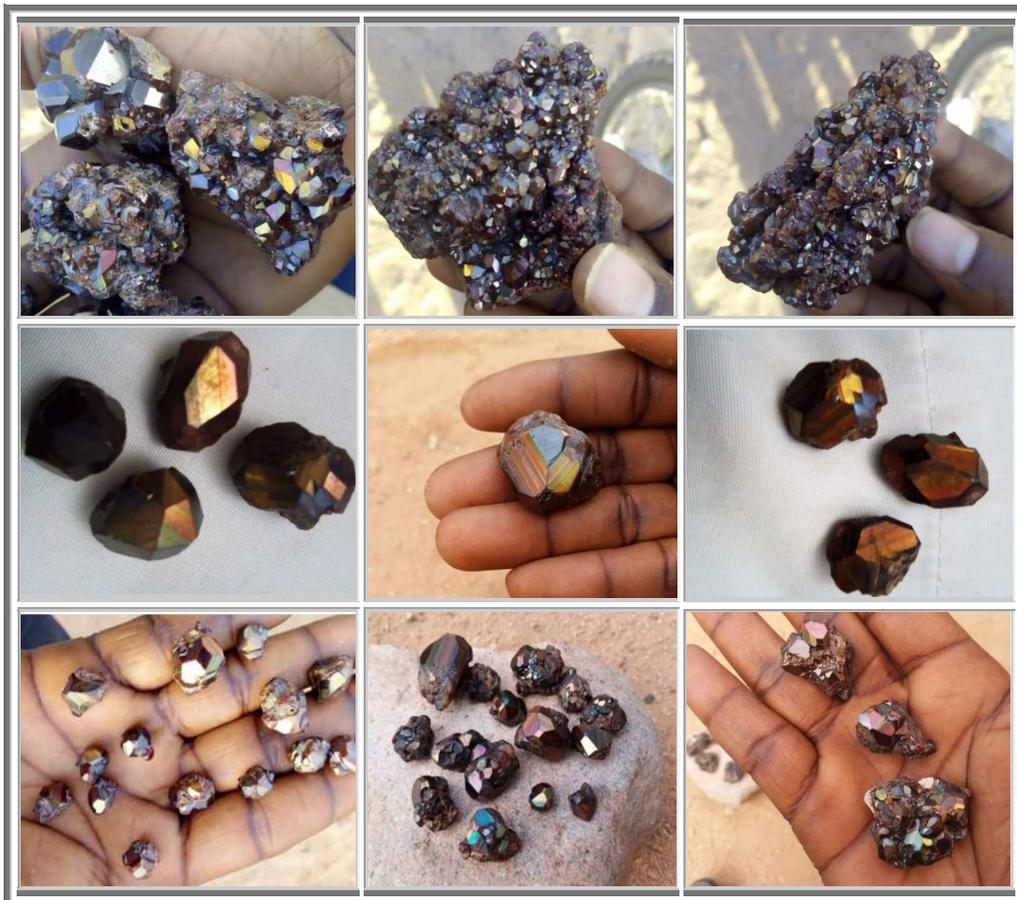


Figure 21 : Iridescence : Andradites iridescentes du Niger, coll. et photos Sylvain

8.3.6. Nature des grenats iridescents

Les grenats iridescents ont parfois été confondus avec des ammolites ou des opales, surtout après des tailles en cabochons.

Aujourd'hui, les techniques d'analyses se sont multipliées et développées, et il est possible d'identifier ces pierres, avec peu de risques d'erreurs.

Voici donc les données gemmologiques de ces pierres :

- Le comportement au polariscope révèle de très nombreux défauts de polarisation (probablement dus à des tensions internes et/ou aux supposées dislocations de la maille cristalline) (Img 4).
- L'indice de réfraction est hors des limites du réfractomètre (> 1.790).
- La densité mesurée par pesée hydrostatique est de l'ordre de 3.82.
- Le spectre d'absorption observé via un spectroscope de bureau à prisme (Img 6.a) ou à réseau diffractant (Img 6.b) de la lumière transmise par un échantillon montre une bande intense vers 440 nm associée à une large absorption du violet et du bleu.
- Les pierres sont inertes sous le filtre Chelsea, ne montrent aucune fluorescence sous UV long ou court et, comme attendu, ne montrent aucun pléochroïsme.

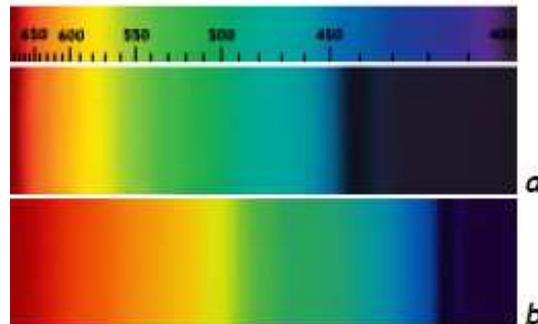


Figure 22 : Iridescence : Spectre d'absorption en éclairage transmis des andradites iridescentes

Ces données indiquent qu'il s'agit d'un grenat andradite $[\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3]$.

8.3.7. Structure des andradites iridescentes

a. Observations et analyses

Différentes techniques, optiques ou morphologiques, peuvent conduire à des mesures de symétries différentes pour un même cristal biréfringent. Ainsi, il convient de tirer parti de toutes les techniques, pour définir les symétries vraies des cristaux.

Les caractéristiques de la surface de la face (110) semi-transparente obtenues en microscopie sont présentées dans la figure ci-après :

- Les stries couvrant la surface sont parallèles à la direction [110]
- Il y a répartition aléatoire de fractures, comme dans les autres andradites
- Une face striée (110) contient des blocs rhomboédriques du contour de la face (110) (fig. b). La striation est limitée à la couche superficielle
- Les blocs forment un dessin de croissance parallèle
- Aucune bosse, ni aucun centre de croissance ne sont observés sur ces faces

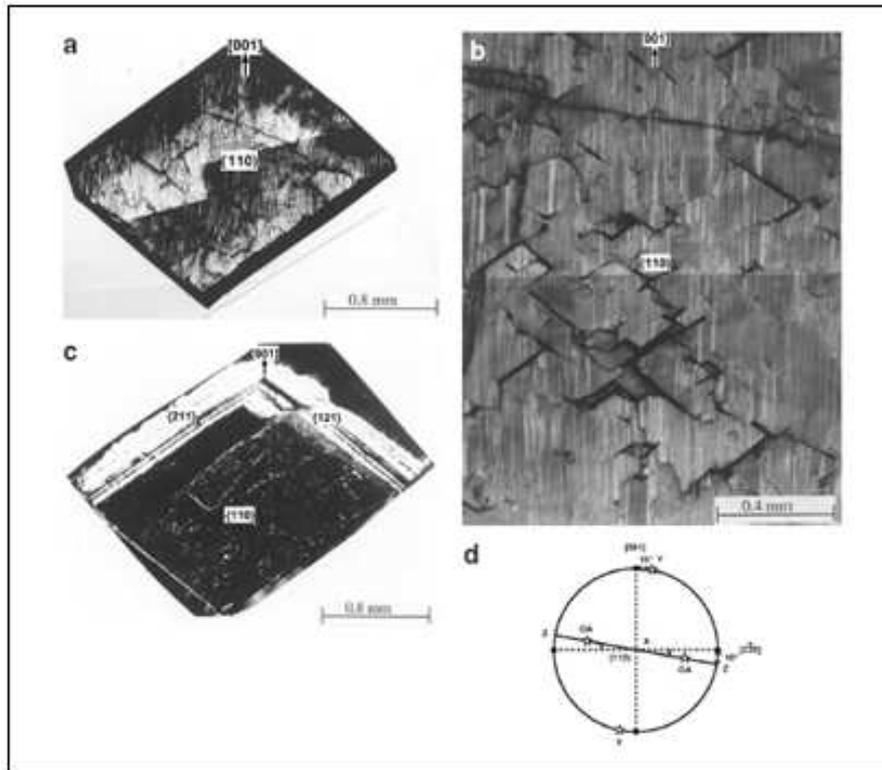


Figure 23 : Iridescence : Microphotographies et direction stéréographique d'une andradite de Sonora.

- La face semi-transparente est recouverte par des stries le long de la direction $[001]$. Quelques fractures naturelles sur la face de croissance sont également présentes.
- Image agrandie de la partie centrale de (a) qui présente la surface striée avec des blocs rhomboédriques. Ces blocs observés selon (110) montrent que la croissance est parallèle.
- Microphotographie polarisée de la lame mince (110) de (a); les régions brillantes/blanches des secteurs $\{112\}$ montrent une biréfringence, alors que les secteurs $\{110\}$ sont quasi isotropes. La direction cristallographique $[001]$ est affichée.
- Projection stéréographique des propriétés optiques mesurées dans les secteurs $\{112\}$ de la section (110)

Après avoir étudié les caractéristiques de surface de la face (110) , des lames minces parallèles et perpendiculaires aux faces (110) ont été préparées et exploitées en microscopie optique polarisée, ainsi que pour analyse à la microsonde électronique et en imagerie d'électrons rétro-diffusés.

Dans la coupe de (110) , on observe des secteurs de croissance de $\{110\}$ et $\{112\}$, correspondant à leurs faces de croissance. Les secteurs de $\{112\}$ forment les bordures du secteur des $\{110\}$ et sont plus biréfringents que ces derniers. L'orientation mutuelle des deux secteurs $\{112\}$ suit la direction $[11\bar{3}]$, tandis que l'orientation mutuelle d'un secteur $\{110\}$ et d'un secteur $\{112\}$ suit la direction $[2\bar{2}0]$.

Le secteur des $\{110\}$ est quasi isotrope. Cependant, quelques secteurs triangulaires corrélés avec les blocs rhomboédriques de la face (110) et les fractures sont visibles dans le secteur de croissance $\{110\}$ à faible biréfringence. Ce secteur apparaît optiquement quasi homogène.

La figure a) ci-dessus est une microphotographie optique polarisée d'une section (110) du cristal d'andradite prélevé dans la partie supérieure gauche de la figure c) de la figure précédente. La direction $[001]$ est indiquée. Les parties les plus brillantes du secteur $\{112\}$ sont biréfringentes, tandis que le secteur $\{110\}$ est quasi isotrope. Le secteur $\{112\}$ est constitué de zones de croissance fines en oscillations, avec des zones plus épaisses.

