

ANNÉE 2012

**DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE**

Présenté

Devant l'Université de Nantes

U.F.R. des Sciences et des Techniques

Par

**M. Pierre-Yves CHATAGNIER**

**LE TRAITEMENT THERMIQUE DE L'ANDRADITE**



Soutenu publiquement le 17 janvier 2012

au Département des Sciences de la Terre

devant la commission d'examen composée de :

**M. E. FRITSCH  
M. B. RONDEAU  
M. F. NOTARI  
M. S. KARAMELAS  
M. C. EWELS  
M. Y. MORIZET  
M. B. LASNIER**

**Professeur  
Maître de Conférences  
Directeur, GemTechLab/GGTL  
Chercheur, Gübelin Gem Lab  
Chargé de recherches  
Maître de Conférences  
Professeur émérite**

**Président  
Vice-Président  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité**

## REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Emmanuel Fritsch et Benjamin Rondeau pour leurs précieux conseils et leur encadrement m'ayant permis de mener à bien ce projet d'étude.

Je tiens à remercier Jacques Le Quéré pour m'avoir fourni les échantillons d'andradites de Madagascar et un grand nombre d'anecdotes atypiques sur la vie d'un chasseur de trésor...  
Merci à Stephan Reif, responsable de la commercialisation des démantoides de la *Green Dragon Mine* en Namibie, pour avoir fourni un grand nombre d'échantillons, permettant notamment de multiples essais nécessaires à l'orientation initiale de cette étude.

Je remercie Jean-Marie Arlabosse pour avoir autorisé l'utilisation des spectres issus de son site web *geminterest.com* ; Maria S. Alferova, du *Fersman Mineralogical Muséum*, Moscou, Russie, pour m'avoir donné des informations concernant les conditions de traitement à appliquer ; Masashi Furuya du *Japan Germany Gemmological Laboratory*, Yamanashi-ken, Japon, pour m'avoir fourni un exemplaire de la publication spéciale démantôïde ; M. Nikolai Kouznetsov célèbre négociant en démantôïde russe pour ses conseils en matière de traitement ; Dr Evgeny Burlakov de *l'Oural geological museum* pour ses explications sur la production et le traitement en Russie.

Merci également à : Denis Gravier, Thierry Pradat, L.D. Bayle, Didier Albert, pour leur aide concernant certains points bibliographiques ; Agata Cristol pour m'avoir enseigné le cursus du Gem-A et pour m'avoir fourni le premier article sur le traitement thermique des démantôïdes en Russie, m'ayant à l'époque donné l'envie de creuser plus en détail ce sujet peu documenté.

Merci à M. Louis Ryo, verrier à l'université de Nantes, "burner" d'andradite à ses heures perdues...pour l'intérêt qu'il a porté à mon projet.

Enfin merci à mes proches et à ma famille pour leur soutien.

## AVANT PROPOS

Ce mémoire fut rédigé dans le cadre de la préparation au Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG) de Nantes. J'ai entrepris cette formation avec l'objectif de comprendre et maîtriser les instruments de gemmologie avancés qui ne sont habituellement utilisés que dans des laboratoires importants. Mais aussi dans le souci de réaliser un travail de recherche pertinent pouvant apporter des informations nouvelles aux gemmologues.

Le sujet de ce mémoire sonnait comme une énigme dans ma tête depuis déjà bien des années, depuis que jeune collectionneur de minéraux et fossiles je découvris la gemmologie grâce à l'ouvrage de Pascal Entremont, *Chasseur de Pierre*, qui a été le facteur déclenchant de cette passion pour les gemmes "naturelles et non traitées", passion qui n'a eu de cesse de grandir depuis. Dans cet ouvrage l'auteur met en avant une pierre peu connue, aux propriétés remarquables, le grenat démantoïde. C'est cette pierre mystérieuse qui a retenu mon attention et qui depuis me fascine.

Lors de mes études aux Laboratoire de Gemmologie de Marseille, j'ai découvert que cette gemme était probablement modifiée par chauffage pour en améliorer la couleur verte et qu'il était impossible de détecter le traitement en laboratoire. Aucune étude n'étant venue répondre à mes questionnements sur ce traitement et sa détection, le DUG à Nantes était donc l'occasion parfaite pour tenter une première approche du sujet.

L'espoir de prouver que la couleur peut être améliorée et le traitement détecté ne fera certainement pas varier les prix entre un démantoïde chauffé ou non, mais c'est une question de principe, je pense que le client devrait toujours savoir s'il achète une gemme modifiée par l'homme ou totalement naturelle.

<b>SOMMAIRE</b>
-----------------

<b>I - Introduction</b>	<b>5</b>
<b>II - État des connaissances</b>	<b>6</b>
A - Histoire et gisements du démantioïde	6
B - Propriétés de l'Andradite	10
1 - Structure et composition des grenats	10
2 - Les causes de couleurs	10
3 - Propriétés gemmologiques	12
4 - Spectrométrie Uv-Vis-PIR	13
5 - Spectrométrie Infrarouge	16
6 - Les inclusions	17
C - Conditions de genèse	19
1 - Par métamorphisme hydrothermal	19
2 - Par métasomatose	20
D - Les traitements	21
<b>III - Matériaux et méthodes</b>	<b>22</b>
A - Description des échantillons	22
1 - Madagascar	22
2 - Namibie	24
B - Méthodes	26
1 - Préparation des échantillons	26
2 - Gemmologie classique	26
3 - Techniques de laboratoire	26
C - Traitement thermique	27
<b>IV - Résultats</b>	<b>28</b>
A - Avant traitement	28
1 - Gemmologie classique	28
2 - Techniques de laboratoire	32
B - Traitement thermique	36
1 - Recherche d'un protocole de traitement	36
<i>a - Objectifs théoriques</i>	36
<i>b - Application expérimentale et résultat</i>	36
2 - Protocole final applicable	39
C - Après traitement	40
1 - Gemmologie classique	40
<i>a - couleurs</i>	40
<i>b - Inclusions</i>	44
<i>c - Autres propriétés</i>	45
2 - Techniques de laboratoire	46
<i>a - spectrométrie Uv-Vis-PIR</i>	46
<i>b - spectrométrie IR</i>	49
<b>V - Discussion</b>	<b>50</b>
A - Avant traitement thermique	50
1 - Gemmologie classique	50
2 - Techniques de laboratoire	50
B - Après traitement thermique	50
1 - Gemmologie classique	50
2 - Techniques de laboratoire	50
C - Origine théorique des couleurs	51
1 - Renforcement de la couleur verte	51
2 - Renforcement ou création de la couleur brune	51
<b>VI - Conclusion</b>	<b>52</b>
<b>VII - Bibliographie</b>	<b>54</b>
<b>VIII - Annexes</b>	<b>58</b>

## I - INTRODUCTION

*In the vast garnets family, demantoid\* is the rarest and most estimated variety. In spite of an average hardness, its great beauty and originality make it a valuable stone for jewellers and collectors. This gemstone, discovered in the Ural mountains, stands as a symbol of tsars' Russia, and knew its hours of glory when the Russians noble liked carrying it and when famous jewellers as Fabergé and Tiffany & Co incorporated them into their masterpieces. Then the "green diamond" fell into oblivion, and only made its come back on the world market since the 1990s. Today Russia is not anymore the only one demantoid producer, new countries mainly Namibia and recently Madagascar start nowadays to extract high quality gem in commercial quantities. There are some other fields but of lower commercial interest, in which stones are rarely or never found in gem quality, like Italy, Mexico, Iran, Pakistan, USA, Canada, Sri Lanka, etc. The treatment of this gemstone which aims that improving the color and approach the so valued "emerald" green, was never described thoroughly. Moreover it hardly ever appeared in the literature. This study, tries to bring information's on the treatment conditions and if possible on its detection. We are going to study untreated andradite garnet samples with color ranging from brown topazolite\* to a beautiful saturated green. Then, we will treat them to modify the color, under experimental conditions which are based on the theoretical chemical interactions knowledge. Finally, if there is a color change, it will be studied to try to characterize the treatment. This study concerns two types of sample sets from important commercial sources, Ambanja, Madagascar deposit and Tubussis village field in Namibia. As the testing was already ongoing in laboratory, a famous Russian trader, knowing well the treatment practised in Ural, informed me that it was impossible to strengthen green color of the African demantoid, based on his own fruitless attempts. Afterward, an article of F. Pezzotta, on the Malagasy demantoid came to confirm these comments. This last information arriving late and the Russian rough being untraceable, it strengthened the interest of this research and it was decided to pursue the study on the African rough, to verify this information and possibly bring to it complements.*

Dans la vaste famille des grenats, le démantôïde\* est la variété la plus rare et la plus prisée. Malgré une dureté moyenne, sa beauté, sa couleur et ses feux en font une pierre de grande valeur pour les joailliers et les collectionneurs.

Cette gemme, découverte dans les montagnes de l'Oural, symbole de la Russie des tzars, connut ses heures de gloire quand les nobles russes aimaient à la porter et lorsque des joailliers célèbres comme Fabergé et Tiffany & Co les incorporaient à leurs chefs-d'œuvre. Puis le "diamant vert" tomba dans l'oubli. Ce n'est que depuis les années 1990 qu'elle opère son retour sur le marché mondial. Aujourd'hui la Russie n'est plus la seule productrice de démantôïdes, de nouveaux pays produisent en qualité et en quantité commerciale cette gemme, principalement la Namibie et récemment Madagascar. D'autres localités existent mais d'intérêt commercial moindre, car les pierres y sont rarement ou jamais trouvées de qualité gemme, comme l'Italie, le Mexique, l'Iran, le Pakistan, les Etats-Unis, le Canada, le Sri Lanka, etc.

Le traitement de cette gemme pour en améliorer la couleur et s'approcher du vert "émeraude" tant recherché, n'a jamais été décrit précisément. Il est d'ailleurs très rarement signalé dans la littérature. Ce mémoire de recherche, vise à apporter des éléments d'informations sur les conditions de traitement et si possible de détection.

Nous allons étudier des échantillons de grenat andradite non traités dans une gamme de couleurs allant du brun topazolite\* à un beau vert démantôïde. Puis, nous les traiterons dans l'espoir d'en modifier la couleur, dans des conditions expérimentales basées sur les interactions chimiques théoriques. Enfin, s'il y a changement de couleur, il sera étudié pour tenter de caractériser le traitement. Cette étude portera sur deux localités de forte importance commerciale, le gisement d'Ambanja, Madagascar et celui du village de Tubussis, Namibie. Les bruts de Russie étant rares et chers il n'a pas été possible de s'en procurer.

Alors que cette étude et ces expériences étaient déjà en cours en laboratoire, un négociant russe renommé, connaissant bien le traitement pratiqué en Oural, m'a informé qu'il était impossible de renforcer la couleur verte des démantôïdes africains, information basée sur ses propres tentatives infructueuses. Par la suite, un article de F. Pezzotta, sur les démantôïdes de Madagascar est venu confirmer ces propos (Pezzotta, 2011). Ces dernières informations arrivant tardivement, les bruts russes étant introuvables, cela renforça l'intérêt de cette recherche et il fut décidé de poursuivre l'étude sur le brut africain, afin de vérifier ces informations et éventuellement y apporter des compléments.

\*Les termes démantôïde et topazolite sont souvent utilisés dans le commerce des gemmes pour désigner les variétés respectivement verte et brune de l'andradite. Dans ce mémoire, le terme démantôïde sera utilisé pour désigner l'andradite de couleur jaune-vert à verte et topazolite pour la variété brun-jaune à brune.

## II – ÉTAT DES CONNAISSANCES

### A - Histoire et gisements du démantôïde

On ne connaissait au début que la variété noir et opaque appelée "mélانيتe". Haüy (1801) nous apprend qu'elle était considérée comme une espèce distincte de la famille des grenats par le minéralogiste Klaproth. Mais de nouvelles analyses et une observation plus détaillée de la morphologie des cristaux semblaient remettre en question cette idée et rapprocher la "mélانيتe" des grenats.

En 1868, l'espèce fut classée comme grenat et nommée andradite par James Dwight Dana en hommage au minéralogiste brésilien, José Bonifácio de Andrada e Silva (Bukanov, 2006).

L'andradite étant une espèce minérale relativement fréquente dans les tons noirs et bruns, il serait fastidieux d'en analyser son historique complet, nous nous contenterons ici d'un rappel succinct concernant sa variété verte rarissime et si recherchée (figure 1).



Figure 2 : "l'œuf mosaïque" de Fabergé en or et platine, datant de 1914. Dimensions : 9,5 x 7 cm. Serti de démantôïde de l'Oural, de diamant, rubis, saphir, topaze, quartz, pierre de lune, email et perle. Confisqué en 1917, il fut retrouvé et vendu en 1933 au roi George V d'Angleterre. Photo : collection royale de Buckingham palace 2011.

*"The egg mosaics" of Fabergé in gold and platinum, dating 1914. Dimensions: 9,5 x 7 cm. Set by demantoid of Ural, diamond, ruby, sapphire, topaze, quartz, moonstone, enamels and pearl. Seized in 1917, it was found and sold in 1933 to king George V of England. Photo: royal collection of Buckingham palace 2011.*



Figure 1 : Démantôïde de 2.35 carat, vert "émeraude" avec inclusions en "horse-tail" provenant de Russie, la source la plus cotée pour cette gemme.

*Demantoid of 2.35 carat, green "emerald" with "horse-tail" inclusions, from Russia, the most estimate source for this gemstone.*

Le premier démantôïde fut découvert en 1853 dans le sable de la rivière Bobrovka, près du village de Nizhny Tagil en Oural central.

Identifié par les bijoutiers locaux comme chrysolite (péridot), la minéralogie étant en vogue au 19<sup>ème</sup> siècle auprès de la noblesse russe, cette nouvelle gemme fut alors recherchée et collectionnée. Il fallut attendre 1864 pour qu'un minéralogiste finlandais, Nils von Nordensheld, décrive la gemme comme étant en réalité une variété verte d'andradite ("mélانيتe" à l'époque) colorée par du chrome. Il proposa le nom de "démantôïde" ce qui signifie "comme le diamant" en rapport avec son indice de réfraction élevé et sa forte dispersion.

En 1879, une nouvelle localité fut découverte au sud de la première, dans les alluvions de deux rivières du district de Polevsk'oy. La qualité de ce nouveau gisement dépassait nettement celle du premier (Phillips & Talantsev, 1996).

Entre 1875 et 1920 la popularité de cette gemme était à son apogée. Les tsars eux même en étaient friands, et de nombreux joailliers de la cour comme Carl Fabergé en faisaient des créations époustouflantes (figure 2). En Europe aussi la pierre rencontrait un vif succès, le roi d'Angleterre Edouard VII qui affectionnait les gemmes vertes en fit importer de la plus belle qualité, les russes préférant des couleurs plus vert-jaune. (Phillips & Talantsev, 1996).

Puis, après la révolution russe de 1917, les symboles de la royauté furent bannis et la gemme tomba dans l'oubli. Durant cette période l'exploitation minière ne se concentra que sur les minéraux d'intérêt industriel et militaire. Il faudra attendre les années 90 et la chute de l'union soviétique pour qu'elle opère son retour sur le marché mondial. La production resta anecdotique jusqu'en 2002 où une grande quantité de démantoides russes de bonne qualité fut mise à jour (*figure 3*) par M. Bill Larson de Pala International et M. Nicolai Kuznetsov de Stone Flower Co (Lauris, 2003 ; Kouznetsov, 2006). De petits placers de moindres importances ont été également découverts en Sibérie et sur des rivières de l'Oural arctique.

Au Val Malenco, dans la région de Sondrio en Italie à partir des années 1940, seront produit des démantoides sur gangue et parfois taillables, très réputé chez les collectionneurs. Le gisement a été décrit pour la première fois en 1880. Les plus gros échantillons facettés de cette localité non jamais dépassé 3 carat (*figure 4*). Aujourd'hui, les mines d'amiante ayant permis de découvrir régulièrement cette gemme, étant toutes fermées, les rares échantillons offerts à la ventes proviennent principalement d'anciennes collections (Adamo et al., 2009).

De petites sources ont émergées parallèlement : en Érythrée dans les années 30 (Furuya, 2006) ; en Corée du sud (Hermann, 1978 ; Bukanov, 2006) ; en République démocratique du Congo (Phillips & Talantsev, 1996 ; Bukanov, 2006) ; au Sri Lanka (Koivula & Kammerling, 1991 ; Phillips & Talantsev, 1996) ; en Californie aux Etats-Unis, dans la région de San Benito (Payne, 1981) ; au Mexique (*figure 5*) dans la région de Sonora (Wilson, 1985 ; Koivula et al. 1994) et en Chine dans la région du Xinjiang où des démantoides de qualité gemmes ont été signalées (Keller & Fuquan, 1986).

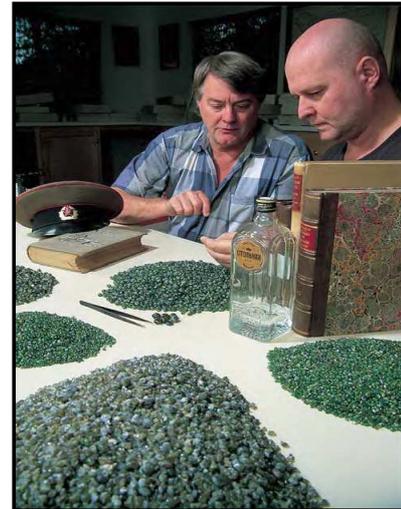


Figure 3 : Bill Larson (droite) et Nicolai Kuznetsov étudiant des démantoides bruts de la mine de Kladovka en Russie, redécouverte en 2002 (Lauris, 2003). Photo © Jeff Scovil.

*Bill Larson (left) and Nicolai Kuznetsov studying some demantoids rough from the Kladovka mine in Russia, recovered in 2002 (Lauris, 2003). Photo © Jeff Scovil.*



Figure 4 : Démantoides de 0.31 à 0.91 ct provenant d'Italie (Adamo et al., 2009). Photographie de Matteo Chinellato.

*Demantoids from Italy, 0.31 to 0.91 ct (Adamo et al., 2009). Photo by Matteo Chinellato.*



Figure 5 : Démantoides bruts et taillés de 0.89 ct provenant de Hermosillo, Sonora au Mexique (Koivula et al. 1994). Propriété de Neal Dwire. Photographie du GIA & Tino Hammid.

*Rough and cut (0.89 ct) demantoid from Hermosillo, Sonora, Mexico (Koivula et al. 1994). Courtesy of Neal Dwire. Photo GIA & Tino Hammid.*

Des démantoides de qualités appréciables originaires de Namibie, sont apparus en 1997. Le gisement se situe dans la zone fortement minéralisée de la région d'Erongo Montains entre la ville d'Omaruru et Usakos, près d'un village nommé Tubussis (Stephenson & Kouznetsov, 2009 ; Johnson & Koivula, 1997a). Cette région continue de produire du démantoides gemme en quantité et de qualité commerciale.

Des cristaux gemmes en faibles quantités et de superbes spécimens minéralogiques ont été mis à jour entre 1995 et 1998 au Canada dans la région de Black Lake, Québec ainsi qu'au Yémen (*figure 6*), (Wilson & Wight, 1999 ; Johnson et al., 1998). En 2002 un lot de 150 kg de démantioïde a été présenté au salon international de Tucson, il provenait du sud de l'Iran dans la région de Kerman (*figure 7*). Depuis, d'autres lots sont apparus sur le marché avec même des spécimens présentant un effet de chatoyance (Lauris et al., 2002 ; Douman & Dirlam, 2004 ; Du Toit et al., 2006). En 2004 à Tucson, des cristaux gemmes du nord du Pakistan firent leur apparition (*figure 8*), ils proviendraient de la Kaghan Vallez dans la région de Hazara (Quinn & Lauris, 2005 ; Quinn & Lauris, 2007). Entre 2007 et 2008, un nouvel indice a été trouvé en Turquie dans la région d'Erzincan (Inns & Lauris, 2009).



Figure 6 : Démantioïdes et andradites jaunes, de 0.27 à 2.36 ct du Yemen (Johnson et al., 1998). Photographie de Maha DeMaggio.

*Demantoids and yellow andradites, 0.27 to 2.36 ct from Yemen (Johnson et al., 1998). Photo by Maha DeMaggio.*



Figure 7 : Démantioïdes de 0.12 à 1.13 ct, de la province de Kerman en Iran (Lauris et al., 2002). Propriété de Syed Iftikhar Hussain & Dudley Blauwet. Photographie de Maha Tannous.

*Demantoids, 0.12 to 1.13 ct, from Kerman province in Iran (Lauris et al., 2002). Courtesy of Syed Iftikhar Hussain and Dudley Blauwet. Photo by Maha Tannous.*



Figure 8 : Démantioïdes sur gangue et taillés (0.30 à 0.60 ct) du Pakistan. Des zones de couleurs sont clairement visibles (Quinn & Lauris, 2005). Collection GIA. Photo. Maha Calderon.

*Demantoids in matrix and faceted (0.30 to 0.60 ct) from Pakistan. Colors zoning are clearly visible (Quinn & Lauris, 2005). GIA Collection. Photo by Maha Calderon.*

Enfin en 2008 fut découvert, à Madagascar, le dernier gisement d'importance commerciale en date. Cette nouvelle mine se situe dans les marécages du petit village d'Antetazambato, près de la ville d'Ambanja au nord de l'île (Mocquet et al., 2009a ; Danet, 2009). Les premiers cristaux ont été trouvés vraisemblablement en 2006 et furent initialement identifiés tantôt comme de la tourmaline, tantôt comme du saphir vert ou encore comme du zircon métamicté, par les mineurs locaux.

Il fallut attendre novembre 2008, pour qu'un négociant-lapidaire français, Jacques Le Quéré, rapporte deux échantillons de pierre qualité, pour analyse à l'Université de Nantes et que la gemme soit correctement identifiée (Mocquet et al., 2009a).

En avril 2009 (*figure 9*), près de 15 000 mineurs travaillaient sur le nouveau gisement. Les cristaux produits sont de morphologies peu courantes

pour l'andradite, l'habitus classique en rhombododécaèdre cohabite fréquemment avec des habitus en trapézoèdre. Des pierres taillées de bonne pureté pouvant atteindre des records de près de 8 carat ont été mise à jour (*figure 10*), il a été fait mention également de gemmes de 10 carat. Des spécimens de cristaux sur gangue spectaculaires (*figure 11*) étaient jusqu'à récemment régulièrement produits (Rondeau et al., 2009b ; Pezzotta, 2010).



Figure 9 : Jacques Le Quéré et Bruno Mohamady triant des démantoides malgaches bruts (Rondeau et al., 2009b).

*Jacques Le Quéré and Bruno Mohamady, sorting rough malagasy demantoid (Rondeau et al., 2009b).*

Pour finir, notons qu'il existe également quelques sources de démantoides d'intérêt minéralogique n'ayant à ma connaissance pas donné de gemmes taillables. Comme le gisement de Dobšiná en Slovaquie qui produit de petits cristaux vert intense sur gangue (<http://www.mindat.org/>). Des cristaux vert-jaune sont également signalés en Suisse au niveau du glacier de Findel, dans la région de Zermatt (Stalder et al., 1998). En Allemagne, la serpentinite de Oberkotzau en Bavière, produit des cristaux bien formés d'andradite vert pomme (<http://www.mindat.org/>). L'espèce est également mentionnée dans les serpentinites de Reaume en Ontario, Canada (Duke & Bonardi, 1982).

L'*annexe 1* synthétise les principales sources de démantoides sur la carte mondiale.



Figure 10 : D'un vert très saturé, ce démantoid de 7,90 ct de Madagascar est le plus important spécimen jamais observé par l'auteur. Coll. & photo. P.Y. Chatagnier.

*With a very saturated green, this demantoid of 7,90 ct from Madagascar is the most important specimen never observed by the author. Coll. & photo. P.Y. Chatagnier.*



Figure 11 : Cristaux centimétriques de démantoides sur gangue avec un habitus en trapézoèdre. Echantillon 4,4 x 3,6 x 2,8 cm. Coll. & photo. J. Fabre. [Fabreminerals.com](http://Fabreminerals.com)

*Centimetric crystals of demantoid on gangue with a trapezohedron habit. Sample 4,4 x 3,6 x 2,8 cm. Coll. & photo. J. Fabre. [Fabreminerals.com](http://Fabreminerals.com)*

## Propriétés de l'Andradite

### 1 - Structure et composition des grenats

L'andradite est un nésosilicate, de la famille des grenats et de système cristallin cubique. La famille des grenats se compose de plusieurs espèces ayant la formule générale commune  $X_3Y_2Z_3O_{12}$  (peut s'écrire également  $X_3Y_2(ZO_4)_3$ ) mais avec des éléments chimiques variables, c'est une série isomorphique.

L'emplacement X entouré de 8 atomes d'oxygène en position dodécaédrique, peut être occupé par des ions divalents comme le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn) et le fer (Fe).

L'emplacement Y entouré de 6 atomes d'oxygène en coordination octaédrique, sera lui occupé par des ions trivalents, tel que le chrome (Cr), le fer (Fe), l'aluminium (Al), vanadium (V) et titane (Ti).

Enfin Z entouré de 4 atomes d'oxygène en disposition tétraédrique, sera occupé par les ions  $Si^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$  (Stockton & Manson, 1985).

En fonction des différents éléments pouvant se substituer aux emplacements X et Y, il a été créé deux séries isomorphiques, les pyralspites (de formule  $X_3Al_2(SiO_4)_3$ ) et les ugrandites (de formule  $Ca_3Y_2(SiO_4)_3$ ). Lorsque chaque site substituable est occupé par un seul type d'ion, on obtient un pôle pur (*tableau 1*). C'est une limite théorique, il n'en existe pas de réellement pur à 100% à l'état naturel (Stockton & Manson, 1985). Chaque cristal est une solution solide entre plusieurs pôles purs, et il porte le nom du pôle pur le plus abondant.

	<b>Pyralspite</b>	<b>Ugrandite</b>
<b>X</b>	Mg, Mn, Fe	Uniquement Ca
<b>Y</b>	Uniquement Al	Fe, Al, Cr
<b>Pôles purs</b>	Pyrope $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ Almandin $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ Spessartine $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	Grossulaire $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ Andradite $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ Uvarovite $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$

Tableau 1 : Composition chimiques des pôles purs des grenats. *Chemical composition of garnet pure poles.*

Le grenat andradite est un nésosilicate de calcium et de fer suivant la formule chimique suivante :  $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$  pouvant être très proche du pôle pur, de 97,02 % à 99,67 % (Stockton & Manson, 1985) avec des impuretés en traces comme des oxydes métalliques (chrome, titane, aluminium, magnésium, manganèse) qui peuvent se substituer aux atomes du calcium et du fer (Stockton & Manson, 1983 ; 1984).

### 2 - Les causes de couleurs

L'andradite a une couleur intrinsèque jaune-vert (Flies, 2008) mais présente aussi une gamme de couleurs variées allant du noir au vert "émeraude" en passant par le brun, avec parfois des effets iridescents.

En fonction de sa couleur, elle est nommée plus simplement par un nom commercial aujourd'hui adopté dans le langage commun. L'andradite noire est la variété *mélanite* (*figure 12*), la jaune-brune (*figure 12*) : *topazolite* (terme peut être employé à cause de sa similitude phonétique avec le nom d'une autre espèce minérale) et la verte-jaune à verte : *démantoïde* (*figure 13*).



Figure 12 : À gauche, une mélanite, San Benito, Californie, États-Unis <http://www.mindat.org/>. Spécimen : 2 x 5 x 1 cm. <http://thewitkamcollection.com> – A droite une topazolite de 6,2 cm. Ambanja, Madagascar. Photo de Joe Budd. <http://www.minrec.org>

*Melanite (in left) from San Benito, California, USA. Specimen : 2 x 5 x 1 cm. <http://thewitkamcollection.com> – Topazolite (in right), 6,2 cm. Ambanja, Madagascar. Photo by Joe Budd. <http://www.minrec.org>*

Le pôle presque pur de l'andradite est intrinsèquement jaune-vert à vert, à cause des ions fer, divalent ou trivalent et qui n'occupe pas nécessairement le site habituel de l'espèce. Le  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique provoque du jaune-vert (Rossman, 2009 ; Rondeau et al., 2009b ; Fritsch & Rossman, 1988 ; Stockton & Manson, 1983). Les démantoides de Madagascar sont pratiquement composés d'andradite pure et peuvent présenter une très belle couleur verte franche, attribuable uniquement au fer ferrique (Rondeau et al., 2009b).

Une petite quantité de chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ) en coordination octaédrique, permet d'obtenir le vert "émeraude" si recherché (Fritsch & Rossman, 1988 ; Rossman, 2009). Certains démantoides chromifères (Russie, Italie, États-Unis) contiennent des concentrations toujours très faibles qui ne sont pas en corrélation avec l'intensité de la couleur verte perçue (Stockton & Manson, 1983).

Cependant, il a été aussi démontré qu'il y a corrélation entre l'intensité du vert et la concentration en  $\text{Cr}^{3+}$ , indépendamment des autres éléments traces comme le Mg, Mn, et V, sur un démantoides d'Iran zoné : plus la concentration en chrome est importante plus le vert est vif (Karampelas et al., 2007).

Selon les auteurs, le terme démantoides ne s'applique que dans le cas d'une andradite verte colorée par le chrome (Furuya, 2006), ou coloré par le chrome et le fer, ou bien simplement verte (Rondeau et al., 2009b). Nous considérerons dans cette étude que le démantoides est une andradite verte colorée par le chrome et/ou le fer.

La présence de  $\text{Ti}^{4+}$  en traces et de  $\text{Fe}^{2+}$  peut entraîner un transfert de charge  $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$  et ajoute une composante brune-jaune qui atténue la couleur verte (topazolite) et qui peut tourner au noir



Figure 13 : Deux démantoides de Russie, l'un de 1,95 ct, jaune-vert (gauche), et un vert "émeraude" de 4,5 ct, (droite). Propriété et photographie Pala International.

*Two Russian demantoid, one 1,95 ct, yellow - green (left), and one "emerald" green 4,5 ct, (right). Property and photography Pala International*

<http://www.palagems.com>

(mélanita) selon la concentration en  $Ti^{4+}$ . (Rondeau et Al., 2009b ; Rossman, 2009 ; Fritsch & Rossman, 1988).

Enfin, il est également envisagé que la coloration brune, dans des andradites pauvres en titane pourrait résulter d'un transfert de charge,  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  (Pezzotta et al., 2011).



Figure 14 : Andradite rouge de 1,86 ct de Madagascar (Pezzotta et al., 2011). Propriété de Vadim Fedder. Photographie de Matteo Chinellato.

*Red andradite of 1,86 ct, from Madagascar (Pezzotta et al., 2011). Property of Vadim Fedder. Matteo Chinellato's photography.*



Figure 15 : Andradites iridescentes, de Sonora au Mexique. Cristal brut 1,1 cm ; cabochon forme libre 21 ct. Photo & propriété de Pala International.

*Iridescentes andradites, from Sonora, Mexico. Crystal 1,1 cm ; 21 ct free form cabochon. Photo & property of Pala International.*

<http://www.palagems.com>

De très rares andradites brun-rouge à rouge foncé (*figure 14*) ont été signalées en provenance des gisements de Namibie (Mayerson, 2001) et de Madagascar (Pezzotta et al., 2011) sans en expliquer la cause.

Certaines rares localités produisent des andradites iridescentes (*figure 15*), comme à Sonora au Mexique (Koivula, 1987 ; Koivula & Kammerling, 1988 ; Boehm, 2006), à Graham county, Arizona, USA (Johnson et al., 1997b), ou enfin à Nara, Japon (Hainschwang & Notari, 2006). Il a été démontré que cet aspect iridescent est le résultat d'interférences sur couches minces et de diffractions (Hainschwang & Notari, 2006 ; Fritsch & Rossman 1988)

### 3 - Propriétés gemmologiques

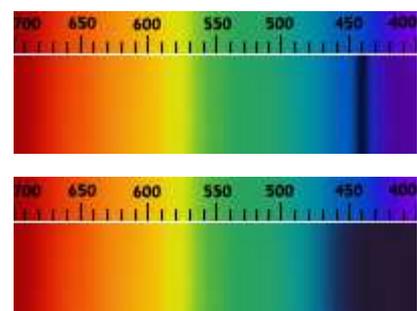
Les propriétés gemmologiques de l'andradite toutes variétés confondues, sont variables concernant la densité et l'indice de réfraction. Ces deux données sont directement liées à la teneur en éléments traces et à la plus ou moins grande proximité avec le pôle pur de l'andradite. Elles sont donc très variables entre une andradite de variété démantôïde et une mélanita. La variété démantôïde nous intéresse plus particulièrement, le *tableau 2* compile les informations émanant de plusieurs sources pour l'andradite en général et le démantôïde plus particulièrement.

**Spectre d'absorption :** selon la présence ou l'absence de chrome ainsi que sa quantité, plusieurs spectres sont observables. Plusieurs types de spectres peuvent se superposer dans certains échantillons, cette liste n'est pas exhaustive.

Echantillons sans chrome ou avec en quantité insuffisante pour intervenir dans la coloration de manière détectable:

- Le premier concerne la plupart des échantillons, il s'agit de la bande d'absorption à 440 nm typique du démantôïde, associé au fer ferrique  $Fe^{3+}$  (*geminterest.com*).

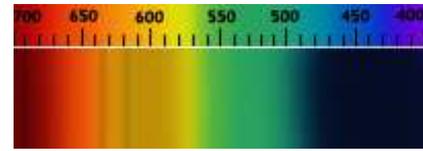
- Le deuxième type ne concerne que les échantillons les plus bruns. On observe une coupure ("cut-off") à 460 nm absorbant



une partie du bleu et le violet. Logiquement cette coupure est associée à un transfert de charge plus important (*geminterest.com*).

Echantillons avec du chrome en quantité suffisante pour induire une coloration :

- Les bandes dans le rouge à 618 et 634 nm sont très souvent rencontrées dans les démantoides chromifères, les deux fines bandes à 685 et 690 sont visibles en général dans les échantillons avec une forte teneur en chrome souvent associée à un légère bande à 600 nm (Stockton & Manson, 1985).



**Changement de couleur :** Il a été observé sur les démantoides de Madagascar, un léger changement de couleur, du vert-bleu en lumière du jour à vert-jaune en lumière à incandescence (Schmetzer & Karampelas, 2009). Cette propriété est certainement due à une compétition entre le transfert de charge titane-fer et celui de l'ion ferrique (Rondeau et al., 2009b). Ce phénomène pourrait également être la résultante de la présence en traces de terres rares, comme le cérium et le néodymium (Pezzota et al., 2011) mais aucune preuve ne peut actuellement confirmer cette théorie.