Près de la surface du cristal, les zones de croissance sont recoupées par des lamelles inclinées, périodiques et alternées (sombres et lumineuses), et se transforment en forme ondulée formant un motif de macles. Les orientations de la plupart des lamelles inclinées sont parallèles aux côtés de la face (112) .

Les principales zones de croissance alternent bandes de croissance biréfringentes et bandes de croissance isotropes mais de manière non périodique. Elles sont de largeur différente et apparaissent sans les lamelles en croix.

Le secteur $\{112\}$ est chimiquement inhomogène, avec un contraste de composition. Les lamelles inclinées ne traversent pas les bandes de croissance (110) de grandes dimensions.

Sur les photos suivantes, on constate que le cœur est formé d'un secteur très important {110}. La surface du cristal, en revanche est constituée d'une alternance de couches très fines de zones de croissance (110) et de zones principales.

La plupart des lamelles inclinées ne sont visibles que dans les zones oscillatoires et ont les orientations des côtés des secteurs de croissance triangulaires (110), formant des figures ressemblant à des pyramides.

La figure a) ci-dessous est une microphotographie optique polarisée d'une section (110) du cristal d'andradite prélevé dans la partie supérieure gauche de la figure c de la figure précédente. La direction [001] est indiquée. Les parties les plus brillantes du secteur {112} sont biréfringentes, tandis que le secteur {110} est quasi isotrope. Le secteur {112} est constitué de zones de croissance fines en oscillations, avec des zones plus épaisses.

Près de la surface du cristal, les zones de croissance sont recoupées par des lamelles inclinées, périodiques et alternées (sombres et lumineuses), et se transforment en forme ondulée formant un motif de macule. Les orientations de la plupart des lamelles inclinées sont parallèles aux côtés de la face (112).

Les principales zones de croissance alternent bandes de croissance biréfringentes et bandes de croissance isotropes mais de manière non périodique. Elles sont de largeur différente et apparaissent sans les lamelles en croix.

Le secteur {112} est chimiquement inhomogène, avec un contraste de composition. Les lamelles inclinées ne traversent pas les bandes de croissance (110) de grandes dimensions.

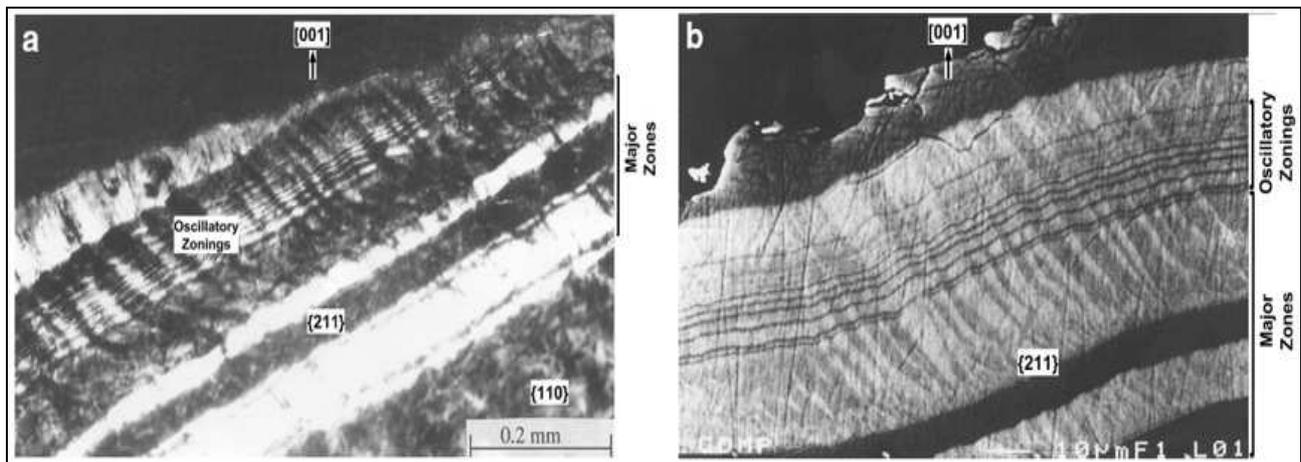


Figure 24 : Iridescence : Microphotographie optique en polarisation croisée et en électrons rétro-diffusés d'un secteur {112} sur une lame mince (110) d'andradite de Sonora

Les deux images montrent les mêmes régions de l'échantillon mais avec des contrastes différents. Le secteur {112} se compose de zones oscillatoires de croissance avec des lamelles inclinées et des zones plus épaisses, avec une alternance de bandes de croissance biréfringentes et de bandes quasi isotropes.

Sur les photos suivantes, on constate que le cœur est formé d'un secteur très important {110}. La surface du cristal, en revanche est constituée d'une alternance de couches très fines de zones de croissance (110) et de zones principales.

La plupart des lamelles inclinées ne sont visibles que dans les zones oscillatoires et ont les orientations des côtés des secteurs de croissance triangulaires (110), formant des figures ressemblant à des pyramides.

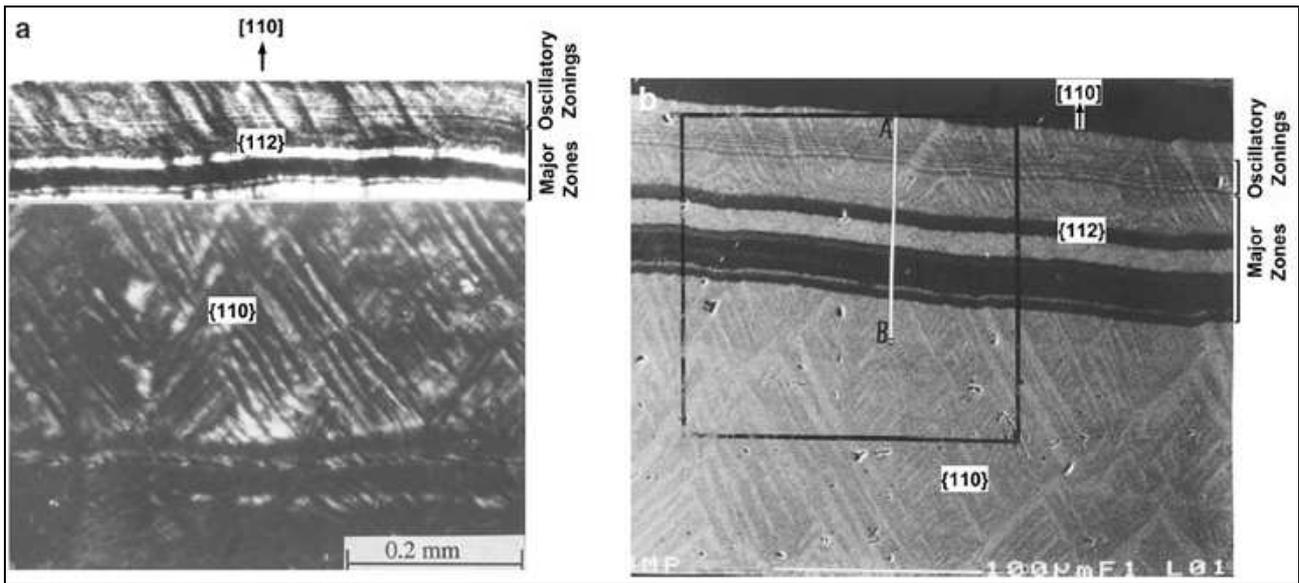


Figure 25 : Iridescence : Microphotographie en optique polarisée et en imagerie électronique d'une andradite de Sonora présentant des zones principales et des zones alternées du secteur {112} près du bord d'une lame mince selon (001). La direction [110] est verticale. Le secteur {110} montre un motif croisé de blocs rhombiques. Les lamelles inclinées ne traversent pas les bandes de croissance dans la zone principale

Sur la photo b) ci-dessus, la structure du domaine textural apparaît clairement avec l'orientation de la croissance selon [110], et la visualisation des secteurs de croissance respectifs dont l'identification est indiquée.

Les zones biréfringentes (claires) sont riches en Al^{3+} , et les parties sombres, isotropes sont riches en Fe^{3+} . Les caractéristiques morphologiques d'une telle texture ressemblent aux blocs triangulaires et rhomboédriques de la face (110). Dans les principales zones du secteur {112}, les changements rapides de composition sont clairs. Les orientations des lamelles en croix inclinées dans les deux secteurs correspondent aux côtés des faces (112) et (110). Même dans les zones oscillatoires, les orientations sont assez évidentes.

	secteurs {112} biréfringents	secteurs {110} isotropes
SiO ₂ wt%	36.04 (0.71)	35.68 (0.37)
Al ₂ O ₃	4.07 (1.26)	1.14 (0.17)
Fe ₂ O ₃	25.64 (1.54)	29.79 (0.29)
FeO	0.07 (0.14)	0.01 (0.02)
MnO	0.26 (0.43)	0.17 (0.03)
CaO	33.79 (0.39)	33.32 (0.32)
Total	99.87	100.11
Si <i>apfu</i>	3.00	2.99
Al	0.00	0.02
ΣZ cations	3.00	3.01
Al	0.42	0.10
Fe	1.58	1.90
ΣY cations	2.00	2.00
Mn	0.02	0.01
Ca	3.00	3.01
ΣX cations	3.02	3.02
Grs mol.%	20.57	4.57
Adr	79.32	95.02
Sps	0.11	0.01

Table 5 : Iridescence : Compositions chimiques des secteurs

Secteurs {112} biréfringents et secteurs isotropes {110} des faces, d'une andradite de Sonora
 Les compositions sont exprimées en pourcentages d'oxydes, obtenues en analyses par microsonde électronique. Sont présentées les moyennes des résultats de huit analyses pour chaque secteur, avec les écarts types entre parenthèses. Le fer total est indiqué sous FeO, puis converti en Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le nombre de cations est donné en atomes par unité de maille, basé sur 12 atomes d'oxygène

Les images de distribution des éléments Al, Fe, Mn et Ca obtenus à la microsonde électronique pour la zone indiquée par un carré sur la figure b) précédente, montrent que dans le secteur {112}, la concentration en Al est plus élevée sur le bord du cristal tandis que celle du Fe, plus élevée près du cœur. Les teneurs en Al et Fe suivent donc une relation inverse, à savoir que l'un est davantage présent lorsque l'autre est en concentration plus faible. Il y a substitution de Fe par Al, c'est-à-dire d'andradite par du grossulaire dans la composition des secteurs {112}. Ce que confirme le profil de concentration en Fe et Al par analyse aux rayons X.