	Andradite	Variété démantoidé
<b>Caractéristique optique</b>	Isotrope	Isotrope
<b>Biréfringence</b>	Nul	Nul
<b>Pléochroïsme</b>	Nul	Nul
<b>Indice de réfraction</b>	1,820 - 1,935	1,881 - 1,890
<b>Densité</b>	3,71 - 3,90	3,81 - 3,88
<b>Couleur au filtre de Chelsea</b>		Rouge
<b>Dureté</b>	6,5	6,5
<b>Dispersion</b>		0,057
<b>Spectre d'absorption observable au spectroscopie</b>		Bande large entre 440 - 445 nm (fer) Absorption totale du violet jusqu'à 443 nm (fer) Raies dans le rouge à 618 et 634 nm (chrome) Raies à 685 et 684 nm (chrome) Bande large autour de 600 nm (chrome)
<b>Luminescence UVC - UVL</b>	Inerte	Inerte
<b>Attraction magnétique</b>	Distinct à fort	Distinct à fort

Tableau 2 : Propriétés gemmologiques de l'andradite et de la variété démantoidé (Adamo et al., 2010 ; Dedeyne & Quintens, 2007 ; Webster & Jobbins, 1998 ; Stockton & Manson, 1985, 1983 ; Pradat & Gauthier, 2011). *Gemmological properties of andradite and demantoid variety* (Adamo et al., 2010 ; Dedeyne & Quintens, 2007 ; Webster & Jobbins, 1998 ; Stockton & Manson, 1985, 1983 ; Pradat & Gauthier, 2011).

#### 4 - Spectrométrie UV-Vis-PIR

La spectrométrie est aujourd'hui une technique de gemmologie de laboratoire incontournable, pour étudier la cause de la couleur dans les gemmes. Nous exposerons ici des exemples de spectres Ultraviolets Visible Proche Infrarouge (UV-Vis-PIR) et d'andradites selon leurs provenances et colorations.

**Andradite noire (mélanite) :** le titane provoque un transfert de charge  $Fe^{2+} - O - Ti^{4+}$  qui se caractérise par un continuum dans tout le domaine spectral (*figure 16*) entre 400 et 800 nm ce qui donne une couleur brun-jaune (Flies, 2008).

Plus l'épaisseur de la gemme et la teneur en titane est importante plus l'absorption devient totale et logiquement la couleur noir.

**Andradite verte du Pakistan et d'Italie :** D'après Adamo et al. (2010), le spectre se compose d'une absorption totale avant 390 nm et de pics à 370 et 380 nm observable à basse température (24 degrés Kelvin) attribués au  $\text{Fe}^{3+}$ . Un pic à 440 nm composé en réalité de deux bandes à 435 et 438 nm attribuables au  $\text{Fe}^{3+}$  (figure 17, 18, 19).

Deux bandes à 575 et 618-620 nm, sont provoquées par le  $\text{Fe}^{3+}$ , la bande à 618-620 nm étant renforcée par la présence de  $\text{Cr}^{3+}$ . On peut constater que si la teneur en  $\text{Cr}^{3+}$  est faible, l'intensité de la bande à 620 nm est comparable à celle de la bande à 575 nm (figure 19) mais elle sera prédominante si la teneur en chrome est plus importante (figure 17, 18).

Un doublet à 695-700 nm et une légère bande à 640 nm, provoqués par le chrome, sont visibles sur le spécimen du Pakistan et moins marqués sur ceux d'Italie. Enfin, une bande large causée par le  $\text{Fe}^{3+}$  est observable aux environs de 880 nm dans les trois échantillons.

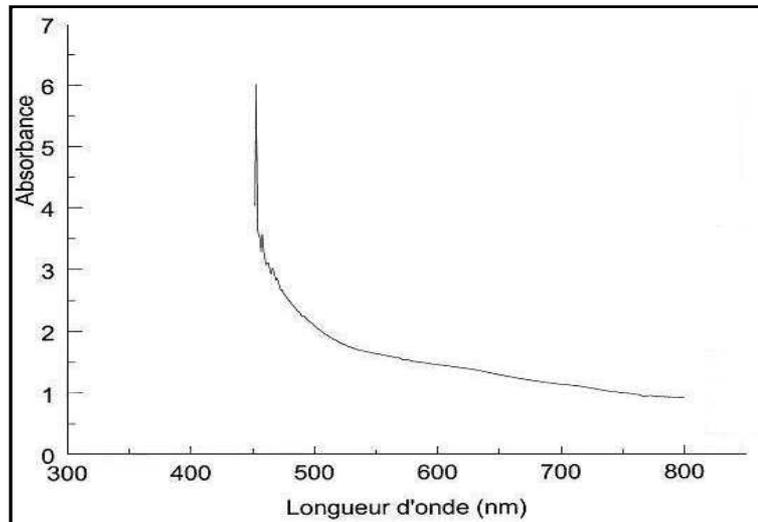


Figure 16 : Le continuum entre 450 et 800 nm, lié au transfert de charge fer-titane provoquant la couleur brun-jaune de l'andradite. Spectre réalisé par transmission sur une lame mince de mélanite (Flies, 2008).

*The continuum between 450 and 800 nm, bound to the charge transfer iron-titanium responsible for the brown-yellow color of andradite. Spectrum realized by transmission on a thin blade of melanite (Flies, 2008).*

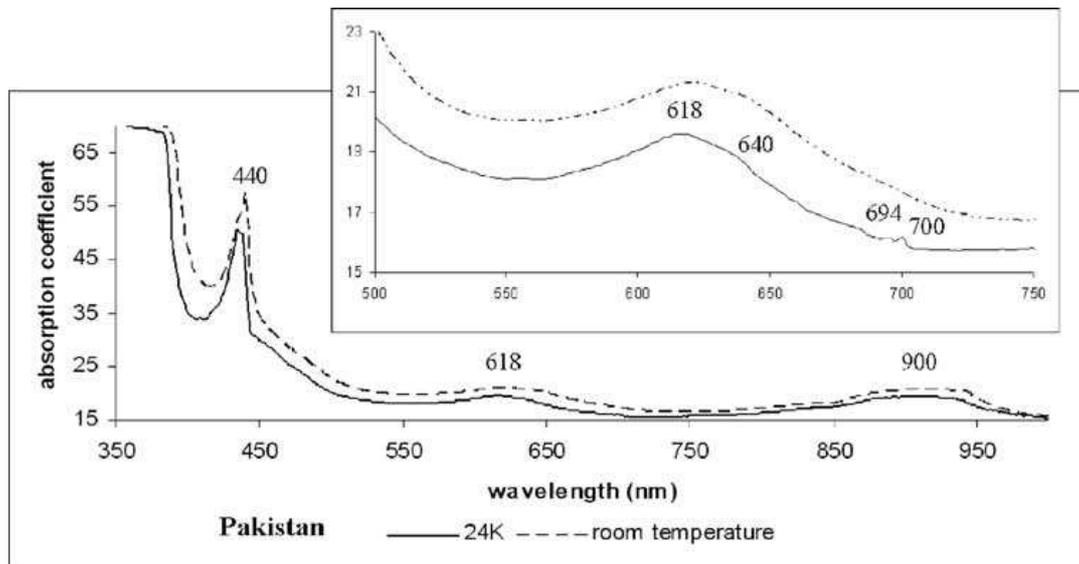


Figure 17 : Spectres d'absorption par transmission d'un démantôïde du Pakistan, avec une teneur en chrome conséquente de 0,96%, réalisé à température ambiante et à basse température (Adamo et al., 2010).  
*Absorption spectra by transmission in a demantoid from Pakistan, with a consequent content of chromium about 0,96 %, realized at room temperature and at low temperature (Adamo et al., 2010).*

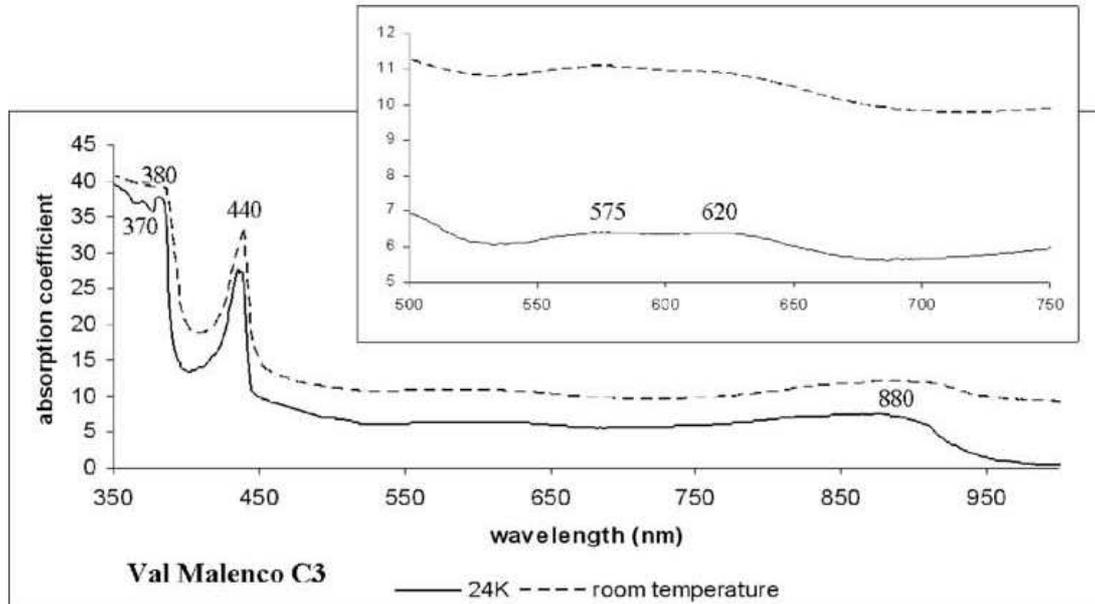


Figure 18 : Spectres d'absorption par transmission d'un démantôïde vert d'Italie, avec une teneur en chrome non négligeable de 0,47%, réalisé à température ambiante et à basse température (Adamo et al., 2010).  
*Absorption spectra by transmission of a green demantoid from Italy, with a not insignificant content of chromium about 0,47 %, realized at room temperature and at low temperature (Adamo et al., 2010).*

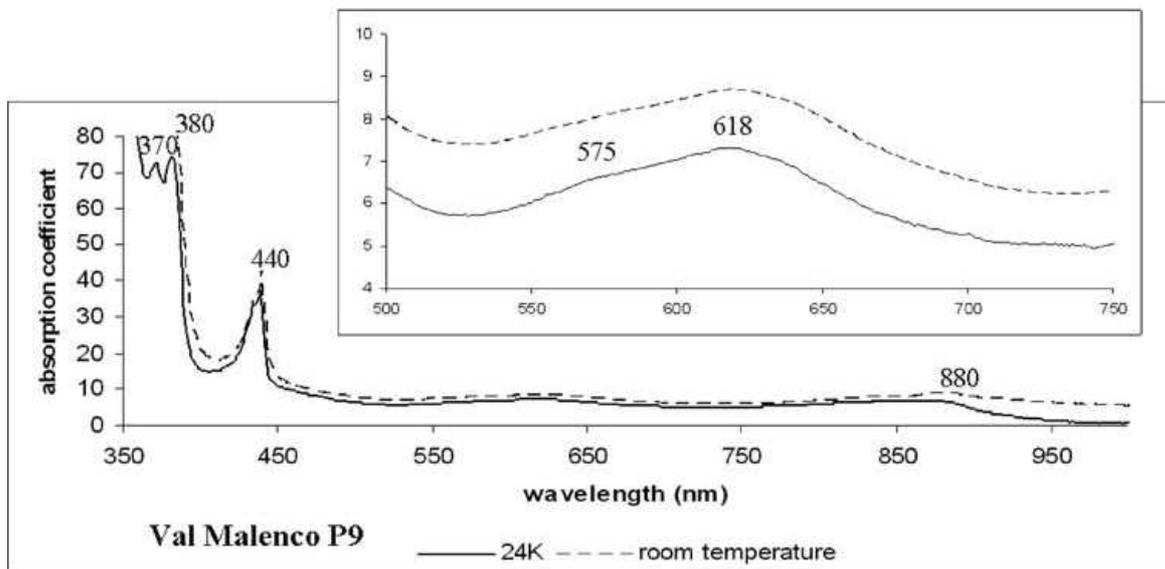


Figure 19 : Spectres d'absorption par transmission d'un démantôïde jaune-vert d'Italie, avec une teneur en chrome faible inférieure à 0,01%, réalisé à température ambiante et à basse température (Adamo et al., 2010).  
*Absorption spectra by transmission of a yellow-green demantoid from Italy, with a low content of chromium, lower than 0,01 %, realized at room temperature and at low temperature (Adamo et al., 2010).*

**Andradite verte et brune Madagascar** : Selon Pezzotta et al. (2011), le spectre typique d'une andradite brune de Madagascar (*figure 20*), comprend une absorption totale ("cut-off") dans les UV avant 390 nm, puis un pic marqué à 440 nm, un continuum d'absorption entre l'UV et la fin du visible (700 nm) associé au transfert de charge  $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Ti}^{4+}$ , et une bande autour de 860 nm. Les andradites vertes de Madagascar, présentent également le pic à 440 nm et la bande autour de 860 nm, mais pas de continuum. On observe une bande aux alentours de 600 nm, composé de deux signaux à 575 et 610 nm. Dans les deux cas ces figures spectrales sont associées à l'absorption du  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique.

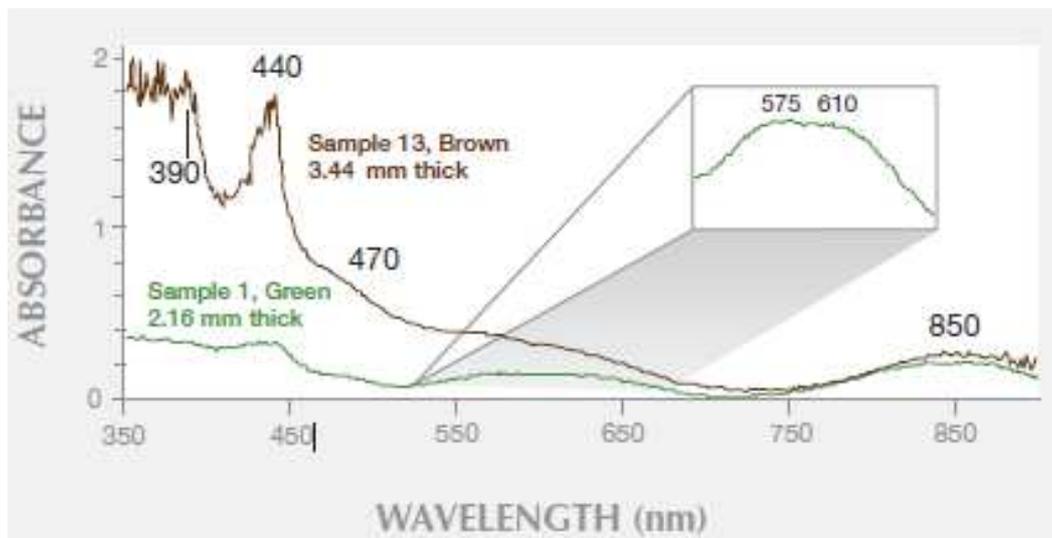


Figure 20 : Spectres d'absorption par transmission d'une andradite brune et verte de Madagascar, la teneur en chrome est quasiment nulle, le spectre est attribuable uniquement aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  et au transfert de charge fer-titane (Pezzotta et al. 2011).

*Absorption spectra by transmission of a brown and green andradite of Madagascar, the content in chromium is almost null, the spectrum is due only to the  $\text{Fe}^{3+}$  ions and to the iron-titanium charge transfer (Pezzotta et al. 2011).*

## 5 - Spectrométrie Infrarouge (*figure 21*)

Le spectre des andradites vertes et brunes de Madagascar se compose d'une absorption totale entre 2250 et 400  $\text{cm}^{-1}$  (Pezzotta et al., 2011).

Le spectre dans l'infrarouge moyen de l'andradite verte présente une bande d'absorption entre 3800 et 3300  $\text{cm}^{-1}$  composée de plusieurs pics, attribués à l'hydroxyde incorporé sous forme de groupements  $\text{OH}^-$  (Pezzotta et al., 2011 ; Adamo et al., 2010).

Les deux échantillons provenant de formation de type skarn (Namibie et Madagascar) présentent un spectre complexe composé de pics, à 3560, 3580, 3610 et 3630  $\text{cm}^{-1}$ , qui est probablement dû aux zonations de couleurs fréquents dans les andradites de ces deux localités. Les andradites brunes de Madagascar présentent également cette série de pics (Pezzotta et al., 2011 ; Adamo et al., 2010).

Les échantillons provenant de serpentinite (Pakistan, Iran, Russie, Italie) présentent un pic prédominant à  $3560\text{ cm}^{-1}$  avec dans certains cas un pic additionnel à  $3604\text{ cm}^{-1}$ . (Pezzotta et al., 2011 ; Adamo et al., 2010).

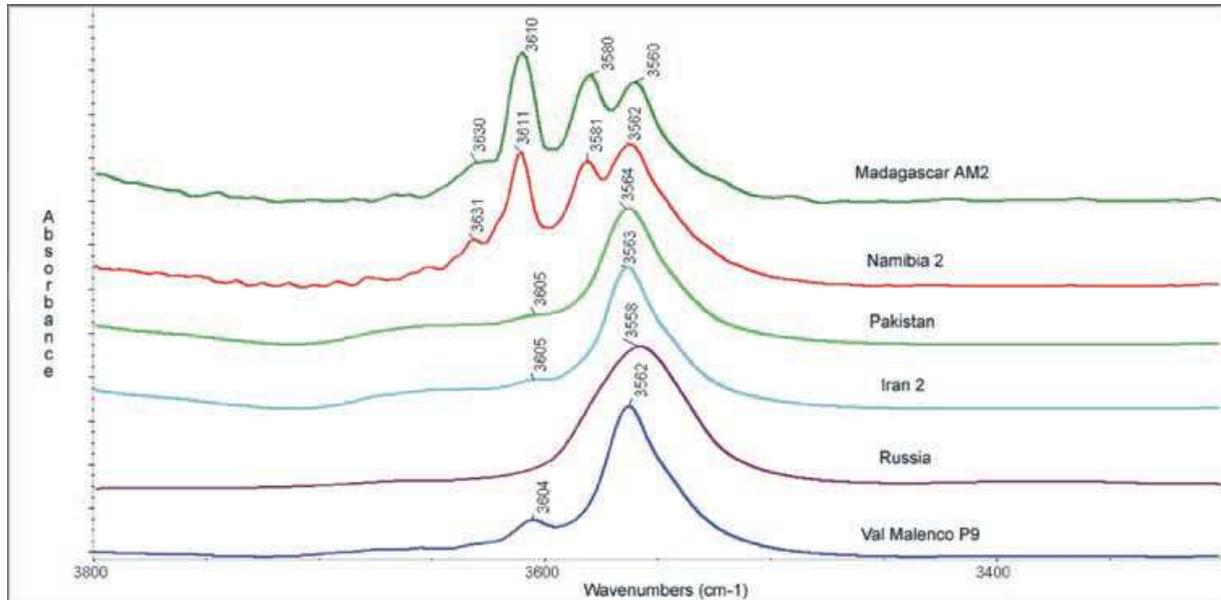


Figure 13 : Spectres en absorbance dans l'infrarouge moyen ( $3800\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ ) d'andradites vertes de différentes provenances (Adamo et al., 2010).