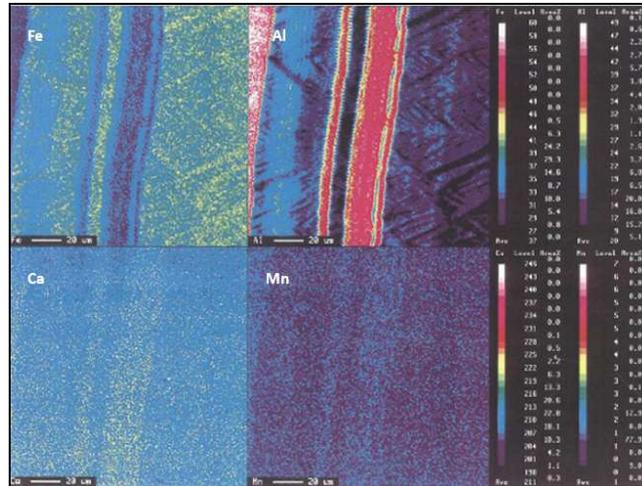


Figure 26 : Iridescence : Distribution des éléments Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca et Mn dans la zone indiquée par un carré en b) de la figure précédente; Les concentrations en Al et Fe définissent une relation inverse, telle que visualisée dans la figure suivante

Sur ces images, les variations de concentration en Al et Fe par rapport à Ca et Mn sont frappantes. Les variations des concentrations de Ca et Mn dans les deux secteurs, ne sont que peu perceptibles. La concentration d' Al^{3+} pour une même lamelle dans le secteur {112} est plus élevée que dans le secteur {110}. L'épaisseur de la section (001) du cristal d'andradite est d'environ 40 μm . La biréfringence maximale mesurée par un microscope polarisant muni d'un compensateur Berek et la consultation du tableau de biréfringence de Michel-Lévy conduit à une valeur de l'ordre de 0,0045.

Le profil obtenu par rayons X montre également que les variations des concentrations en Fe et Al sont brutales dans les secteurs {112}, en particulier dans les principales zones de croissance proches de la surface du cristal d'andradite.

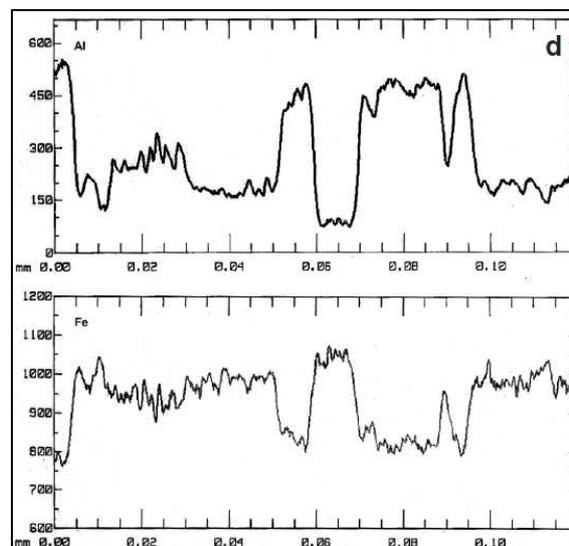


Figure 27 : Iridescence : Concentration atomique en Al^{3+} et Fe^{3+} , en rayons X le long du profil AB, du cœur vers la surface On perçoit nettement les changements brusques et périodiques de concentrations en Al^{3+} et Fe^{3+} .

b. Croissance cristalline

Il y a discordance entre les secteurs {112} et {110}. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, il est nécessaire de se référer au livre relatif à la géothermobarométrie. En effet, il s'agit là de revenir à la physique du solide, et plus particulièrement à la qualité des solutions solides.

Je ne m'amuserais pas à décompter combien de fois est exprimé le terme « solutions solides » dans cet ouvrage (en fait c'est simple dans word, de dénombrer des mots ou expression, il y en a exactement 100).

Dans la grande majorité des cas, les solutions entre pôles limites de grenats peuvent être considérées comme des solutions idéales avec une répartition isotrope et homogène des grenats secondaires dans le principal.

Mais en réalité, aucunes études n'ont été entreprises pour le savoir. Et pour quel intérêt ?

Ici, pour les andradites iridescentes, la gemmologie est un soutien intéressé mais néanmoins crucial pour déterminer les propriétés des grenats, en matière de structure et de phénomènes optiques.

Ces grenats ont donc la particularité de ne pas être des solutions idéales, avec des solutions en grossulaires plus importantes dans les secteurs des faces biréfringentes {112} que dans les secteurs des faces isotropes {110}.

Manzoor A. BADAR, Mizuhiko AKIZUKI, Safdar HUSSAIN ont suggéré que la croissance de l'andradite de Sonora dont la structure est dite de "linéation" est contrôlée par un mécanisme de dislocation en spirale.

La composition chimique de la série grossulaire-andradite est le critère prédominant de la biréfringence anormale, qui peut atteindre une valeur maximale de 0,015. Les anomalies les plus typiques montrent des zones de secteur de croissance et une légère orientation de l'indicatrice optique, qui résulte des orientations des faces voisines. La rotation du plan optique axial dans l'andradite de Sonora est de 10 degrés de l'axe [220] dans le plan (112). D'autres directions de vibration tournent également autour des axes d'environ 10 degrés. La frontière sectorielle entre les secteurs {112} est également inclinée par rapport à la direction [001]. Ainsi, la symétrie résultante déterminée en optique est triclinique en raison d'extinctions inclinées.

L'indicatrice optique est contrôlée par la sélectivité tangentielle des unités structurales. Sur les surfaces de croissance (110), les octaèdres se situent le long du plan {112}, et ces surfaces croissent en insérant dans les octaèdres de la structure des grenats, deux ions différents Fe^{3+} ou Al^{3+} .

Pendant la formation de la couche de croissance, le cristal maintient la même face exposée tout le temps, entraînant la formation de macles de réflexion.

NOTA : Croissance par dislocations

Burton, Cabrera et Franck (BCF) (1951) ont proposé un mécanisme à très faible sursaturation et donc en absence de nucléation de surface (on parle de théorie BCF, des initiales des auteurs).

Un cristal comporte de nombreux défauts. Les défauts peuvent être ponctuels ou affecter des plans réticulaires entiers. Dans ce second cas, le défaut, appelé dislocation, se développe jusqu'à la surface du cristal. Cette théorie, la plus communément admise, suppose que la croissance se fait en spirales à partir de dislocations : formation de dislocations vis (i) sur les faces, qui se traduit par la formation de marches (ii), suivie de la croissance des faces en spirale (iii). Le soluté se déposerait sur les faces cristallines, puis migrerait à la surface jusque vers les dislocations.

Il existe deux types de spirales : des spirales circulaires et des spirales tétraogonales.

Dans ce cas-là, la vitesse de croissance peut être calculée à partir de la sursaturation relative

$$G_I^{BCF} = A_{BCF} \sigma^2 \tanh \left(\frac{B_{BCF}}{\sigma} \right)$$

avec A_{BCF} et B_{BCF} , constantes dépendantes de la température.

Pour de faibles sursaturations, la vitesse de croissance est donc proportionnelle au carré du degré de sursaturation : $G_I^{BCF} = A_{BCF} \sigma^2$. Pour des valeurs de σ plus grandes, la vitesse d'intégration est proportionnelle au degré de sursaturation : $G_I^{BCF} = A_{BCF} B_{BCF} \sigma$.

avec A_{BCF} et B_{BCF} , constantes dépendantes de la température.

Pour de faibles sursaturations, la vitesse de croissance est donc proportionnelle au carré du degré de sursaturation : $G_1^{BCF} = A_{BCF}\sigma^2$. Pour des valeurs de σ plus grandes, la vitesse d'intégration est proportionnelle au degré de sursaturation : $G_1^{BCF} = A_{BCF}B_{BCF}\sigma$.

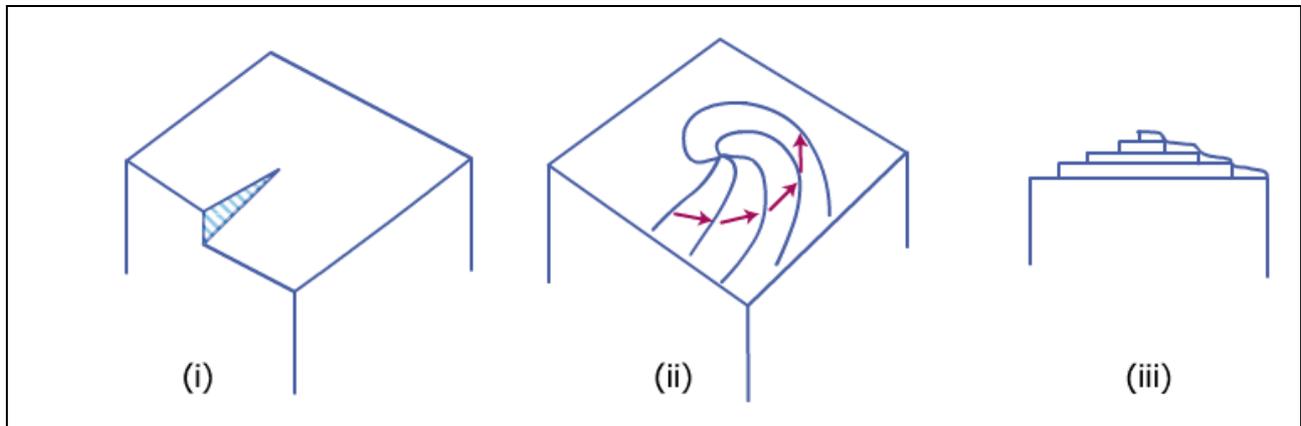


Figure 28 : Iridescence : Développement de la croissance en spirale à partir d'une dislocation-vis [Mullin]

c. Macles polysynthétiques

La structure ordonnée Fe-Al n'est pas toujours rigoureusement symétrique par rapport au plan de macle, bien que les orientations optiques des secteurs {112} soient approximativement symétriques à la direction [001]. C'est pourquoi le terme de *secteur maculé* est utilisé ici pour relier les deux secteurs dont les directions de croissance et les directions optiques sont à peu près symétriques les unes aux autres.

Dans les grenats calciques, deux hypothèses sont proposées pour expliquer l'ordre des cations. La première est basée sur un phénomène de croissance cristalline et la seconde correspond à une transformation de phase.