*Absorption spectra in mid-infrared ( $3800\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ ) of green andradite from various origins (Adamo et al., 2010).*

## 6 - Les inclusions

L'inclusion la plus représentative du démantôïde est la fameuse "horse-tail" ou queue de cheval (figure 22). C'est une "marque de fabrique" à tort des démantôïdes russes, car elle est aussi présente dans les andradites d'autres localités.



Figure 23 : Rarissime démantôïde du Val Malenco en Italie de 0.60 ct, avec une inclusion en "horse-tail" parfaite. Coll. & Photo. P.Y. Chatagnier.

*Extremely rare 0.60 ct demantoid from Val Malenco in Italy, with a perfect "horse-tail". Coll. & Photo. P.Y. Chatagnier.*

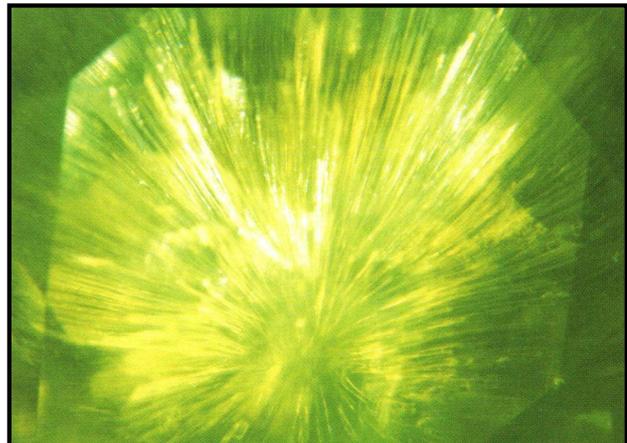


Figure 22 : Inclusion en "Horse-tail" dans un démantôïde de l'Oural (Furuya, 2006).

*"Horse-Tail" inclusion in a demantoid from Ural (Furuya, 2006).*

L'inclusion est aujourd'hui très appréciée des collectionneurs et fait augmenter la valeur de la gemme. Elle se compose de fines fibres incurvées historiquement identifiée comme byssolite (Gübelin, 1986), qui s'avère après de nouvelles vérifications par le Dr. A Peretti, être de la serpentine-chrysotile (Phillips & Talantsev, 1996). Ce type d'inclusion est présente dans les autres démantôïdes formées dans des serpentinites comme en Italie (figure 23) ou au Pakistan (Adamo et al., 2009 ; Quinn & Laurs, 2005).

Il est parfois possible d'observer au point de convergence des fibres, un cristal octaédrique de chromite ou magnésiochromite (Furuya, 2006 ; Phillips & Talantsev, 1996). Si les inclusions fibreuses de chrysotile sont orientées parallèlement les unes aux autres, il est possible d'obtenir une chatoyance nommée effet "œil de chat" (*figure 24*), comme ceux de la mine de San Benito au Etats-Unis (Payne, 1981 ; Johnson et al., 1999) ou ceux d'Iran (Karampelas et al., 2007). D'autres inclusions aciculaires ont été identifiées comme diopside dans les grenats démantoides de Russie (Krzemnicki, 1999). Du diopside en agrégats et de la wollastonite sont également présent dans les échantillons de Madagascar (Pezzotta et al., 2011).



Figure 24 : À gauche, deux cabochons d'andradite "œil de chat" de 0,65 et 6,09 ct, de la mine de San Benito County, Californie (Johnson et al., 1999). Propriété de Steve Perry, photographie de Maha DeMaggio. A droite, deux cabochons de démantoides de 6,56 et 4,47 ct, présentant un "œil de chat" vert (Quinn, 2004).

*Left, two andradite cabochons "cat eye" 0,65 and 6,09 ct, from San Benito County, California (Johnson et al., 1999). Steve Perry's property, photography of Maha DeMaggio.*  
*Right, two demantoid cabochons for 6,56 and 4,47 ct, showing a green "cat eye" (Quinn, 2004).*

Des inclusions de calcite ont été détectées pour la première fois dans le démantoides d'Iran (Karampelas et al., 2007), puis dans ceux de Namibie associées avec des amphiboles aciculaires (Fritz, 2007).

Des zones de couleurs brune et verte dans un même cristal, ont été décrites dans les spécimens d'Iran (Karampelas et al., 2007) et de Madagascar. Certains cristaux (*figure 25*) présentent un cœur vert et une couche extérieure brune (Pezzotta, 2010).

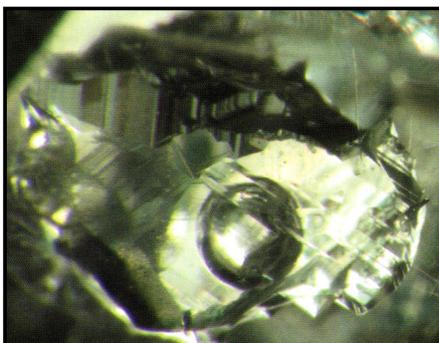


Figure 26 : Inclusion fluide biphasée liquide/gaz. Largeur de l'image 1 mm. Photo : Blanca Mocquet. (Mocquet et al., 2009b).

*Fluid two-phase inclusion liquid / gas. Field of view 1 mm. Photo: Blanca Mocquet. (Mocquet et al., 2009b).*

Des zones de croissance anguleuses, parallèles à des plans cristallographiques témoignant de la croissance du cristal sont parfois observables dans les échantillons de Namibie (Fritz & Laurs, 2007) et d'Iran (Furuya, 2006). Elles sont également présentes dans ceux de Madagascar, parallèles aux faces du dodécaèdre et du trapézoèdre (Schmetzer & Karampelas, 2009).

Des givres de guérison en forme d'empreintes digitales, composés d'inclusions à deux phases (liquide-gaz) sont



Figure 25 : Cristal de démantoides entouré de topazolite (1,8 cm de diamètre). Collection : Riccardo Caprilli ; Photo : Roberto Appiani. (Pezzotta, 2010).

*Demantoid crystal surrounded with topazolite (diameter 1,8 cm). Collection: Riccardo Caprilli; photo : Roberto Appiani. (Pezzotta, 2010).*

présentes dans les démantoides de Namibie (Gübelin, 2005, Fritz et al., 2007) et dans ceux de Madagascar associées parfois avec des oxydes de fer (Mocquet et al., 2009b). Il est aussi noté la présence d'inclusions aciculaires croissantes (*figure 26*) à partir d'amas irréguliers pouvant contenir des libelles (Mocquet et al., 2009b).

Enfin, une double réfraction anormale et des motifs en "tatami" sont observables entre polariseurs croisés dans les andradites de Madagascar (Rondeau et al., 2009a ; Pezzota et al., 2011).

## C - Conditions de genèse

Les conditions de formation de l'andradite sont toujours métamorphiques, c'est-à-dire qu'elles résultent de l'altération et donc du réarrangement chimique de certaines roches à l'état solide, sous l'action de la tectonique des plaques (chaleur, pression, déformation, circulation de fluides).

Dans le cas de la formation du démantoidé, il existe deux grands types de genèses, dû soit à un métamorphisme hydrothermal en profondeur, soit à un métamorphisme de contact plus proche de la surface.

### 1 - Par métamorphisme hydrothermal

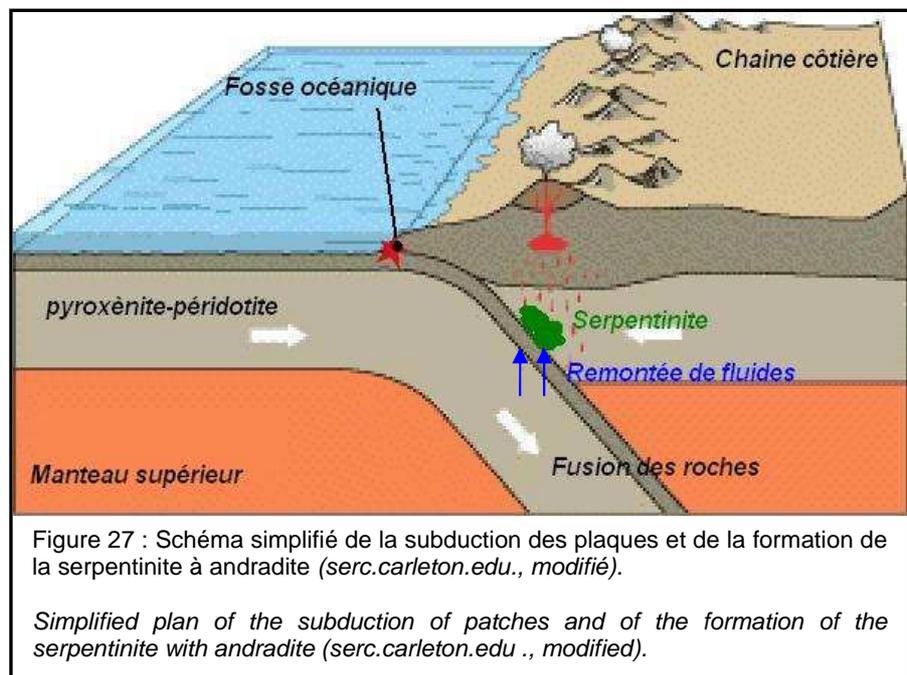
Les démantoides de Russie, d'Italie, d'Iran (Phillips & Talantsev, 1996 ; Adamo et al, 2009 ; Furuya, 2006) et probablement du Pakistan, se sont formés lors de l'altération de roche ultrabasique, typiquement de pyroxénite-péridotite. L'altération de cette roche par un métamorphisme hydrothermal va la transformer en serpentinite foliée dans laquelle cristallise le démantoidé (Adamo et al, 2009).

Ce type de métamorphisme se produit lors du processus de la tectonique des plaques (*figure 27*), dans une zone de subduction où une plaque s'enfonce sous une autres créant une chaîne de montagne comme les Alpes ou l'Oural, provoquant l'échauffement de la roche, donnant ainsi naissance aux remontées hydrothermales, responsables de l'altération des péridotites (Adamo et al, 2009). Ces roches altérées sont ensuite exhumées lors de phénomène de collision.

La gemme peut se former grâce aux composants de la péridotite. L'un des principaux, l'olivine, fournit le fer. Le calcium est fourni par des plagioclases et le chrome est fourni par des chromites (Phillips & Talantsev, 1996) ou des diopsides chromifères. La silice est apportée par l'altération des silicates. Tous ces éléments sont mobilisés par les eaux traversant la roche.

Le chrome présent dans les démantoides de ce type de gisement à serpentinites, renforce

fortement la couleur verte de la gemme, pour obtenir parfois des verts très soutenus et lumineux, c'est toujours actuellement la couleur la plus prisée (Phillips & Talantsev, 1996). Autre conséquence typique de ces gisements, la présence en inclusions de chrysotile en "horse-tail", qui est parfois considéré comme un gage de qualité puisqu'il fait référence principalement aux démantoides russes, considérés comme les plus beaux du monde. Mais il est possible d'en rencontrer dans toutes les andradites formées dans des serpentinites (Phillips & Talantsev, 1996 ; Adamo et al, 2009).



A noter que les démantoïdes russes ne sont exploités qu'en gisements secondaires sous forme de placers, en revanche, ceux d'Italie ont été trouvés dans un gisement primaire qui fut une mine d'amiante (Phillips & Talantsev, 1996 ; Adamo et al., 2009).

## 2 - Par Métasomatose

La métasomatose est une forme de métamorphisme de contact, qui résulte de l'intrusion d'une roche magmatique dans une roche sédimentaire, provoquant un changement de chimie globale des roches avec échange mutuel d'éléments chimiques. La roche qui résulte de la métasomatose d'une roche carbonatée est appelée skarn et c'est ce type de genèse qui est à l'origine du gisement de Madagascar (Pezzotta, 2010) et de Namibie (Fritz et al., 2007).

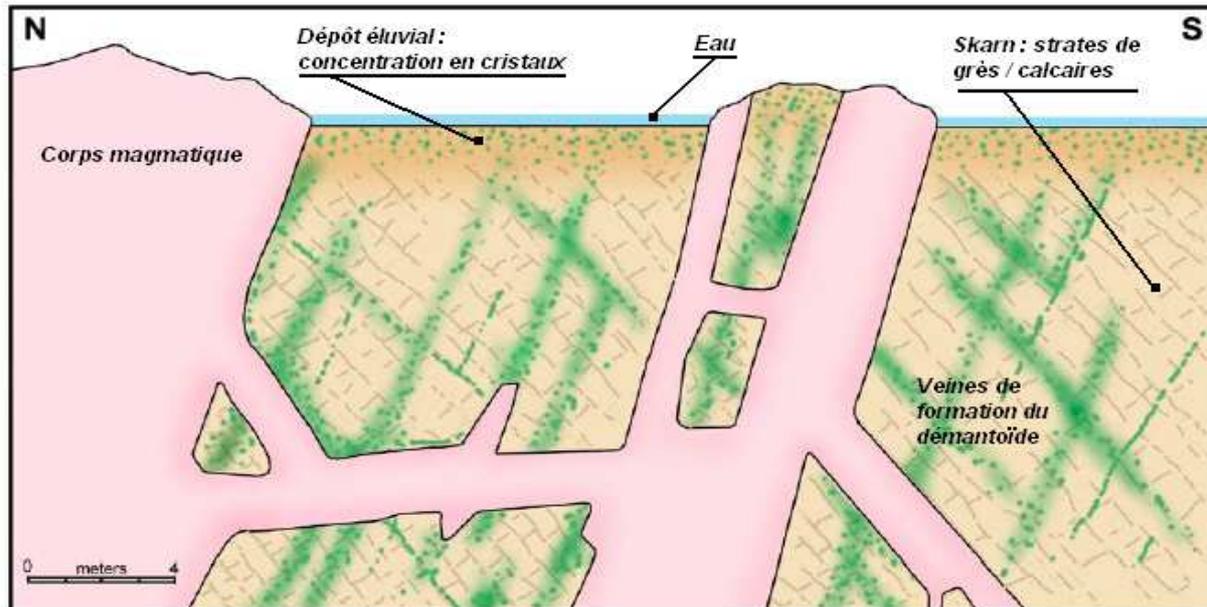


Figure 28 : Schéma de la formation du gisement malgache (Pezzotta, 2010).  
Formation plan of the Malagasy deposit (Pezzotta, 2010).



Figure 29 : Cristaux de démantoïdes, autour d'une cavité laissée probablement par un fossile. Specimen : Daniel Trinchillo (Fine Minerals International) ; Photo : Roberto Appiani (Pezzotta, 2010).

*Demantoid crystals, around a cavity probably left by a fossil. Specimen: Daniel Trinchillo (Fine Minerals International) ; photo : Roberto Appiani (Pezzotta, 2010).*

A Madagascar, la roche magmatique intrusive est de type trachyte, les roches sédimentaires sont une alternance stratigraphique de grès et de calcaire. Le contact entre la roche magmatique et la roche sédimentaire a provoqué une élévation de la température, une déformation et une circulation de fluide permettant un échange minéral. Le calcaire fournit du calcium, le grès de la silice et la roche magmatique du fer. Le grenat a cristallisé dans les fissures et les cavités de la roche magmatique et sédimentaire, par exemple entre les strates comme représenté sur la figure 28 ou dans des empreintes de fossiles (figure 29). La pauvreté en titane de la roche sédimentaire permet la formation d'andradite verte à brune jaune. (Pezzotta, 2010 ; Pezzotta et al., 2011).

Associé au grenat, on observe la présence de calcite et de quartz. La calcite se serait formée en premier, puis le grenat et le

quartz (Rondeau et al., 2009b).

Il est possible de trouver à la fois des cristaux bruns et verts sur la même gangue, ce qui indique qu'il ont été formés en même temps (Rondeau et al., 2009b). De par sa géologie, les démantoïdes de ce gisement sont presque dépourvus de chrome, ce qui leur donne une couleur nettement moins intense que ceux de Russie, de plus, ils ne présentent pas d'inclusions en "horse-tail" typiques de ceux formés dans les serpentinites (Rondeau et al., 2009b).

## D - Les traitements

Le traitement de l'andradite est un sujet seulement évoqué, voire complètement absent dans les publications gemmologiques. Par exemple l'ouvrage de Kurt Nassau sur le traitement des gemmes *Gemstone Enhancement*, de 1984, n'en fait pas état. Les andradites russes sont les seules actuellement indiquées comme traitées avec une amélioration de la couleur verte, aucune tentative de traitement sur le matériel d'une autre localité n'a été reportée comme offrant un résultat positif (Lauris, 2003 ; Pezzotta et al., 2011). Ce traitement serait appliqué sur des matériaux brun à brun vert, pauvres en couleur ou translucides, afin d'en améliorer la pureté et de supprimer la composante brune rendant le couleur verte beaucoup plus pure et intense (Alferova, 2005 ; Lauris, 2003).