- A la surface d'un cristal en croissance, les sites équivalents deviennent géométriquement et énergiquement non-équivalents. Cela donne lieu à une distribution ordonnée des atomes impliqués dans la solution solide. La croissance normale et la croissance tangentielle conduisent à différents schémas d'ordre (au sens d'une solution solide). Cette hypothèse de croissance des grenats calciques a été émise par Galí (1983), Akizuki (1984), et soutenue par Shtukenberg et coll. (2001).
- La deuxième hypothèse, impliquant l'exsolution ou une transformation de phase telle que décrite par Griffen et coll. (1992) et Wildner & Andrut (2001), ne clarifie pas la signification physique de la force motrice de la transformation, bien qu'elle prédit avec succès tous les groupes spatiaux et les représentations d'ordre possibles.

Le mécanisme de croissance fait penser à certaines significations physiques, tandis que la transformation de phase ne formule que les conditions générales de symétrie pour représenter l'ordre de la solution solide. Aux basses températures et pression, les minéraux silicates d'aluminium croissent en ajoutant des groupes d'atomes à leur surface. Si l'environnement du processus de croissance change, il peut se former divers secteurs et donc des textures lamellaires. Le cœur d'un cristal, qui se forme tout d'abord, aura une composition chimique donnée. Et alors que le cristal grandit, la composition de chaque couche va évoluer du cœur jusqu'à la surface. La composition chimique de l'andradite de Sonora diffère dans les secteurs de croissance non équivalents {110} et {112}. Le secteur {112} est plus riche en aluminium et en manganèse, tandis que le secteur {110} est plus riche en fer, comme il ressort du tableau et des images de distribution en éléments chimiques.

L'arrangement atomique bidimensionnel sur la surface de croissance cristalline varie pour les secteurs {110} et {112}, et les degrés d'ordre des atomes associés seront donc différents. Les propriétés optiques varient selon les faces de croissance en raison des différences de direction de croissance et la cinétique de

croissance. La face (112) se compose de combinaisons oscillatoires de faces (110) et présente un maillage polysynthétique des bandes de croissance.

d. Exsolution

La zonation du secteur de croissance, la zonation concentrique et un changement dans l'orientation de l'indicatrice optique sont des exemples typiques d'anomalies optiques (Shtukenberg et al. 2001). La zonation sectorielle est généralement complétée par la zonation sous-sectorielle résultant des orientations de faces voisines. Dans le cristal d'andradite de Sonora, les principales zones de composition consistent en alternance de bandes de croissance isotropes et anisotropes. Celles-ci sont parallèles au plan de croissance et varient en épaisseur, soit d'une manière périodique ou pas.

Les bandes périodiques sont probablement liées à des changements dans les conditions de croissance, alors que les bandes non périodiques sont induites par des changements de composition du milieu de croissance.

Une texture optique compliquée pourrait donc se former pendant la croissance. Il est à noter que Hirai et coll. (1982) suggérèrent qu'une telle texture ondulée et croisée est produite par exsolution, et non par la croissance cristalline. La plupart des propriétés de l'andradite de Sonora sont similaires à celle de l'andradite de Kamihogi, au Japon (Akizuki 1984). Les deux échantillons sont irisés, biréfringents et possèdent presque la même composition chimique. Les faces (110) sont striées et contiennent des blocs rhomboédriques associés à une texture lamellaire complexe.

L'échantillon de Kamihogi (Adr80Grs20) montre une texture dans laquelle les bandes de croissance horizontales (Akizuki 1984, Fig. 12) sont croisées par un profil des secteurs de croissance triangulaire représentés dans la figure 9 d'Akizuki.

L'origine d'une telle texture lamellaire de croisement dans l'andradite de Sonora semble également la même. Les lamelles inclinées traversant les zones oscillatoires dans le secteur {112} et la texture hachurée croisée dans le secteur {110} peuvent cependant être produites dans certains cristaux pendant la croissance.

Cela se produit lorsque les secteurs, macles et dislocations produits pendant la croissance s'étendent à travers les bandes de croissance. Comme la morphologie de cette texture ressemble aux blocs rhomboédriques et aux secteurs triangulaires de la face de croissance (110), il s'agit probablement des secteurs de croissance de d'autres faces.

8.3.8. Phénomène d'interférences

Les premières études sur l'iridescence des andradites de Tenkawa reposaient sur des analogies avec les labradorites. La couleur arc-en-ciel observée dans l'andradite est dérivée de l'interférence de la lumière produite par des couches minces de deux substances qui ont des indices de réfraction différents.

Un cristal dodécaédrique dont la composition chimique moyenne était de 96% d'andradite et de 3% de grossulaire, donc très proche du pôle limite andradite, d'environ 10 mm, a été coupé perpendiculairement à l'axe c (la direction de [001]), pour préparer une lame mince qui a servi à étudier la structure de l'andradite de Tenkawa.

L'observation à l'aide d'un microscope optique et d'un microscope électronique à balayage a révélé que les bandes de croissance étaient parallèles à la face {110} et aux lamelles ondulées dans des intervalles de 10 ~ 20 µm. Une différence notable de composition a été observée dans ces lamelles ondulées : les couches les plus épaisses contiennent moins d'Al (2% de grossulaire) et les couches les plus fines qui ne mesurent que quelques µm, plus d'Al (8% de grossulaire).

Optiquement, ces dernières couches semblent avoir une anomalie optique (c'est-à-dire, diminution des éléments de symétrie du système cristallin cubique).

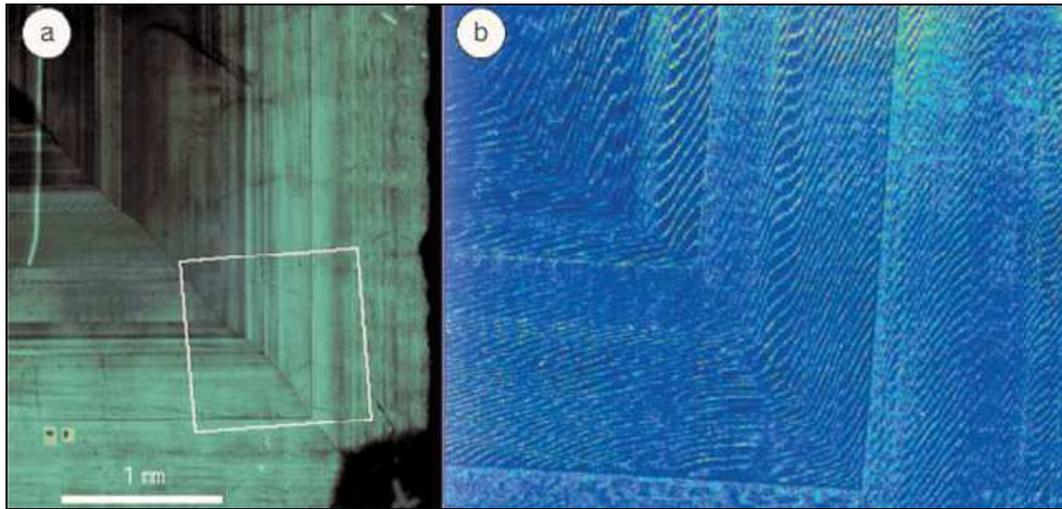


Figure 29 : Iridescence : Interférences dans une andradite de Tenkawa

- a) Image du grenat arc-en-ciel au microscope polarisé
 b) Image de distribution de la concentration en Al à l'intérieur du cadre blanc

Ces lamelles ondulées ont également été observées dans d'autres grenats grenat arc-en-ciel, comme dans ceux d'Adélaïde, et également dans ceux de Sonora bien que moins importantes. Elles peuvent donc être considérées comme une structure typique des grenats arc-en-ciel.

Dans le secteur de croissance de $\{110\}$ observé dans une lame mince, perpendiculaire à l'axe c , un secteur dans lequel la face $\{110\}$ croise à 45 degré le plan de la coupe (chacun des secteurs (101) , (011) , (01) et (01) sur la photo inférieure dans la Fig. 64) montre une très forte iridescence.

Contrairement à cela, un secteur dans lequel la face $\{110\}$ croise perpendiculairement le plan de la lame mince (chacun des (110) , (10) , (10) et (0) dans la figure 64) ; ce qui signifierait que la lumière incidente deviendrait parallèle avec la face $\{110\}$ dans le secteur et ne montrerait pas d'iridescence. À partir de cette observation, on peut supposer que l'iridescence est une couleur structurelle causée par l'interférence multicouche qui est produite lorsqu'une lumière (onde à longueur d'onde donnée) traverse des couches minces parallèles à la face $\{110\}$.

Cela démontre l'existence d'une structure stratifiée dont les épaisseurs de couches sont de quelques centaines de nm, équivalent à l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, et qui est parallèle à la face $\{110\}$.

Ce résultat a été confirmé par analyse au microscope électronique à transmission de haute résolution. Ces observations ont permis d'identifier l'existence de lamelles fines entre lamelles ondulées avec un intervalle assez régulier et parallèle à $\{110\}$ [Fig. 65]. Une représentation de la distribution en Al et Fe [fig. 65b et c] a également confirmé la différence dans le taux Al/Fe entre les deux couches, origine des différences d'indices de réfraction entre les couches.

De ces résultats, on peut affirmer comme conclusion, que la cause de l'iridescence est une interférence multicouche de la lumière produite par ces fines lamelles.

En outre, les lamelles fines étant continues, au travers des lamelles ondulées qui se sont formées au cours de la croissance, il est probable que cette structure se soit développée après la croissance. Comme la différence de composition entre les couches est distincte et leurs interfaces sont nettes, les lamelles fines se sont très probablement développées par exsolution après la croissance du grenat.

Enfin, la plupart des faces ne présentent pas d'iridescence malgré leur structure ondulée, car pour qu'il y ait iridescence les épaisseurs des couches doit être compris en 300 et 800 nm (longueur d'onde du visible). Si les intervalles entre les couches est trop grand, le phénomène d'interférence existe néanmoins, seulement il n'est pas visible pour l'œil humain.

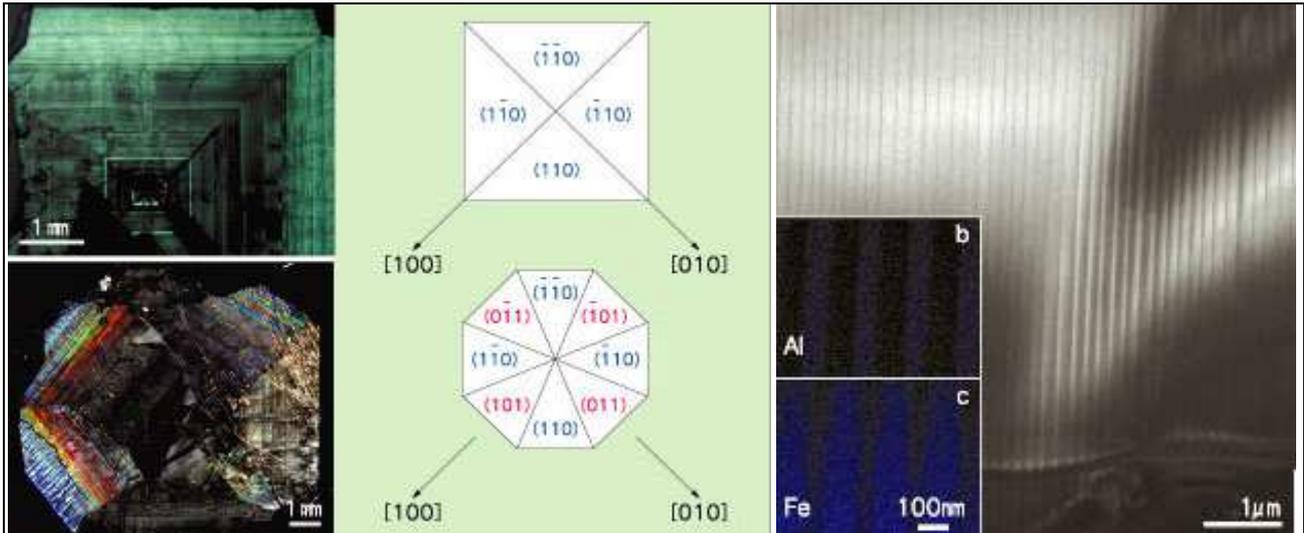


Figure 30 : Iridescence : Lame mince d'un grenat arc-en-ciel (⊥ à l'axe c)

- a) coupe au cœur du cristal
- b) une plaque fine coupée au centre.

Figure 31 : Iridescence : Lamelles fines a) b) et (c) sont des images de distribution des éléments Al et Fe dans la zone agrandie des lamelles.

8.3.9. Phénomène de diffraction

Les zones proches de la surface des cristaux appelées zones oscillatoires correspondent à une fréquence élevée de cristallisation selon les plans {110} et {211}. Le matériau se comporte alors tel un réseau avec une succession de plans très rapprochés. Aux phénomènes d'interférence par transmission, s'ajoute alors, un phénomène de diffraction. Si l'on regarde les grenats avec un angle oblique par rapport aux faces des rhombododécaèdres. Ce qui explique que l'iridescence soit plus marquée quand on observe ces grenats en oblique par rapport aux faces {110}.

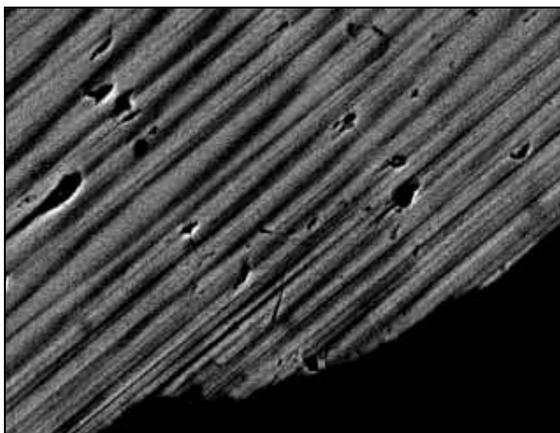


Figure 32 : Iridescence : Image en électrons rétrodiffusés de fine lamelles parallèles au plan {110} – Formation d'un réseau (optique)

Les zones brillantes, qui ont un nombre atomique moyen plus élevé, correspondent à l'andradite pure, tandis que les zones plus sombres, dont le nombre atomique moyen est plus faible) sont de l'andradite avec du grossulaire en solution. Largeur de l'image : environ 80 μm

Rappels d'optique

- Interférence de matériaux multicouches

Si ces deux ondes ont suivi un parcours différent, cette différence de parcours provoque un certain déphasage entre les ondes. La plupart du temps ce déphasage est infime et n'est pas perçu par l'œil humain. Toutefois, si ce déphasage correspond à $k \lambda$, $k=1,2,3$, ou à $(k+1/2) \lambda$, k restant de l'ordre de quelques unités. Ce déphasage a pour effet dans le premier cas l'addition des intensités de l'onde incidente $I_{\text{interf}} = I_{\text{incid}} + I_{\text{incid}} = 2 I_{\text{incid}}$ (cas d'interférence constructive) accroissant ainsi l'aspect visuel de la lumière, et $I_{\text{interf}} = I_{\text{incid}} - I_{\text{incid}} = 0$ dans le second (cas d'interférence destructive), conduisant à l'extinction totale de l'onde. Tous les cas intermédiaires étant représentés avec des évolutions sinusoïdales.

Dans le cas d'une couche mince, il y a interférence entre le faisceau incident réfléchi par la surface du matériau et par le faisceau réfléchi par la frontière interne de cette couche fine et la couche suivante.

L'onde incidente atteint la surface du matériau avec un angle incident θ_i , une partie de cette onde est réfléchi avec le même angle θ_i . Le complémentaire de cette onde réfléchi va alors traverser la couche mince avec un angle θ_{it} , l'angle de l'onde transmise, déduit de l'angle incident par les lois de Snell-Descartes, en fonction de l'indice de réfraction du matériau.

Cette onde transmise se comporte alors comme une onde incidente sur l'interface suivante. Cette interface pouvant être soit la fin du matériau soit la limite entre deux couches successives dans le cas d'un matériau multicouche.

L'onde transmise se reflète donc sur cette interface, retransverse la couche du matériau une nouvelle fois et ressort du matériau. Compte tenu des indices de réfraction du matériau et de l'air, le faisceau ressort du matériau avec le même angle que l'onde réfléchi par la surface du matériau.

Il s'en déduit donc deux faisceaux, parallèles, de même longueur d'onde, entre lesquelles existe néanmoins un décalage de phase dû à la double traversée MLN de la couche fine du matériau.

Si cette longueur MLN est proche de la longueur d'onde, il y a phénomène d'interférence.

Ainsi, certaines longueurs d'onde, ou couleur peuvent voir les intensités accrue ou au contraire éteinte.

Dans le cas d'un matériau multicouches, ce phénomène se reproduit à chaque fois pour chaque nouvelle couche. Toutefois, en pratique, la grande majorité de la lumière est absorbée ou réfléchi après quelques réflexions, et l'on peut ne considérer que les deux premiers faisceaux incidents.

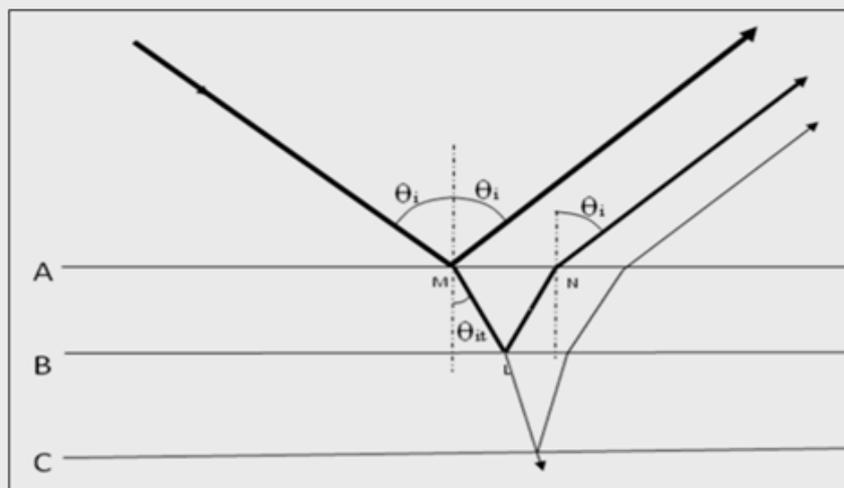


Figure 33 : Iridescence : Interférence dues aux couches fines

Le faisceau incident est fragmenté en deux complémentaires à la surface A du matériau, le faisceau réfléchi et le faisceau transmis. Ce dernier est à son tour fragmenté sur l'interface B. L'onde transmise à travers AB et réfléchi sur B ressort du matériau après avoir parcouru la distance MLN-MO de plus que l'onde réfléchi sur la surface A

Comme ces deux ondes réfléchies proviennent de la même source lumineuse, elles sont dites cohérentes et vont donner un phénomène d'interférences

Ce phénomène intervient principalement sur la où les premières couches du matériau. Il y a rapidement atténuation des ondes transmises, ce qui limite ensuite leur effet sur les interférences lumineuses.

Pour illustrer ce phénomène, prenons un exemple :

Soit une couche AB de 290 nm, avec un indice de réfraction de 1,7, l'indice de réfraction des grenats est compris entre 1,7 et 1,8 (cf. paragraphe indices de réfraction)

Pour un angle incident θ_i de 39° .

$$\begin{aligned} MO &= MN \sin \theta_i \\ &= 2 AB \tan \theta_{it} \sin \theta_i \end{aligned}$$

En outre, $n_{\text{air}} \sin \theta_i = n_{\text{grenat}} \sin \theta$

où n est l'indice de réfraction du milieu, $n_{\text{air}} = 1$

Dans ce cas, θ_{it} mesure $21,7^\circ$, et la distance MLN-MO vaut $MLN - MO = 600 \text{ nm}$

On obtient donc que si l'on regarde le grenat avec un angle incident de 39° , le déphasage entre les deux faisceaux réfléchis par la surface A et la première interface B vaut 600 nm.

Or, pour l'onde incidente de 400 nm (couleur bleu), le déphasage vaut $600 \text{ nm} = (k+1/2) \lambda$, avec $k=1$, il y a donc extinction de la couleur bleu.

Inversement, pour l'onde incidente de 600 nm (couleur jaune - orange), le déphasage vaut $600 \text{ nm} = k\lambda$, avec $k=1$, il y a donc doublement de l'intensité lumineuse de ces couleurs chaudes.

On est dans le cas a) de la figure ci-après.

Pour un angle incident θ_i différent, $61,3^\circ$ dans notre exemple, c'est le phénomène inverse qui a lieu, à savoir que la couleur bleu est amplifiée et la couleur jaune orangé éteinte (cas b).