Le traitement serait fait en premier lieu à haute température en atmosphère réductrice, pour changer la valence des ions fer mais aurait provoqué la désagrégation des inclusions en "queue de cheval" facteur de valeur pour les collectionneurs et "d'origine" des démantoïdes russes. Puis, il aurait été adapté pour conserver les inclusions en chauffant à plus basse température (Alferova, 2005).

Les températures seraient comprises entre 640 et 720°C en atmosphère réductrice et produiraient une couleur améliorée stable. Ce traitement n'est pas identifiable par un laboratoire (Stephenson & Kouznetsov, 2009), sauf dans le cas où des inclusions altérées par la chaleur sont observables. Certains laboratoires choisissent donc d'indiquer les signes d'un traitement, alors que d'autres ne l'évoquent pas (McClure et al., 2010).

Un autre ouvrage consacré aux gemmes russes, *Russian Gemstones Encyclopedia* de V.V Bukanov (2006), fait état d'une amélioration de la couleur verte et de la transparence des pierres brunes et gris-vertes à 850°C à une pression de 15 Kbar dans du graphite pour changer les ions  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ .

D'après Gübelin (2005), le résultat n'est pas assuré et le traitement risqué pour la pureté du brut, voir de son intégrité. Il est fréquent que le vert devienne jaune-orange à brun, lors d'une chauffe à 600°C, mais il n'est pas précisé la présence ou l'absence d'oxygène. Les "queue de cheval" changent de couleur et deviennent brunes avec formation de craquelures autour de l'inclusion.

M. Kouznetsov a accepté de me donner quelques informations rejoignant les précédentes données publiées sur le traitement pratiqué en Russie. En atmosphère réduite dans du graphite, il faut chauffer les gemmes très progressivement sans dépasser les 670°C. Le procédé est très délicat, et il n'y a aucune garantie sur l'amélioration des pierres. Les démantoïdes de certaines localités russes, ne donnent pas de résultats positifs. Enfin, d'après ses propres expérimentations, les démantoïdes de Madagascar et de Namibie ne sont pas traitables pour en améliorer le vert.

Enfin, dernièrement Pezzotta et al. (2011), publie qu'après plusieurs essais en atmosphère oxydantes et réductrices à des températures supérieures à 800°C, il n'a pas observé la moindre amélioration de la couleur verte, sur les andradites de Madagascar.

Le sujet est d'actualité car des laboratoires spécialisés dans le traitement des gemmes comme le GemLab Inc. dirigé par Ted Themelis, recherchent activement un moyen fiable pour relever la couleur de plusieurs variétés de grenats dont le vert dans l'andradite.

### III – MATÉRIAUX ET MÉTHODES

#### A - Description des échantillons

##### 1 - Madagascar

Les échantillons disponibles pour ce mémoire sont originaires du gisement récemment découvert à Madagascar en 2008 par Jacques Le Quéré et Bruno Mohamady. Cette nouvelle source se situe dans la province d'Ambanja, près du village d'Antetezambato.

Un lot de 13 cristaux bruts, présentant des faces cristallines développées, a été offert par Jacques Le Quéré au Centre de Recherche Gemmologique (CRG) de Nantes, dans le but de réaliser cette étude.

Le lot offre un gradient de couleur allant de la topazolite brune à des démantoides vert jaune. Ces couleurs ne sont pas les plus recherchées pour cette gemme qui s'apprécie surtout dans un beau vert franc. Ces spécimens seront donc parfaits pour tenter d'en changer la couleur vers un vert plus soutenu (*figure 30*).

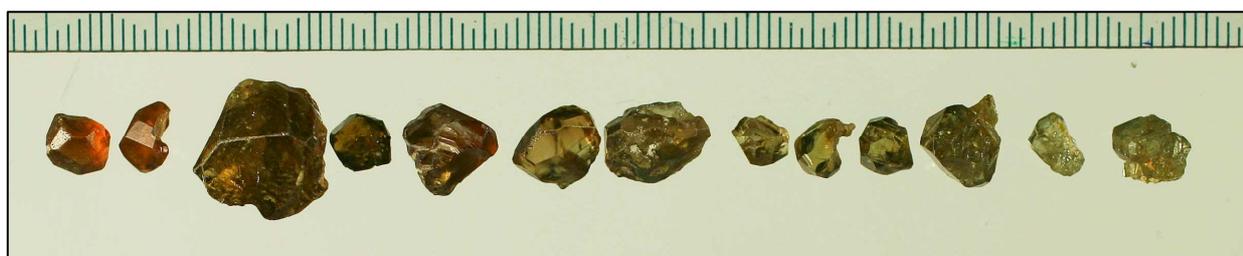


Figure 30 : Lot de 13 cristaux, offrant des couleurs allant du brun au vert jaune (photographie en lumière incandescente). Parcel of 13 crystals, offering colors going from brown to yellow green (photography in incandescent light).

Les échantillons bruts avant toute intervention sont décrits dans le *tableau 3*, puis présentés en photographie détaillé un à un, sous lumière incandescente (*figure 31*).

Echantillons	Dimensions (les plus grandes perpendiculaires)			Masse (ct)	Couleur Lumière incandescence
	longueur (mm)	largeur (mm)	épaisseur (mm)		
TTA1	6,7	6,1	4,5	1,27	Brun jaune
TTA2	6,8	5,6	3,9	0,99	Brun orange
TTA3	13,1	12,8	8	8,38	Brun vert
TTA4	5,7	5,3	3,9	1,37	Brun vert
TTA5	8,8	7,9	6,5	3,80	Brun vert
TTA6	8,4	6,7	5	2,33	Vert jaune
TTA7	9,7	7,3	6,7	3,91	Vert jaune
TTA8	5,4	4,5	4	0,62	Vert jaune
TTA9	5,8	5	3,6	0,90	Vert jaune
TTA10	5,8	5	4,5	1,04	Vert jaune
TTA11	8,5	8	6,8	3,26	Vert jaune
TTA12	6	3,8	2,9	0,54	Vert jaune
TTA13	6,4	6,2	6	1,72	Vert jaune

Tableau 3 : Descriptif général des échantillons malgaches de cette étude. *General description of the Malagasy samples of this study.*

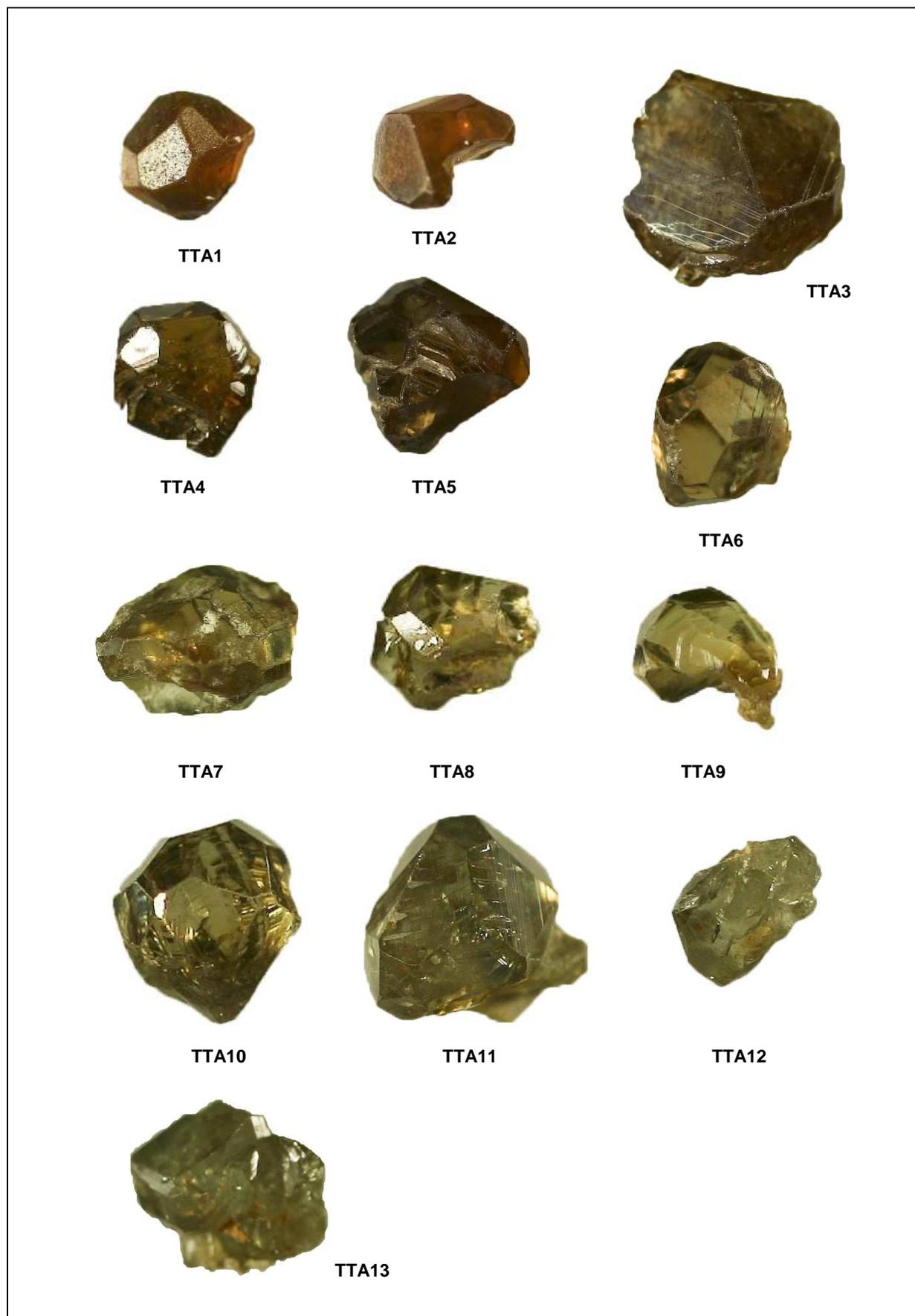


Figure 31 : Les 13 cristaux d'andradite de Madagascar, vue détaillée en lumière incandescente. 13 andradite crystals from Madagascar, seen detailed in incandescent light.

## 2 - Namibie

Les échantillons utilisés pour cette étude proviennent de la *Green Dragon Mine* située près du village de Tubussis, entre les villes d'Usakos et d'Okombahe, dans la province minière d'Erongo en Namibie. Ils m'ont été généreusement mis à disposition par les exploitants de la mine, souhaitant connaître une éventuelle méthode pour améliorer la couleur de leurs gemmes.

L'ensemble des échantillons namibiens pour cette étude (*figure 32*) comprenaient :

- 26 andradite brun-vert, roulées au tonneau, pour un poids de 15 grammes ;
- 32 démantoides verts, roulés au tonneau, pour un poids de 21 grammes ;
- 28 démantoides verts, bruts légèrement roulés, pour un poids de 14 grammes ;
- 11 démantoides vert-jaune, calibrés et taillés en ronds brillants pour 0,95 ct ;
- 7 démantoides verts, calibrés et taillés en ronds brillants, pour 0,55 ct.



Figure 32 : Lots d'andradites namibiennes pour l'étude. *Namibian andradites parcel for the study.*

L'ensemble des échantillons ne pouvant être utilisé et documenté en détail dans le cadre de cette étude (temps de recherche relativement court, limite de pagination, etc.), quelques échantillons seulement furent sélectionnés pour étude détaillée et traitement définitif. Cette sélection offre un gradient de couleur allant du brun orange à un vert "menthe" (*figure 33*). Ils sont sous forme de bruts roulés et polis au tonneau.

Les autres échantillons se sont avérés très utiles, voir indispensables, pour réaliser les premiers essais rapides de traitement et ainsi orienter l'étude, avant de l'appliquer à la sélection d'échantillons qui sera plus soigneusement documentée.

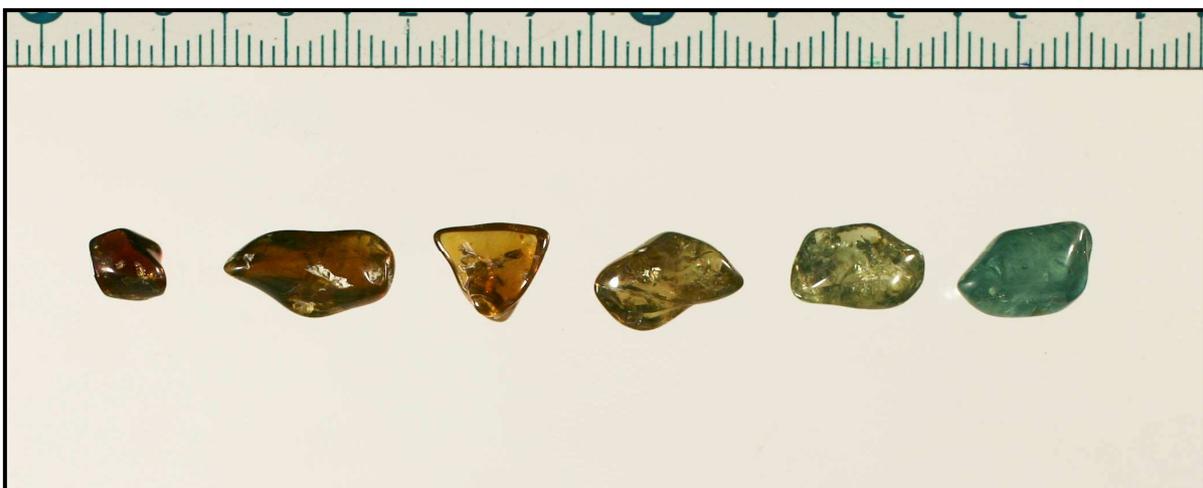


Figure 33 : Lot de 6 bruts namibiens sélectionnés pour l'étude (photographie en lumière incandescente). *The 6 Namibian rough parcel selected for the study (photography in incandescent light).*

Les échantillons bruts avant toute intervention sont décrits dans le *tableau 4*, puis présentés en photographie détaillée un à un sous lumière incandescente (*figure 34*).

Echantillons	Dimensions			Masse (ct)	Couleur Lumière incandescente
	longueur (mm)	largeur (mm)	épaisseur (mm)		
TTA14	7,8	5,5	4,6	2,03	Brun orange
TTA15	13,5	6,5	6	5,70	Brun jaune
TTA16	9,1	8,7	4,7	2,88	Brun jaune
TTA17	12,2	7,8	4,5	4,35	Vert brun
TTA18	11,2	7,8	4,4	3,56	Vert jaune
TTA19	12	8,1	7,2	7,12	Vert

Tableau 4 : Descriptif général des échantillons namibiens de cette étude. *General description of the Namibian samples for this study.*

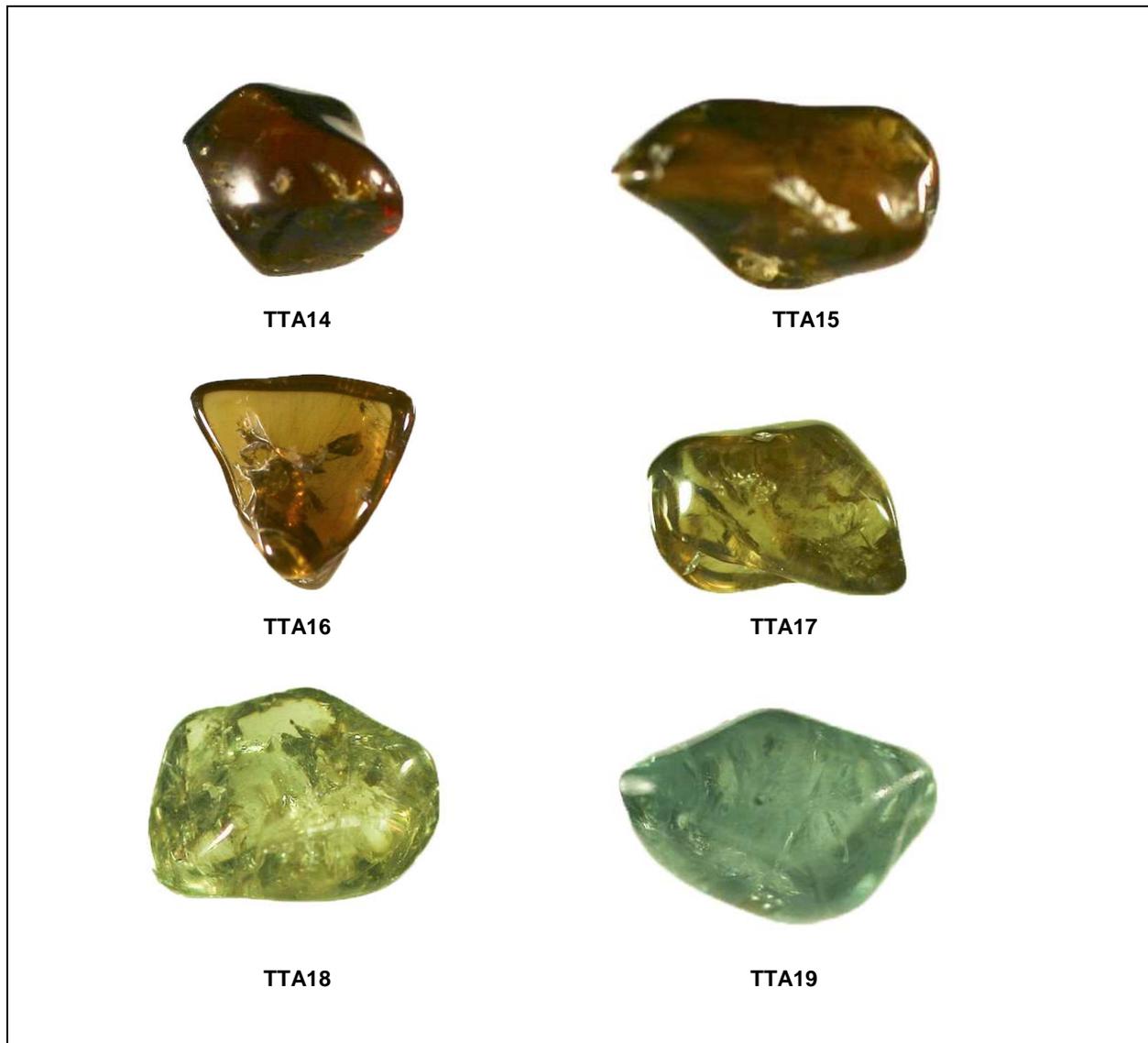


Figure 34 : Les 6 cristaux d'andradite de Namibie, vue détaillée en lumière incandescente. *6 rough crystals of Namibian andradite, detailed seen in incandescent light.*

## B - Méthodes

### 1 - Préparation des échantillons

Nous avons préparé chaque échantillon en ajoutant deux faces planes, parallèles et polies. Pour ce faire nous avons utilisé des scies, des meules et diverses poudres abrasives. Cette opération va permettre de faciliter l'observation des inclusions et les mesures spectrométriques, d'éliminer les éventuels restes de gangue pour obtenir une meilleure mesure de densité mais aussi pour permettre la mesure de l'indice de réfraction.