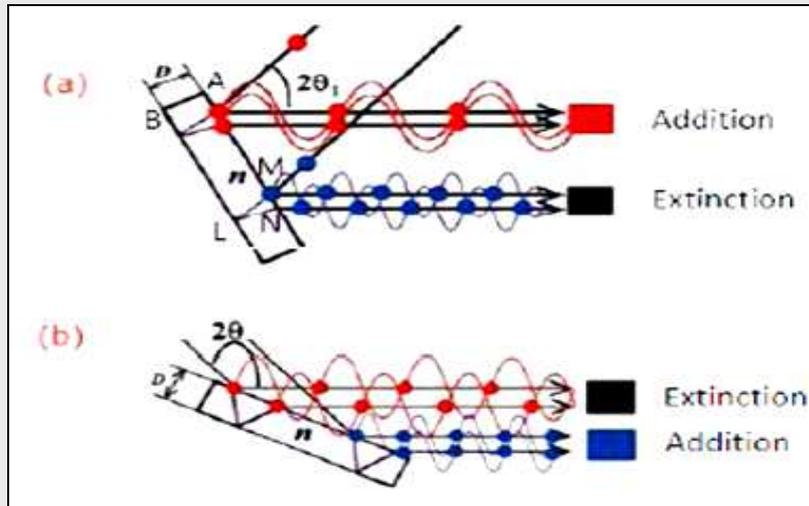


Figure 34 : Iridescence : Interférence dues aux couches fines

En fonction de l'incidence du faisceau lumineux, il peut y avoir amplification ou extinction des intensités lumineuses selon la longueur d'onde (ie de la couleur) cas a=> couleur orangée , cas b=> couleur bleue



Figure 35 : Iridescence : Reflets sous deux angles différents (ph. D. Stepanenko modifiée) illustrant l'exemple ci-avant

- Diffraction du matériau sillonné

Un réseau optique plan est un système constitué d'un grand nombre d'objets diffractant appelés traits, régulièrement espacés. Les traits peuvent être des fentes séparées par des zones opaques dans les réseaux par transmission, ou des miroirs dans les réseaux par réflexion. Lorsqu'une onde électromagnétique tombe sur de tels réseaux, elle est diffractée, c'est-à-dire renvoyée dans toutes les directions par chaque trait agissant comme des sources secondaires, de sorte que les ondes renvoyées – transmises ou réfléchies – vont pouvoir interférer. Pour une longueur d'onde donnée, ces ondes seront en phase dans certaines directions et y produiront des interférences constructives ; elles seront en opposition de phase dans d'autres directions et y produiront des interférences destructives. Ces directions ne dépendent alors que du pas du réseau (la distance entre les traits) et de l'angle d'incidence. Si le réseau est éclairé en lumière blanche, chaque longueur d'onde interférera de manière constructive dans une direction différente : on retrouve bien là les deux caractéristiques de l'iridescence.

Comme précédemment dans les couches minces, l'interférence entre les deux ondes est constructive lorsqu'elles sont en phase, c'est-à-dire chaque fois que la différence de marche d est un multiple entier de la longueur d'onde ($d=k\lambda$). L'existence de ces valeurs multiples k conduit à observer des ordres de diffraction, associés à des directions multiples dans lesquelles on peut observer des spectres analogues au spectre de dispersion du prisme.

Si le réseau est éclairé en lumière blanche, on constate que pour $k=0$, toutes les longueurs d'onde interfèrent de manière constructive dans la même direction (la direction de la réflexion spéculaire $i=i'$) et donnent donc une lumière blanche, mais qu'elles sont séparées, et forment donc des spectres, pour tous les autres ordres ($k=\pm 1, \pm 2\dots$)

Pour un réseau de 1000 traits par mm et une longueur d'onde bleue $\lambda=400$ nm en incidence normale ($i=0$), k ne peut prendre que les valeurs 0, ± 1 et ± 2 correspondant à des angles de déviation de 0, $23^\circ 30'$ et $53^\circ 6'$. Dans le rouge à l'autre extrémité du spectre ($\lambda=700$ nm), k ne peut plus prendre que les valeurs 0 et ± 1 et l'angle de déviation est de $44^\circ 30'$ environ.

La dispersion est d'autant plus grande que k est élevé et que la longueur d'onde est grande : à l'inverse du prismsisme, et dans chaque ordre, le rouge est plus dévié que le bleu.

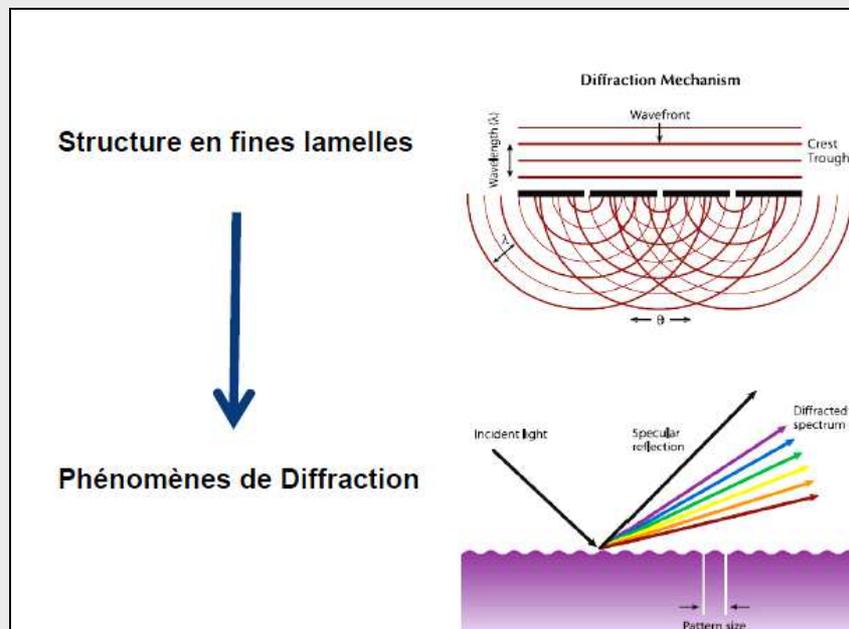


Figure 36 : Iridescence : Diffraction des ondes par deux sillons séparés de la distance d

Ici, l'onde est transmise, il en est de même pour une onde réfléchi. Il est à noter que pour les grenats andradites iridescents, la présence d'interférence montre qu'une partie de l'onde incidente est transmise dans la matériau. Pour cette dernière la figure 15 est représentative des phénomènes optiques dans la couche AB avant réflexion par l'interface B.

9. INDICES DE REFRACTION

L'indice de réfraction provient du phénomène de réfraction qui désigne le changement de direction de la lumière au passage d'un milieu à un autre. La notion d'indice a d'abord été introduite empiriquement comme coefficient dans les lois de Snell-Descartes.

L'indice de réfraction d'un milieu déterminé pour une certaine radiation monochromatique caractérise la vitesse de propagation de cette radiation dans ce milieu, v étant la vitesse de propagation de la radiation considérée dans le milieu étudié.

Plus précisément, l'indice de réfraction du milieu A par rapport au milieu B est le rapport des vitesses v_B / v_A , v_A et v_B étant les vitesses de la même radiation simple dans les milieux A et B. Si le milieu B est le vide, la vitesse v_B est égale à la constante $c = 299\,792\,458$ m/s (célérité de la lumière), et l'indice de réfraction est appelé indice

$$\text{absolu : } n = \frac{c}{v}$$

Dans le modèle de l'onde électromagnétique, la célérité dans le vide est liée aux propriétés électromagnétiques du vide ($\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$) et l'indice est donc lié aux permittivité et perméabilité du matériau : ϵ_r, μ_r .

Ce sont des indices de réfraction élevés qui permettent la taille des gemmes et la multiplication des faisceaux lumineux à l'intérieur de celles-ci pour leur conférer tout leur éclat.

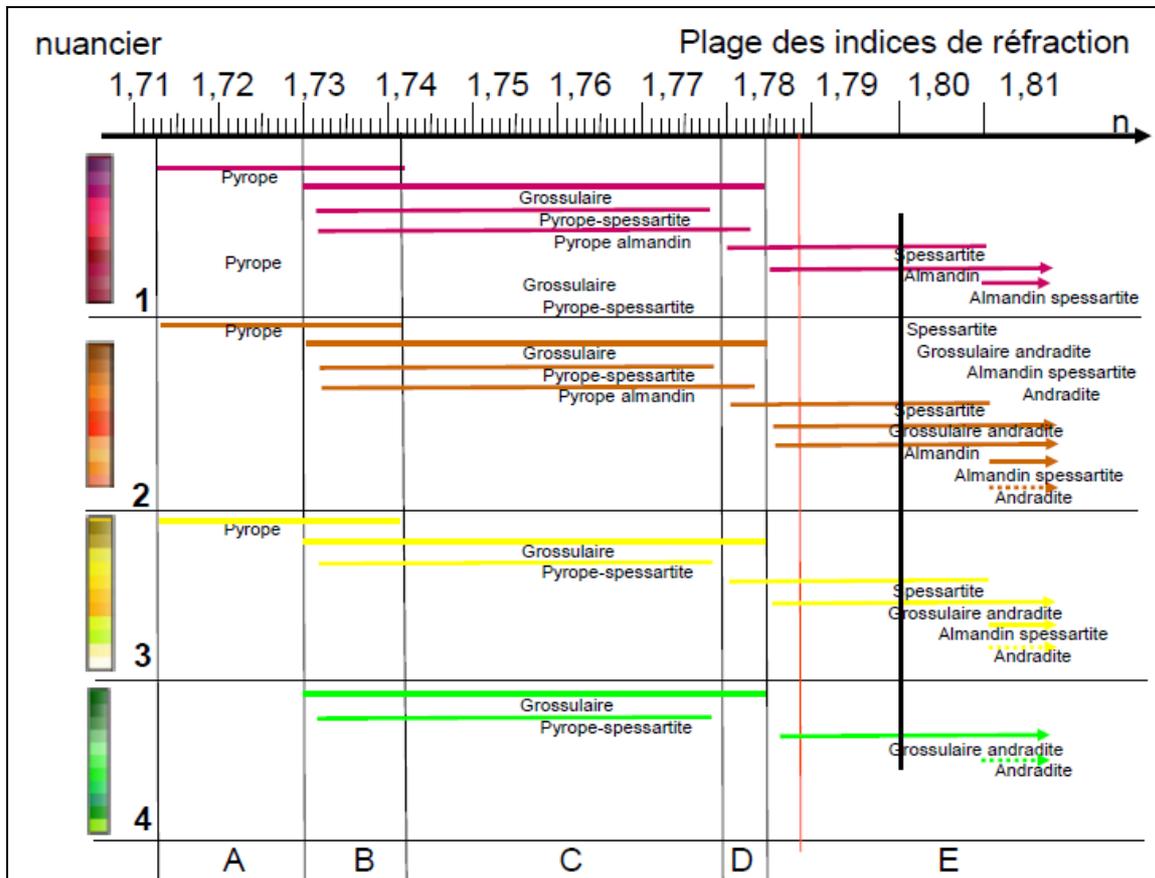


Figure 37 : Indices de réfraction des gemmes en fonction de leur composition et de leur nuance de couleur

10. LE CAS DES GRENATS D'ASBESTOS, QUEBEC

10.1 Aspects des grenats

Les grenats de la mine Jeffrey sont des grossulaires. Toutefois, ils doivent être classifiés en deux groupes principaux distincts :

- grenats de couleur rose à orange : hessonites
- grenats incolores à verts

Ces deux groupes de grenats diffèrent non seulement par la couleur, mais également par d'autres propriétés optiques, les grenats hessonites présentent une croissance particulière avec succession de formation de plans de macles qui ont engendré un phénomène de biréfringence de ces grenats comme le montre les études réalisées sur les grenats de la mine Jeffrey, notamment en microscopie optique par contraste interférentiel [32].