### 2 - Gemmologie classique

**Caractère optique et pléochroïsme :** L'observation des échantillons entre les deux filtres croisés d'un polariscope nous indiquera le caractère optique et d'éventuelles anomalies. Le pléochroïsme sera observé avec un dichroscope à deux filtres polarisants de type *Gem-A*.

**Spectre d'absorption :** Le spectre d'absorption a été observé à l'aide d'un spectroscopie à réseau de diffraction du *Gem-A*, en lumière transmise à l'aide d'une fibre optique.

**Luminescence aux Ultra Violet :** La luminescence s'observe avec une lampe UV émettant à 365 (UVL) et 254 nm (UVC) de marque UVP et d'une puissance de 6 Watts.

**Filtre de Chelsea :** les échantillons sont observés avec le filtre aidé d'une illumination à la fibre optique.

**Magnétisme :** Le magnétisme des échantillons a été observé empiriquement à l'aide d'un petit aimant cylindrique puissant dopé au Nd. Composé de néodyme, fer et bore.

**L'indice de réfraction (IR) :** L'IR des spécimens a pu être calculé sur leurs faces planes et polies avec un microréfectomètre de type Gemeter 90.

**La densité :** Le poids spécifique des échantillons a été mesuré en utilisant la méthode de la pesée hydrostatique, avec une balance de type Tanita, et un kit de pesée hydrostatique de fabrication personnelle.

**Changement de couleur :** Les échantillons ont été soumis à deux types d'éclairages : en lumière incandescente (plus riche en rouge) et en fluorescence (plus riche en violet-bleu).

**Inclusions :** Les inclusions ont été observées et photographiées avec une trinoculaire de marque Leica et un appareil photo numérique compact.

### 2 - Techniques de laboratoire

Les techniques de laboratoires décrites ci-dessous, ont été utilisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (CNRS - IMN).

**Spectrométrie UV-Visible-PIR:** Il a été étudié l'absorption des échantillons dans le domaine de l'ultra-violet, du visible et du proche infrarouge grâce à un spectromètre de type Varian Cary 5G. Nous couvrirons le domaine allant de 250 à 1000 nm, avec une bande passante spectrale de 2 nm, un échantillonnage tous les 1 nm, un temps d'accumulation de 0,1 seconde par point, soit une vitesse de défilement de 600 nm/min.

**Spectrométrie infrarouge :** L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Bruker Vertex 70, dans les conditions de mesure suivantes : un domaine spectral compris entre 900 et 4500  $\text{cm}^{-1}$ , une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  en cumulant 100 scans par spectre.

**Microscopie électronique :** La composition chimique des échantillons a été analysée avec un détecteur de photons X secondaires, par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) de marque PGT IMIX intégré à un microscope électronique à balayage (MEB) de type Jeol 5800.

Les spectres et analyses quantitatives ont été obtenues dans les conditions suivantes : tension d'accélération 20 kV, courant 0,3 mA, temps d'acquisition de 200 secondes. Nous avons testé quelques échantillons présentant des couleurs différentes, afin de quantifier la teneur en andradite (pôle plus ou moins pur) et la présence d'éléments de transition responsables de la couleur, comme le titane ou le chrome.

## C - Traitement thermique

Le protocole de traitement n'étant pas prédéfini, il sera fonction des résultats préliminaires des essais rapides d'orientation réalisés en partie IV B.

Le four électrique utilisé à l'IMN est de marque Heraeus D-6450 Hanau de type K 1242 (*figure 35*). Les échantillons seront chauffés dans des capsules de verre ou de quartz en présence de graphite pour obtenir une atmosphère réduite. Les échantillons chauffés en atmosphère oxydante le seront dans un creuset en céramique mélangés à de la poudre de quartz alpin gemme (neutre), afin d'éviter les chocs thermiques.



Figure 35 : Fours électriques de marque Heraeus D-6450 Hanau, utilisés pour cette étude.

*Electric ovens Heraeus D-6450 Hanau, used for this study.*

## IV – RÉSULTATS

### A - Avant traitement

#### 1 - Gemmologie classique

**Caractère optique et pléochroïsme :** aucun échantillon ne présente de pléochroïsme. En observation entre deux filtres polarisants croisés, la majorité des échantillons montrent des extinctions anormales marquées et des couleurs d'interférence, ce qui implique de nombreuses déformations dans la structure cristalline.

Le *tableau 5* regroupe les spectres d'absorptions, la densité et la couleur au filtre de Chelsea des 19 échantillons.

	Echantillons	Densité	Spectre d'absorption	Filtre de Chelsea
Madagascar	TTA1	3,75	Bande 440 nm	Rouge vif
	TTA2	3,8	Bande 440 nm	Orange rouge
	TTA3	3,83	Bande 440 nm	Rouge vif
	TTA4	3,69	Bande 440 nm	Rouge vif
	TTA5	3,96	Bande 440 nm	Orange rouge
	TTA6	3,79	Bande 440 nm	Orange
	TTA7	3,81	Bande 440 nm	Rouge vif
	TTA8	3,89	Bande 440 nm	Orange
	TTA9	3,67	Bande 440 nm	Orange
	TTA10	3,83	Bande 440 nm	Orange
	TTA11	3,88	Bande 440 nm	Orange
	TTA12	3,82	Bande 440 nm	Orange
	TTA13	3,45	Bande 440 nm	Orange
Namibie	TTA14	3,89	Cut off à 460 nm	Rouge vif
	TTA15	3,86	Cut off à 460 nm	Rouge vif
	TTA16	3,57	Bande 440 nm	Rouge vif
	TTA17	3,76	Bande 440 nm	Orange
	TTA18	3,84	Bande 440 nm	Orange
	TTA19	3,92	Bande 440 nm	Orange

Tableau 5 : résultats concernant la densité, le spectre, le filtre de Chelsea pour chaque échantillon. *Results on the density, spectra, Chelsea filters of all samples.*

**Luminescence aux Ultra-Violet :** L'ensemble des échantillons est inerte aux UV longs et courts.

**Magnétisme :** Tous les échantillons sont fortement attirés par l'aimant.

**Indice de réfraction :** L'instrument de mesure n'a pas donné de résultats cohérents. Certains échantillons présentaient des indices très inférieurs à ceux de l'andradite, ou sensiblement différents entre deux mesures successives du même échantillon, il a été décidé de ne pas reporter les résultats obtenus.

**Changement de couleur :** Les spécimens présentent tous un changement de couleur léger à marqué. En lumière à incandescence, les échantillons de couleur intermédiaire brun-vert, tirent nettement sur le vert en lumière du jour. Les échantillons verts en lumière à incandescence n'ont presque pas de changement de couleur en lumière du jour mais offrent un vert plus soutenu.

Une partie des résultats en photos est présentée en *figure 36*. Les résultats complémentaires sont présentés en *annexe 2*.

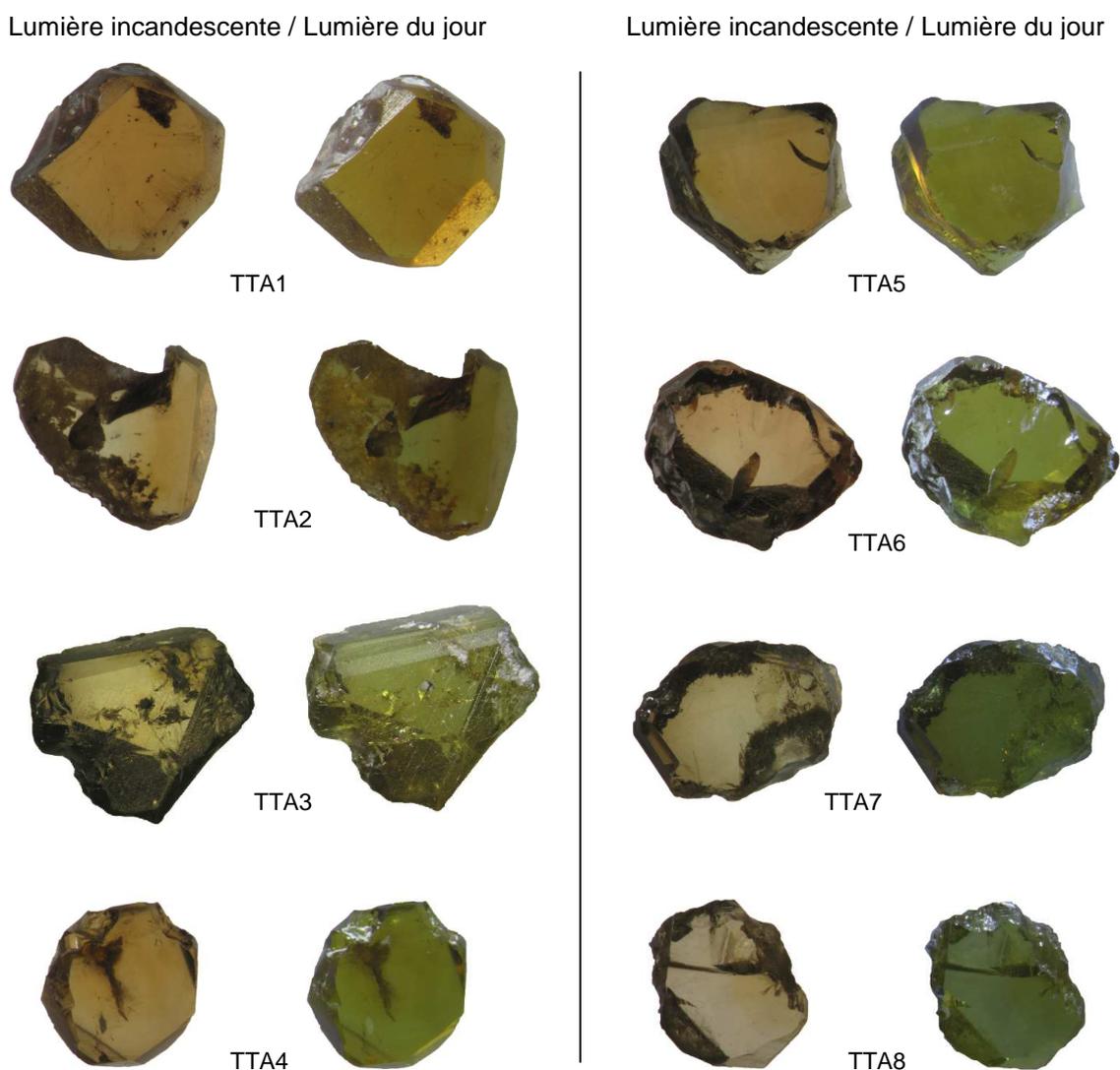


Figure 36 : Photographie des échantillons en lumière incandescente et du jour, présentant le phénomène de changement de couleur. *Samples photography in incandescent light and day light, presenting a color change phenomena.*

### Inclusions :

Tous les échantillons présentent des inclusions, le diamant est une gemme rarement pure. La plupart des inclusions observables sont assez banales et comprennent des givres de guérisons et des fractures. Les caractéristiques internes, plus rares ou esthétiques sont décrites ci-dessous.

L'échantillon malgache TTA1 présente des dislocations dissoutes formant des coudes (*figure 37*) ou en forme de "volant de badminton" (*figure 38*) à partir d'inclusions solides. Elles se forment quand une faiblesse atomique (inclusion) crée une zone de dislocation linéaire, en phase de croissance du cristal (non observable). Ces zones invisibles peuvent s'appeler "effet d'ombre".

Lors d'une phase de dissolution lors de laquelle le milieu extérieur dissout le cristal déjà formé, celui-ci va s'attaquer en premier aux zones où la régularité atomique du cristal n'est pas parfaite. Les zones de dislocations deviennent ainsi des chemins privilégiés de dissolution et forment ainsi des canaux creux, visibles.

Les échantillons Namibien, TTA14 (figure 39 et 42) et TTA16 (figure 40 et 41), présentent des zones de couleurs parallèles droites ainsi que des givres de guérisons alignés et parallèles. De plus le spécimen TTA16 présente également de très esthétiques dislocations dissoutes en forme de vagues (figure 43). Certaines dislocations dissoutes, chevauchant les zones de couleurs, montrent un changement de direction très net à leurs contacts (figure 44).

L'un des échantillons Malgache, le TTA11 présente des inclusions brunes en forme de "nénuphars" (figure 45) attribuable à des oxy-hydroxydes de fer. Enfin, l'échantillon TTA2 de Madagascar, présente des inclusions fibreuses secondaires dérivant d'inclusions fluides (figure 46).

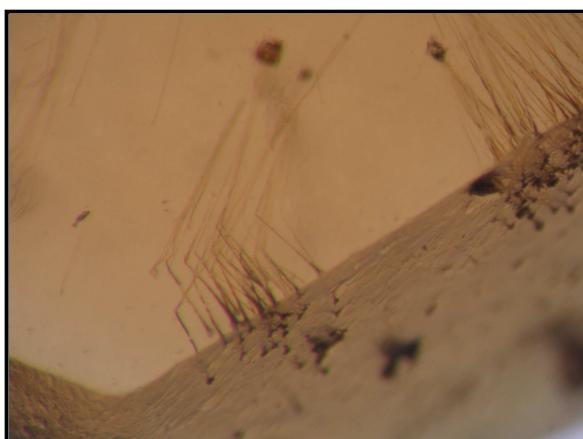


Figure 37 : Échantillon TTA1, grossissement x105. Dislocations dissoutes partant d'inclusions solides formants des coudes.

*TTA1 sample, magnified x105. Dissolved dislocations from solid inclusions forming elbows.*

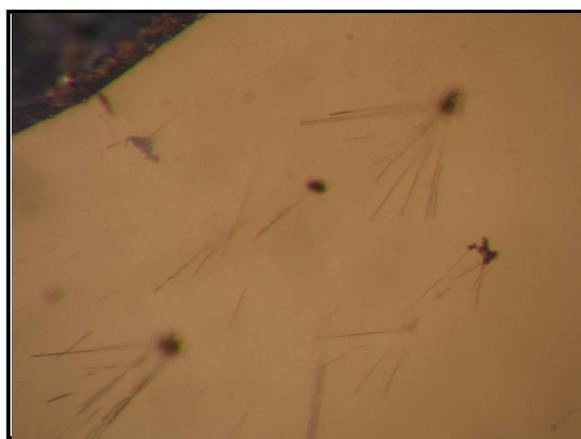


Figure 38 : Échantillon TTA1, grossissement x160. Dislocations dissoutes partant d'inclusions solides en forme de "volant de badminton".

*TTA1 sample, magnified x160. Dissolved dislocations from solid inclusions in the shape of "badminton shuttlecock".*



Figure 39 : Échantillon TTA14, grossissement x130. Zones de couleurs rectilignes.

*TTA14 sample, magnified x130. Straight color zone.*

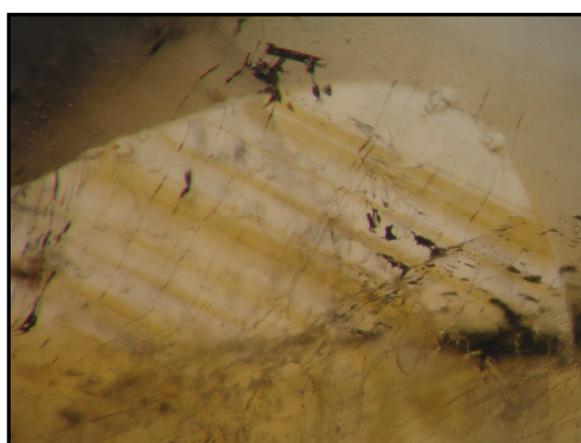


Figure 40 : Échantillon TTA16, grossissement x135. Zones de couleurs rectilignes et parallèles.

*TTA16 sample, magnified x135. Straight and parallel color zones.*

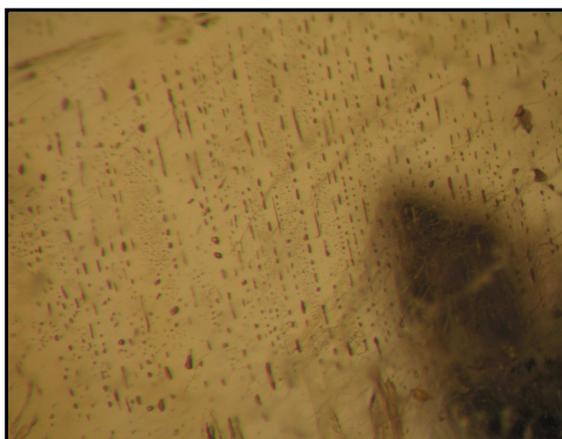


Figure 41 : Échantillon TTA16, grossissement x170. Givres de guérisons parallèles et alignés.

*TTA16 sample, magnified x170. Parallel and aligned fingerprints.*

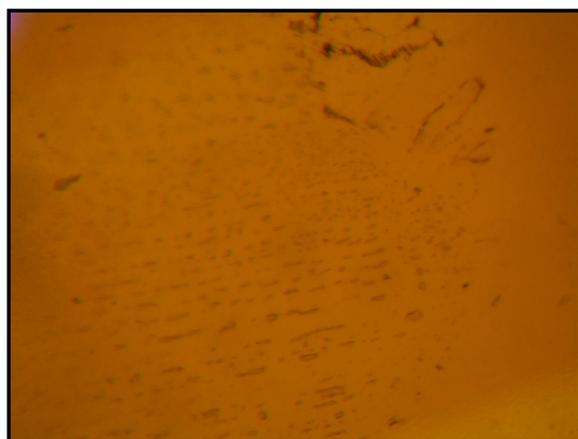


Figure 42 : Échantillon TTA14, grossissement x215. Givres de guérisons parallèles et alignés.

*TTA14 sample, magnified x215. Parallel and aligned fingerprints.*



Figure 43 : échantillon TTA16, grossissement x125. Dislocations dissoutes en formes de vagues.

*TTA16 sample, magnified x125. Waves shaped dissolution.*

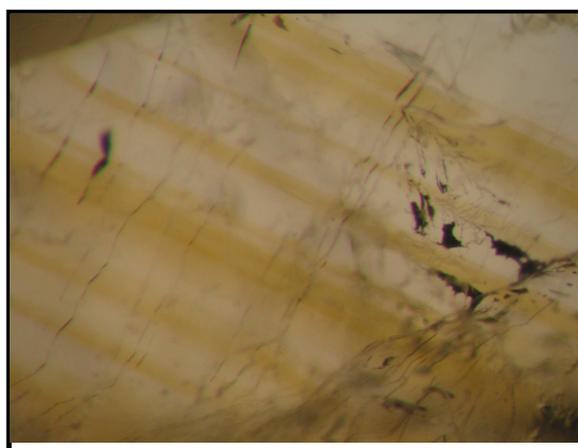


Figure 44 : Échantillon TTA16, grossissement x215. Dislocations dissoutes en formes de vagues, présentant des déviations au contact des zones de couleurs.

*TTA16 sample, magnified x215. Waves shape dissolution, presenting deviations to the contact of the colors zones.*

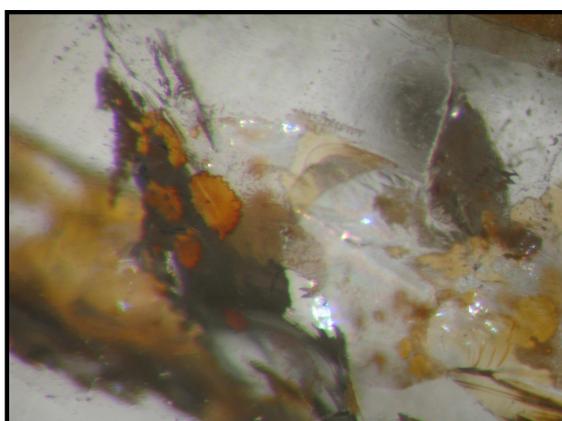


Figure 45 : Échantillon TTA11, grossissement x85. Inclusions en "néphars" d'oxyhydroxydes de fer.

*TTA11 sample, magnified x85. Iron oxyhydroxides inclusions in "water lilies" shaped.*

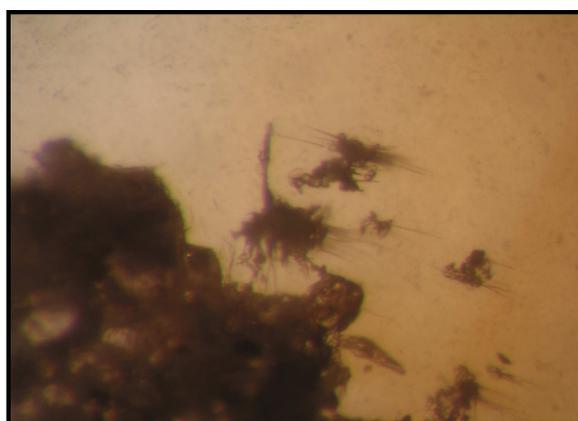


Figure 46 : Échantillon TTA2, grossissement x215. Inclusions fibreuses secondaires dérivant d'inclusions fluides, probablement de diopside.

*TTA2 sample, magnified x215. Secondary fibrous inclusions deriving from fluid inclusions, probably diopside.*

## 2 - Techniques de laboratoire

**Microanalyse chimique :** Les teneurs en fer, calcium et silice nous indiquent que les échantillons sont des andradites quasiment pures. Le résumé des résultats des analyses quantitatives sont présentés dans le *tableau 6*. Un seul échantillon présente des traces de chrome, mais la limite de détection de l'appareil étant supérieure à la valeur du résultat, cette information n'est pas exploitable. La teneur en titane n'est pas détectable, le chlore est présent en faible quantité. Le spectre de l'échantillon TTA5 est donné pour exemple en *figure 47*, les autres échantillons présentent un spectre similaire. L'ensemble des spectres et des compositions chimiques sont exposés en détail en *annexe 3*.

Echantillons	Couleur	Source	Elément wt %					
			Fe	Ca	Si	O	Cl	Cr
TTA2	Brun orange	Madagascar	11,06	14,5	11,43	22	0,11	0
TTA5	Brun vert	Madagascar	14,32	17,41	12,04	24,82	0,23	0
TTA10	Vert jaune	Madagascar	13,43	16,36	10,97	22,91	0,12	0
TTA14	Brun orange	Namibie	analyse impossible					
TTA17	Vert brun	Namibie	10,42	13,39	10	19,75	0,12	0,01
TTA18	Vert jaune	Namibie	12,3	15,38	11,65	22,96	0,09	0
TTA19	Vert menthe	Namibie	12,19	14,69	9,26	19,93	0,1	0

Tableau 6 : Composition chimique de quelques échantillons d'andradite de couleurs et d'origines différentes. *Chemical composition of some andradite samples with different colors and origins.*

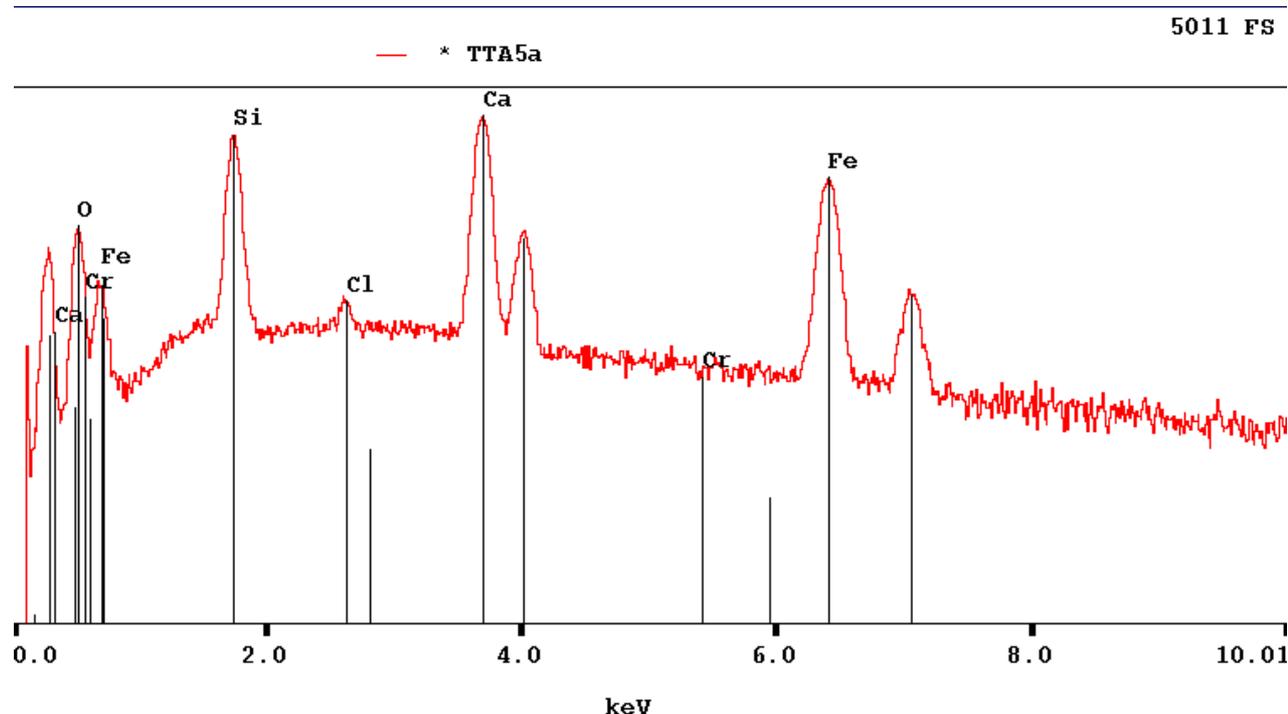


Figure 47 : Spectre de l'échantillon TTA5 de Madagascar (échelle verticale en logarithmique), présentant les pics habituels de l'andradite, Fe, Ca, Si, O et un également du Cl mais pas de Cr ou Ti. *TTA5 sample from Madagascar spectra, presenting usual andradite peaks, Fe, Ca, Si, O and one also for Cl but not about Cr or Ti.*

### Spectrométrie UV-Vis-PIR :

Les spectres obtenus dépendent de la couleur de la gemme, voici donc les spectres de deux échantillons l'un vert l'autre brun.

Le spectre (*figure 48*) de l'échantillon vert de Namibie (TTA19), comprend une absorption totale (cut-off) vers 390 nm et un pic large à 440 nm, une bande large autour de 835 nm et enfin une bande large aux alentours de 600 nm, composé de deux bandes à 575 et 620 nm. Ce spectre est attribuable à la présence du  $Fe^{3+}$  isolé.

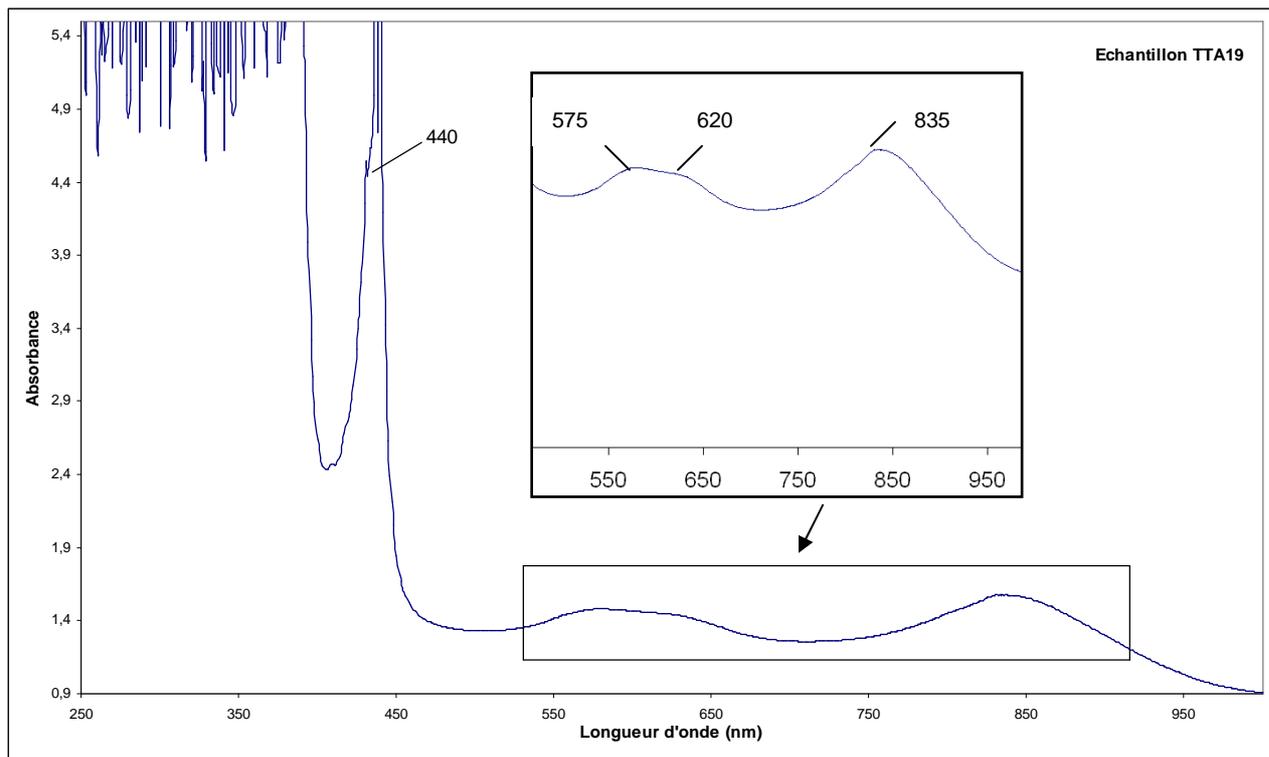


Figure 48 : L'échantillon TTA19 de Namibie présente le spectre d'absorption typique d'une andradite verte, attribuable par la présence d'ions ferriques isolés.

*Namibian TTA19 sample from Namibia presents the typical absorption spectra of green andradite, inferred by the isolated ferric ions presence.*

Les échantillons verts de Madagascar présentent également un spectre d'absorption similaire, comme celui du brut TTA10, avec une absorption totale (cut-off) avant 385 nm, un pic à 440 nm et une bande large composée de deux bandes à 575 et 620 nm. Enfin une bande large à 830 nm.

Le spectre (*figure 49*) de l'échantillon brun-jaune de Madagascar, comprend une coupure vers 390 nm et une bande d'absorption importante à 440 nm. Un continuum d'absorption entre 450 et 700 nm associé au transfert de charge fer-titane, un légère bande est visualisable vers 470 nm et une bande large autour de 835 nm.

L'échantillon TTA2 brun-orange présente un spectre intermédiaire entre le TTA1 et le TTA19 avec une coupure vers 385 nm, un pic à 440 nm, une bande à 470 nm, deux signaux faibles à 475 et 630 nm et la bande d'absorption à 834 nm.

Enfin un échantillon brun, comme le TTA14 de Namibie (*figure 50*) présente une coupure vers 460 nm (la bande à 440 nm présente dans les andradites vertes est absente) et un continuum très large de 460 à 750 nm avec une bande peu marquée vers 600 nm, puis la bande à 830 nm.

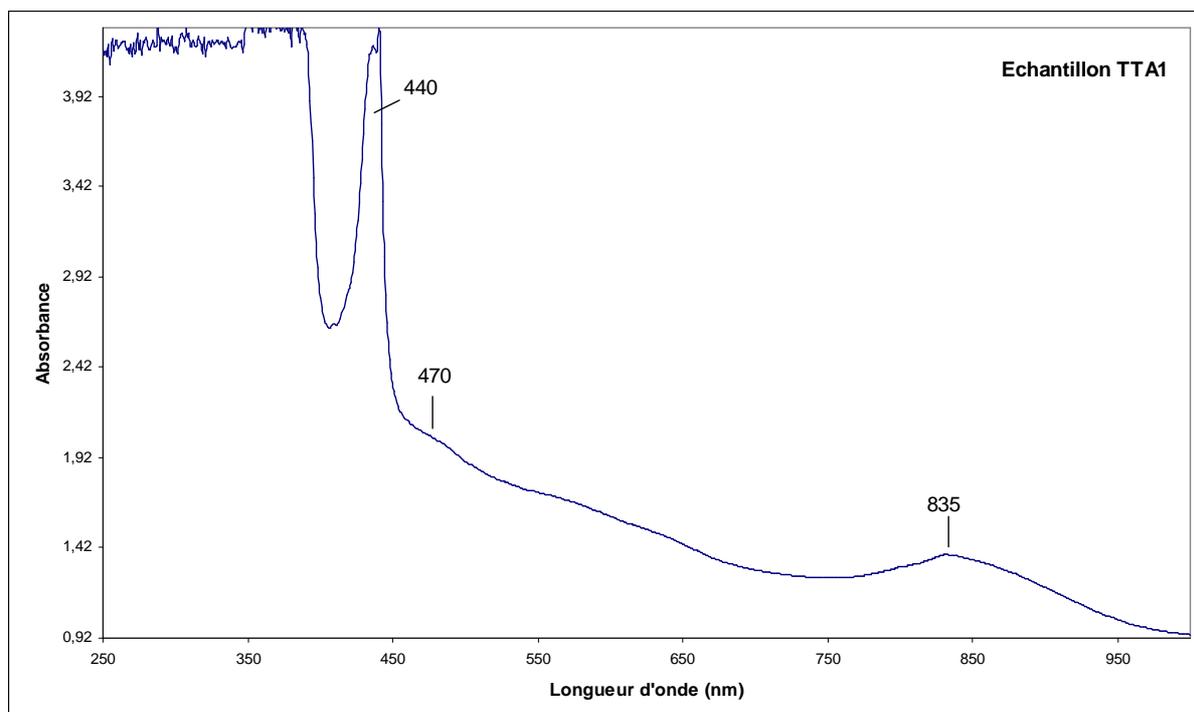


Figure 49 : Spectre d'absorption d'une andradite brun-jaune, l'échantillon TTA1 de Madagascar. Principalement attribuable au transfert de charge fer-titane.  
*Absorption spectra of a brown-yellow andradite, as this sample ( TTA1) of Madagascar. Mainly attributable to the iron-titanium charge transfer.*