10.1.1. Grenats orange pâle

a. Biréfringence

Les grenats sont théoriquement de structure cubique, et donc parfaitement isotropes. Cependant, la nature est rarement aussi catégorique que ne l'est la théorie, la preuve en est que les grenats ne sont jamais purs mais bien des solutions solides des pôles minéraux limites ugrandites ou pyrospites.

Ainsi, les grenats hessonite d'Asbestos présentent souvent un phénomène de biréfringence, contradictoire à une structure isotrope (Ford et Mills (1978)).

NOTA

La biréfringence est la propriété optique de diviser un rayon lumineux incident, en deux rayons réfractés. On appelle biréfringence la différence $n_g - n_p$ des valeurs de deux indices de réfraction mesurées selon deux directions cristallines. Elle n'existe donc que pour des corps anisotropes.

Cette biréfringence des grenats d'Asbestos a été tout d'abord attribuée à une distribution imparfaite des cations qui conduirait à une structure de symétrie inférieure (Takeuchi et Haga (1976), Hirai et Nakasawa (1982)). Kalinin (1967) a conclu de ses expériences de synthèse de cristaux, que la biréfringence se produit dans les grenats de composition intermédiaire plutôt que dans les pôles limites : ce qui est en accord avec une biréfringence due à une structure atomique imparfaite.

Les études de spectroscopie infra-rouge pratiquées par Rossman et al [40-41] (1984) et White and Moore (1972) ont montré que l'environnement proche des cations Fe^{2+} était bien de symétrie cubique (isotrope) car ces cations n'ont montré aucune absorption particulière associée à une direction donnée.

Kalinin a également conclu que cette biréfringence n'est pas due à la présence d'eau à l'intérieur de la structure des grenats. Il a en effet synthétisé des grenats biréfringents, au-dessus de 600°C, température trop élevée selon lui, pour que de l'eau puisse s'incorporer au grenat. Cependant, des études plus récentes ont montré que des fractions de composés hydrogrenats pouvaient se former à l'intérieur des grenats, et ce même sous des températures de formation élevées (Aines et Rossmann (1984)).

Aines et Rossmann [41] ont également constaté l'absence d'anisotropie dans les vibrations de SiO_4 indiquant ainsi que le positionnement des tétraèdres SiO_4 respectait une symétrie cubique.

En revanche, ils ont pu observer en spectroscopie infra-rouge des bandes d'absorption caractéristiques de la présence de groupements hydroxyles OH. Ces bandes d'absorption présentent un degré « remarquable » d'anisotropie. De plus, elles ont été observées sur un nombre important de grossulaires, tous biréfringents.

Comme les bandes d'absorption anisotropiques n'ont pas été observées sur les spectres des grenats qui ne sont pas optiquement biréfringents, **la cause de la biréfringence des grenats est directement corrélée à la distribution à faible niveau de symétrie des groupements OH, due à la substitution de groupements $[O_4H_4]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$.**

Toutefois, il n'est pas possible de déterminer si l'orientation des OH⁻ est la cause primaire de cette biréfringence ou si l'organisation des OH⁻ est, elle-même, due à une orientation préférentielle d'un autre élément lors de la croissance.

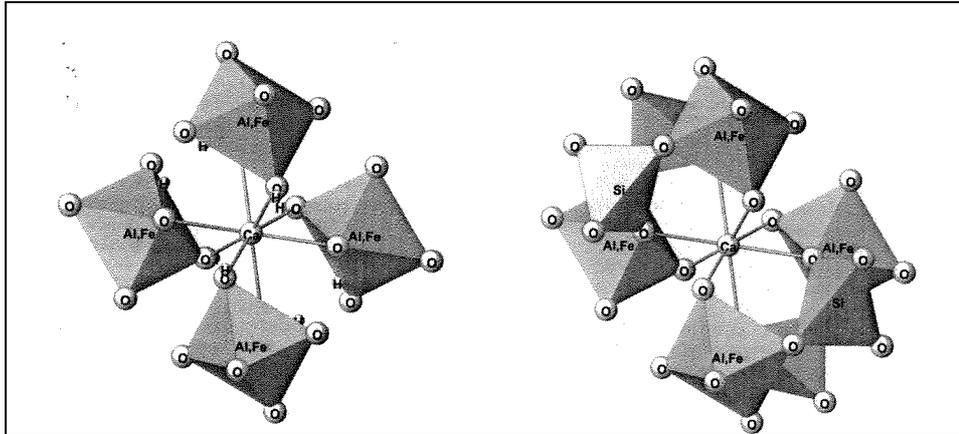


Figure 38 : Asbestos : Sphère de coordination (plus proches voisins) des cations Ca²⁺

- 8 groupements OH⁻ dans la katoite
- 8 tétraèdres SiO₄ dans le grossulaire

La proximité de la composition du grenat étudié de celle du pôle limite (grossulaire quasi pur avec 0.71 %pds MnO - 1.46 %pds FeO avec légère zonation - 0.035 %pds H₂O) et l'absence d'anisotropie autour de Fe²⁺ suggèrent que l'arrangement Fe-Al n'est pas la cause de l'anisotropie dans ces grenats.

Pourtant Franz Pertlik [44] (2003) précise que des expériences de recuit ont montré que l'incorporation de groupement hydroxyles n'était pas la cause primaire du comportement biréfringent des grossulaires, mais qu'il serait plutôt dû au niveau d'ordre des cations en site octaédrique.

La biréfringence liée à l'eau n'est pas commune dans les grenats. Durant le cursus d'études sur la teneur en eau de grenats naturels (Aines et Rossman (1984)), bon nombre de grenats observés se sont révélés biréfringents dont certaines andradites zonées périodiquement qui présentaient une biréfringence supérieure à 0.01. La plupart de ces échantillons contenaient également des composés hydrogrenats, mais les spectres IR dans le domaine d'élasticité des liaisons O-H n'étaient pas anisotropiques. Seul un autre échantillon a montré des caractéristiques analogues aux résultats de cette étude : une biréfringence due à la faible symétrie d'arrangement de groupements hydroxyles. Il provenait de Belvidere mountain, dans le Vermont, à la gangue ultramafique altérée, similaire à l'occurrence d'Asbestos. Il présentait un taux de polarisation de 4.9 :1 pour la bande à 3680 cm⁻¹.

b. Couleur

Les grenats grossulaires d'Asbestos ainsi que tous ceux provenant de rodingites ont la particularité de contenir une certaine teneur en ions hydroxyles OH⁻.

Les pics d'absorption infra rouge des grenats d'Asbestos présentent des pics d'intensité voisine pour des longueurs d'onde de 3662 cm⁻¹ représentatif des groupements O₄H₄ en environnement O₄H₄, et 3598 cm⁻¹ représentatif des groupements O₄H₄ en environnement SiO₄.

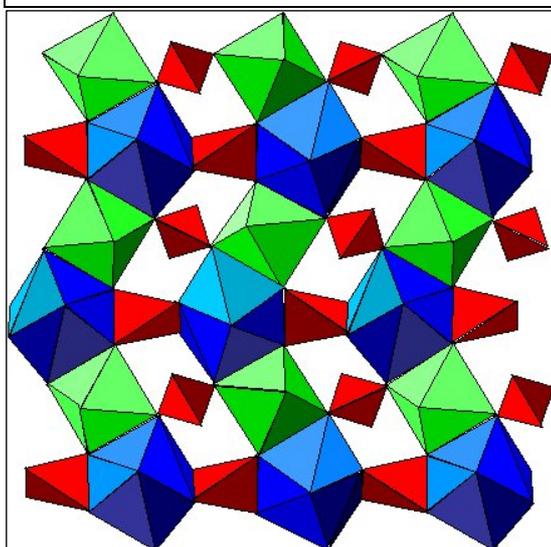
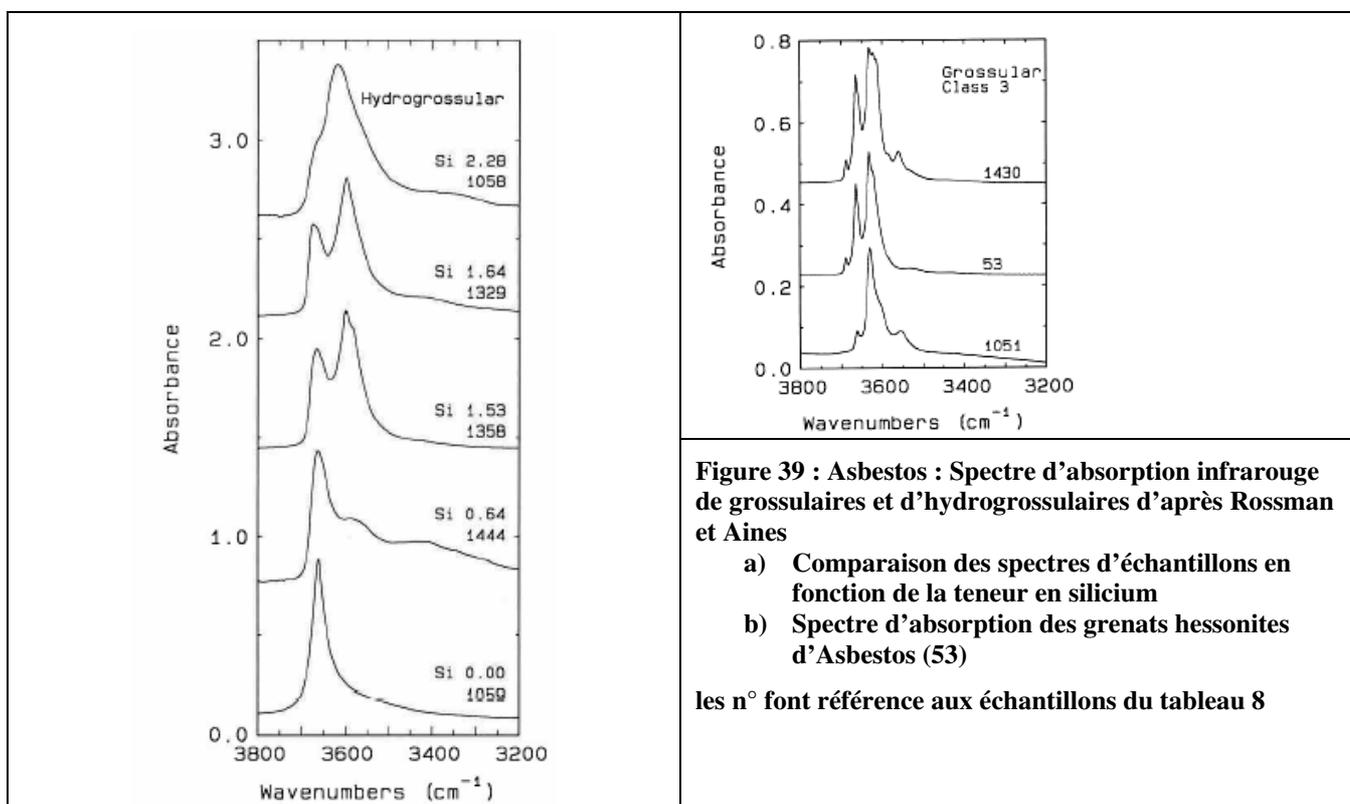
De plus on peut remarquer sur les spectres IR que les bandes d'absorption des O₄H₄ sont décalées vers les abscisses (cm⁻¹) plus élevées lorsque la concentration en O₄H₄ diminue. Il y a donc interactivité entre les groupements O₄H₄ et SiO₄, mais aussi, dans le cas des grenats d'Asbestos, interactions entre O₄H₄ et O₄H₄ qui sont parfois plus proches voisins.

Les grossulaires purs ont une structure cubique. La substitution limitée [O₄H₄]⁴⁻ ⇌ [SiO₄]⁴⁻ provoque la distorsion de la maille qui est la cause en particulier, de la biréfringence des grenats d'Asbestos. En effet, La structure des grenats est constituée de plans (111) formés par les octaèdres centrés sur Fe³⁺ et Al³⁺ et les pseudocubes centrés sur Ca²⁺ reliés les uns aux autres par les tétraèdres SiO₄.

Lorsqu'il y a suffisamment de $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-}$ présents dans le grossulaire pour que des groupements $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-}$ aient comme plus proches voisins d'autres $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-}$, la rigidité de la structure du grossulaire n'est plus assurée, et il va y avoir rapprochement de deux plans (111) voisins. En conséquence, il va y avoir apparition d'une direction [221] le long de laquelle il n'y aura plus de SiO_4 , causant ainsi la biréfringence des grossulaires.

Une substitution $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-} \Leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ plus conséquente conduit à la formation d'une solution solide d'hydrogrenat dans la matrice du grossulaire. Des « grains » d'hydrogrenats sont répartis aléatoirement dans le grossulaire et la structure de ce dernier tend à nouveau à être isomorphe, et la biréfringence s'éteint.

Compte tenu de l'origine des grossulaires hessonite d'Asbestos, il y a absence d'éléments de transition susceptibles de colorer les grossulaires d'Asbestos en orange, et ce d'autant plus que la stabilité électronique est assurée lors de la substitution $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-} \Leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ et n'engendre pas la substitution des cations du grossulaire par d'autres cations de valence différente. La couleur de ces grenats est probablement due au phénomène de transfert de charge. Les transferts de charge absorbent généralement des énergies importantes dans l'ultraviolet ou le bleu, pour réémettre des couleurs chaudes, orange-rouge.



10.1.2. Grenats incolores à verts

a. Biréfringence

La symétrie cristalline de certains aluminosilicates est déterminée par la direction de croissance des marches sur la surface du cristal. Cette symétrie est le résultat de l'ordre de l'organisation des alcalins, et des cations Al^{3+} et Si^{4+} dans le but de satisfaire à la neutralité électrique du cristal (Akizuki (1981)).

Si les marches de croissance sont parallèles ou inclinées par rapport à un plan miroir, ce plan miroir joue alors le rôle de plan de macle, qui est conservé tout au long de la croissance.

La corrélation entre la direction de croissance et la symétrie du cristal suggère que les aluminosilicates zonés se sont formés dans des conditions métastables à basse température.

b. Couleur

La présence abondante de chrome dans les structures ophiolitiques, a permis à certains grossulaires de prendre la couleur verte émeraude de l'ugarovite.

Nous connaissons le pouvoir couvrant exubérant de l'eskoalite qui nécessite 10 l d'eau pour nettoyer seulement une dizaine de gramme de minéraux. Ce pouvoir couvrant de l'oxyde de chrome vert se retrouve dans les grenats d'Asbestos. La composition des grenats verts est $(Ca_{2.98}, Fe_{0.05}, Mn_{0.07})(Al_{1.93}Fe_{0.04}, Cr_{0.02}) Si_{3.01}O_{12}$, et avec seulement 0.2 ions Cr^{3+} par maille, les grenats sont d'un vert soutenu à intense.

11. QUELQUES GEMMES

Almandin

Composition $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
Indice réfraction 1.75 - 1.83
Densité 3.95- 4.30
Dispersion 0.024



Carat Weight: 4,5ct
\$ 362,25 la paire



Carat Weight: 4,6ct
\$ 238,50 la paire

Carat Weight: 2,4ct
\$ 164,25



Carat Weight: 4,8ct
\$ 234,95

Rhodolite

Pyrope Almandin



Carat Weight: 1,13ct
\$ 33,90



Carat Weight: 3,42ct
\$ 273,60

Carat Weight: 1,135ct
\$ 34,50



Carat Weight: 4,16ct
\$ 416,00

Pyrope

Composition $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
Indice réfraction 1.73 - 1.76
Densité 3.65- 3.87
Dispersion 0.022



Carat Weight: 1,00ct
\$ 7,50



Carat Weight: 4,96ct
\$ 44,64 la paire



Carat Weight: 2,97ct
\$ 22,28

Malaya ou Malaïa

Pyrope- Spessartine



Carat Weight: 5,6ct
\$ 378,00



Carat Weight: 5,21ct
\$ 879,00



Carat Weight: 4,6ct
\$ 441,00 la paire



Carat Weight: 3,04ct
\$ 342,00

Spessartite (Mandarin)

Composition $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$
Indice réfraction 1.79 - 1.83
Densité 3.80- 4.25
Dispersion 0.027



Carat Weight: 2,43ct
\$ 1 215,00



Carat Weight: 2,04ct
\$ 1 020,00



Carat Weight: 2,17ct
\$ 1 302,00

Andradite

Composition $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$
Indice réfraction 1.86 - 1.95
Densité 3.70- 4.10
Dispersion 0.057



Démantoïde

Grandite



Carat Weight: 1,09ct
\$ 3 446,10

Carat Weight: 0,6ct
\$ 179,00



Carat Weight: 1,45ct
\$ 4 942,13

Hessonite impérial

Grossulaire pale



Carat Weight: 4,15ct
\$ 261,45



Carat Weight: 1,98ct
\$ 110,88



Carat Weight: 4,16ct
\$ 262,08

Tsavorite

Grossulaire vert



Carat Weight: 2,43ct
\$ 2 332,80



Carat Weight: 2,29ct
\$ 3 686,90



Hessonite

Grossulaire rouge orangé



Carat Weight: 20,46ct
\$ 1 636,80



Carat Weight: 4,24ct
\$ 254,40



Carat Weight: 4,77ct
\$ 286,20

Uvarovite

Composition $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Indice réfraction 1.74 - 1.87
Densité 3.40- 3.80
Dispersion unknown



Carat Weight: 0,44ct
\$ 450,00



Extrêmement rare
en cristaux
suffisamment gros
pour être travaillés

REFERENCES LA COULEUR DES GRENATS

- (1) J.M. ARLABOSSE, Identification des grenats gemmes par une méthode dite « methode limite » issue de la classification de Stocton et manson, GEMINTEREST,30/12/2004.
- (2) Dominique FLIES, La couleur des grenats, DIPLÔME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE, l'Université de Nantes , U.F.R. des Sciences et des Techniques, 6 juin 2008
- (3) Spectres sur WWW.geminterest.com
- (4) C. CHOPIN, K. LANGER and V. KHOMENKO, Fe²⁺-Ti⁴⁺ vs Fe³⁺-Fe²⁺ charge transfer and short range order in single chains of face-sharing octahedral: ellenbergite and dumortierite, Geophysical Research Bstracts, vol11 EGU2009-9087-2,2009
- (5) Cours de l'ESEM Orléans, Attention l'ESEM ce n'est pas Polytech orléans
- (6) Crystal field theory, Wikipedia
- (7) Jean Claude BUNZLI, Le modèle du champ des ligands, 2002
- (8) <https://www.geminterest.com/download/articles/FD10-AndraditeVertFe-MG.pdf>
- (9) Charles A GEIGER and George R ROSSMAN, Crystal Field stabilization energies of almandine pyrope and almandine-spessartine garnets determined by FTIR near infrared measurements,
- (10) Thomas HAINSWANG, Franck NOTARI, The Cause of Iridescence in Rainbow Andradite From Nara, Japan, *Gems and Gemology* 42(4):248-258, Decembre 2006
- (11) Manzoor A. BADAR, Mizuhiko AKIZUKI, Safdar HUSSAIN, Optical anisotropy in iridescent andradite from the sierra madre mountains, SONORA, MEXICO, *The Canadian Mineralogist*, Vol. 48, pp. 1195-1203 (2010).
- (12) Norimasa SHIMOBAYASHI, Akira MIYAKE, Yusuke SETO, Rainbow Garnet from Tenkawa Village in Nara, 2005, Zenhokyo Co., Ltd.
- (13) https://grjapan.ddo.jp/gaaj_report/2005a/2005_12b-02e.html
- (14) <https://www.royaldiadem.com/2013/05/iridescent-andradite/>