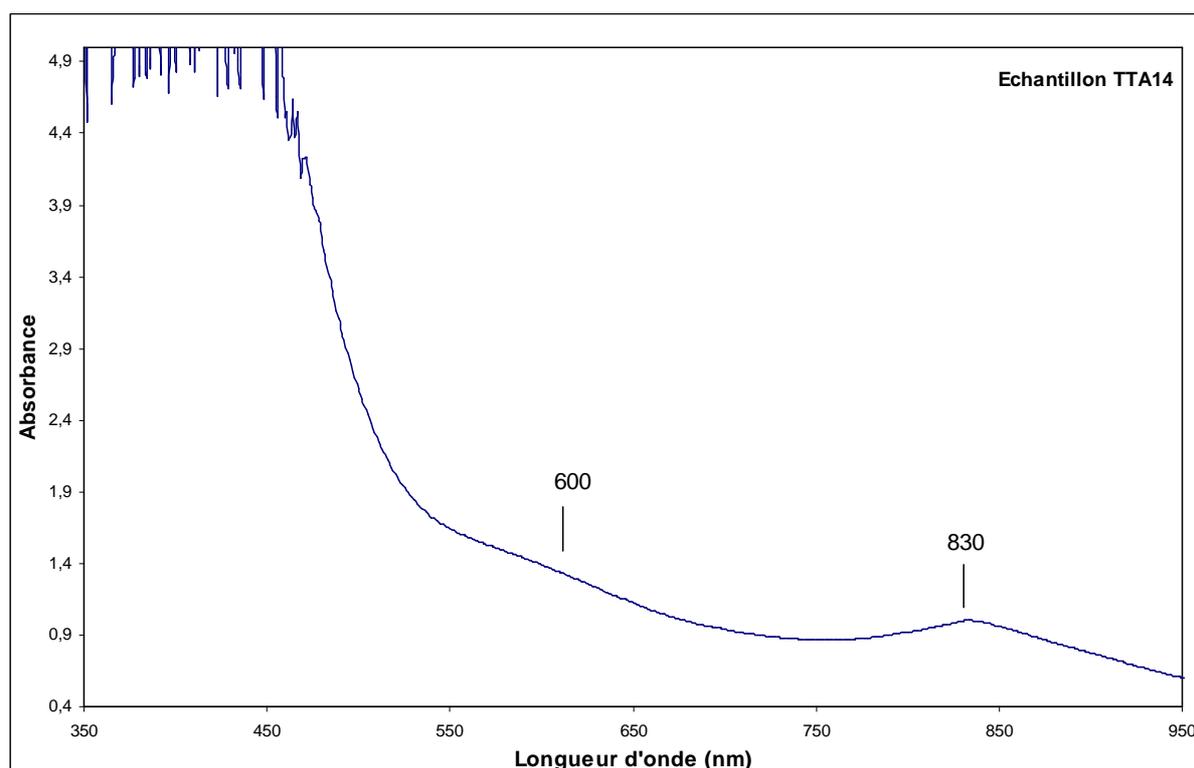


Figure 50 : Spectre d'absorption d'une andradite brune, l'échantillon TTA14 de Namibie. Composé principalement d'un continuum attribuable au transfert de charge fer-titane.  
*Absorption spectra of a brown andradite, TTA14 sample from Namibia. Consisted mainly of a continuum attributable to the iron-titanium charge transfer.*

### Spectrométrie infrarouge :

Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes pour tous les échantillons. Le spectre de l'échantillon TTA3, en *figure 51*, est l'un des plus représentatifs, nous retrouvons la zone d'absorption totale entre 900 et 2250  $\text{cm}^{-1}$ , la bande d'absorption du groupement hydroxyle  $\text{OH}^-$  entre 3800 et 3300  $\text{cm}^{-1}$  composée des pics à environs 3560, 3580, 3610 et 3630  $\text{cm}^{-1}$ .

Enfin, nous pouvons observer plusieurs autres absorptions non mentionnées dans la littérature : une bande constituée de deux pics aux environs de 2912 et 2835  $\text{cm}^{-1}$ , deux bandes à 1936 et 2453  $\text{cm}^{-1}$  et deux pics à 2339 et 2378  $\text{cm}^{-1}$ , artefacts attribuables probablement au  $\text{CO}_2$  de l'air.

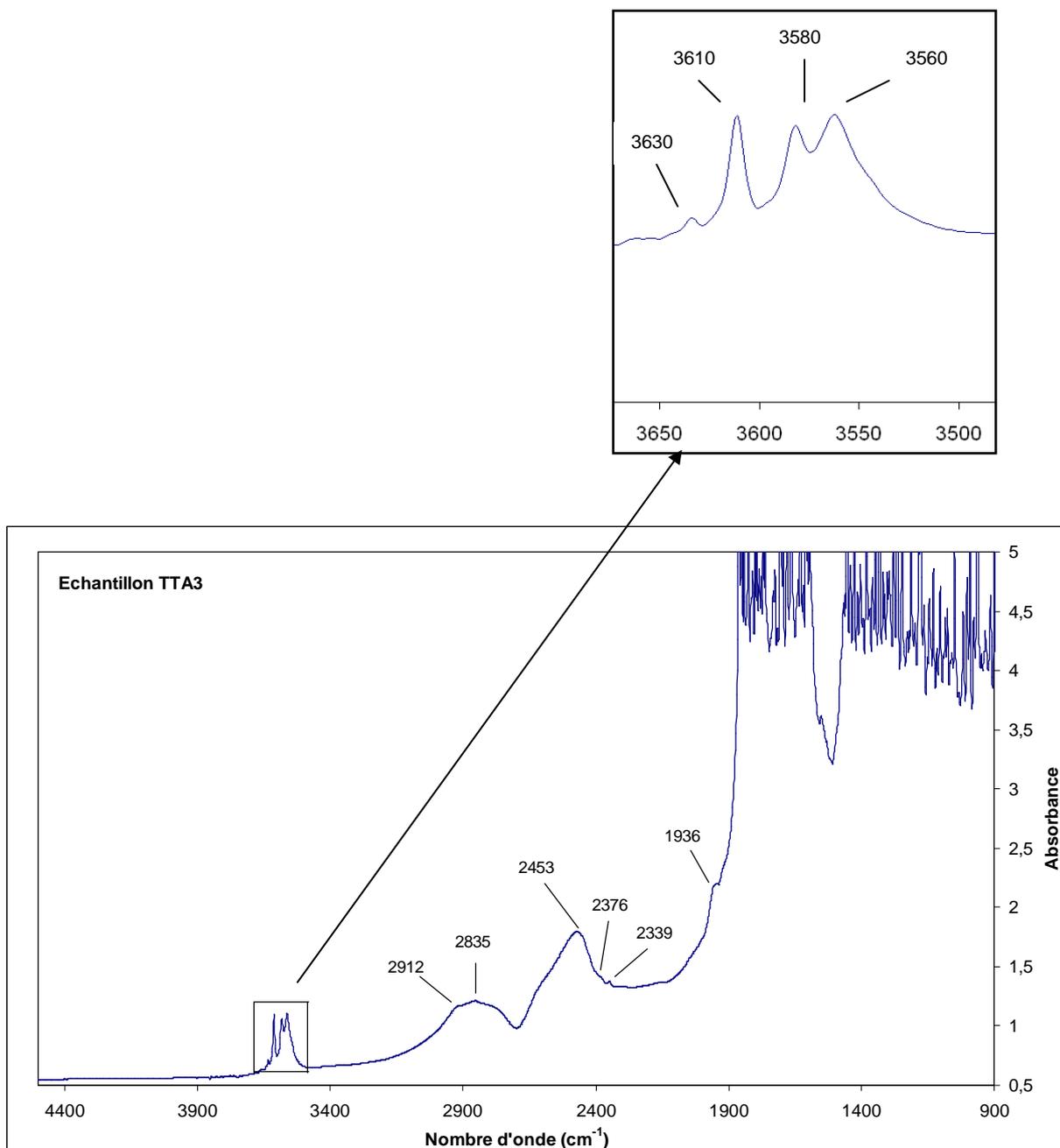


Figure 51 : Spectre infrarouge de l'échantillon TTA3, présentant l'aspect habituel des andradites formées dans des skarns de Madagascar et Namibie (Adamo et al., 2010).

*TTA3 sample Infrared spectra, presenting the usual aspect of andradites formed in skarns (Madagascar, Namibia (Adamo et al., 2010).*

## B - Traitement thermique

### 1 – Recherche d'un protocole de traitement

Il n'y a pas de protocole documenté pour traiter thermiquement l'andradite. Comme nous l'avons déjà évoqué, rien de sérieux n'a été commencé sur le sujet et les informations dans les publications restent floues. Rien ne prouve que le traitement soit possible. Il faudra donc partir de la théorie et l'appliquer à des échantillons test namibiens hors sélection afin de rapidement avoir un aperçu des résultats et des orientations de cette recherche.

#### a - Objectifs théoriques

D'après les informations exposées à la section II B 2, le cation  $\text{Fe}^{3+}$  isolé est responsable de la coloration jaune-vert à vert. Le chrome  $\text{Cr}^{3+}$  isolé renforce la couleur verte, il n'est pas présent dans les andradites africaines en quantité significative.

Enfin, la présence de titane en traces, provoque un transfert de charge avec le  $\text{Fe}^{2+}$  responsable d'une coloration brune. C'est-à-dire qu'il y a un échange permanent d'un électron entre le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Ti}^{4+}$ , qui provoque une absorption d'une partie de la lumière visible, donnant une couleur brune.

1<sup>ère</sup> théorie : l'objectif le plus simple consiste donc à casser le transfert de charge en oxydant les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  par chauffage en atmosphère aérobie.

Selon la formule équivalente et électriquement neutre :  $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Chauffage}} 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{O}^{2-}$

Mais cette théorie est en contradiction avec les informations disponibles dans la littérature exposées dans la partie 2 D, qui évoquent toutes un traitement en atmosphère réductrice, donc sans oxygène.

2<sup>ème</sup> théorie : réaliser le même traitement que le protocole russe sans pour autant en comprendre la logique chimique : chauffé en atmosphère réduite à plusieurs températures entre 640 et 850°C.

#### b - Application expérimentale et résultat

**Essai 1 avec la 1<sup>ère</sup> théorie** : Pour ce tout premier essai, nous avons choisi une topazolite brun-jaune avec une nuance perceptible de vert, dans le stock de Namibie (hors sélection). Puis nous l'avons chauffée dans un creuset sous atmosphère oxydante (air ambiant) à 500°C pendant 24h (temps de montage en chaleur et de redescente comprise) dans un four électrique.

*Résultat* : L'échantillon a perdu sa composante verte, il est devenu brun ambré soutenu. L'échantillon a été renvoyé à la société exploitant la mine de Namibie, qui la taillé (figure 52) la pierre finale étant d'un volume assez faible, la couleur devient jaune orangé.

**Essai 2 avec la 2<sup>ème</sup> théorie** : L'essai a été mené sur l'échantillon namibien brun-jaune TTA15 de la sélection. Il a été enfermé dans un tube en verre (borosilicate, diamètre 9 mm, figure 53) en présence de graphite en poudre, par M. Ryo, verrier de l'université (figure 54). Puis chauffé à 350°C, pendant 1 heure dans un four électrique et refroidi lentement.



Figure 52 : Le specimen chauffé une fois taillé pèse 0.29 ct et est de couleur jaune-orange.

*The heated specimen after cutting weighs 0.29 ct and display a yellow-orange color.*



Figure 53 : Capsule de verre, fermée, avec l'échantillon à traiter et le graphite en poudre.

*Glass capsule, closed, with the sample to be treated and the powder graphite.*



Figure 54 : M. Ryo préparant les capsules.

*Mr Ryo preparing capsules.*

*Résultat : L'échantillon ne présente pas de changement de couleurs notable. De fortes craquelures sont apparues dans l'ensemble de cristal dans la continuité de celles initialement présentes, certaines se sont remplies de graphite (figure 55).*

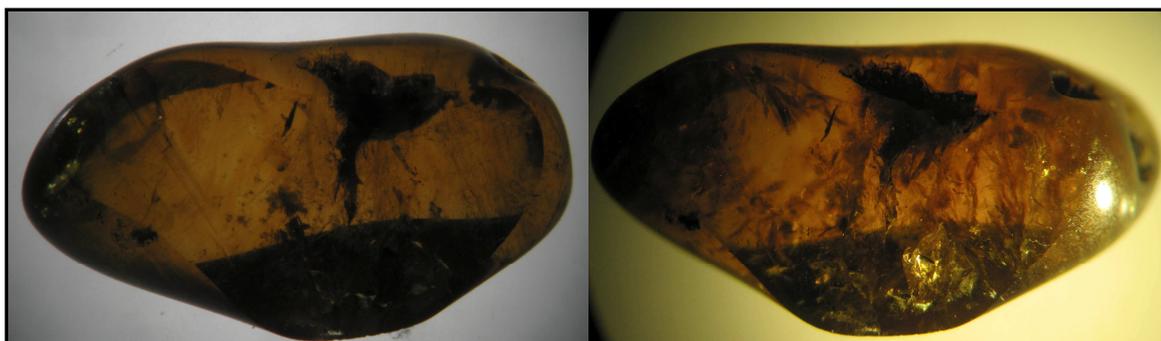


Figure 55 : Échantillon TTA15 avant (gauche) et après traitement (droite) en atmosphère réductrice à 350°C pendant 1 heure (essai 2). Pas de changement de couleur observable mais une nette dégradation du cristal par l'apparition de nombreuses fractures.

*TTA15 sample before (left) and after treatment (right) in reducing atmosphere at 350°C during 1 hour (essay 2). No color change observable but a clear degradation of the crystal by the creation of numerous fractures.*

**Essai 3 avec la 2<sup>ème</sup> théorie :** Le même échantillon fut ensuite chauffé dans un tube en quartz (résistant à des températures supérieures à 500°C) avec du graphite en poudre à température de 700°C pendant 1 heure.

*Résultat : aucun changement de couleur ou de qualité observable.*

**Essai 4 avec la 2<sup>ème</sup> théorie :** Toujours le même échantillon TTA15 fut chauffé à 700°C pendant 8 heures dans un tube en quartz fermé avec du graphite, en conditions réductrices. Dans les mêmes conditions ont été traités trois autres échantillons de Namibie (hors sélection) : deux brun-vert et un échantillon vert.

*Résultat : aucun changement de couleur constaté pour l'échantillon TTA15, la qualité continuant de se dégrader avec le remplissage des fractures par du graphite (figure 56).*

*Les trois autres échantillons hors sélection chauffés dans les mêmes conditions n'ont montrés aucun changement de couleur. Le graphite a également rempli une partie des fissures (figure 57, 58, 59).*



Figure 56 : Échantillon TTA15 avant (gauche) et après traitement à 700°C pendant 8 heures en conditions réductrices (droite), aucun changement de couleur observable, le graphite continue à s'introduire dans les fractures.

*TTA15 sample before (left) and after treatment, in 700°C, during 8 hours, in reduce conditions (right), no color change is observable, the graphite still get into fractures.*

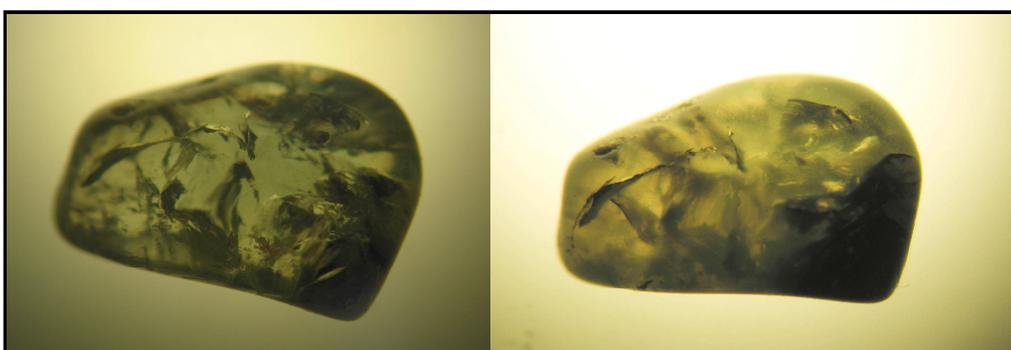


Figure 57 : Échantillon vert (hors sélection) avant (gauche) et après (droit) traitement à 700°C pendant 8 heures en conditions réductrices. La couleur reste la même et un aspect laiteux apparaît.

*Green sample (out of selection) before (left) and after (right) treatment, in 700°C, during 8 hours, in reduce conditions. The color stay the same with a milky aspect.*

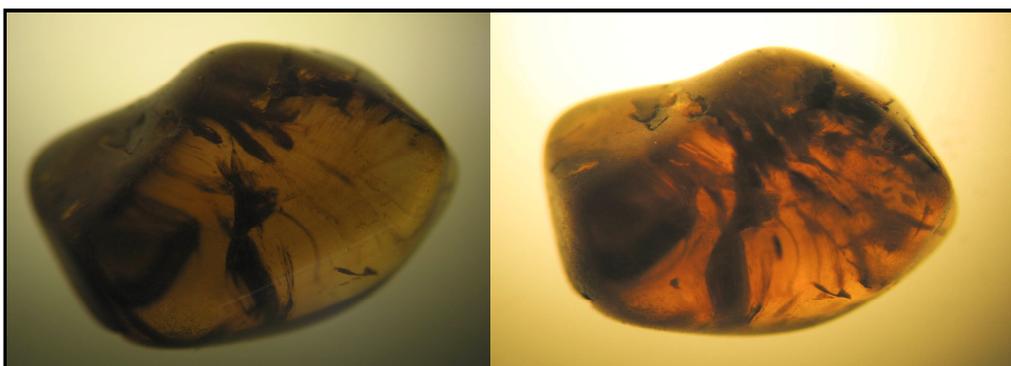


Figure 58 : Échantillon brun-vert (hors sélection) avant (gauche) et après (droit) traitement à 700°C pendant 8 heures en conditions réductrices. La couleur reste sensiblement la même.

*Brown-green sample (out of selection) before (left) and after (right) treatment in 700°C, during 8 hours, in reduce conditions. The color stay appreciably the same.*

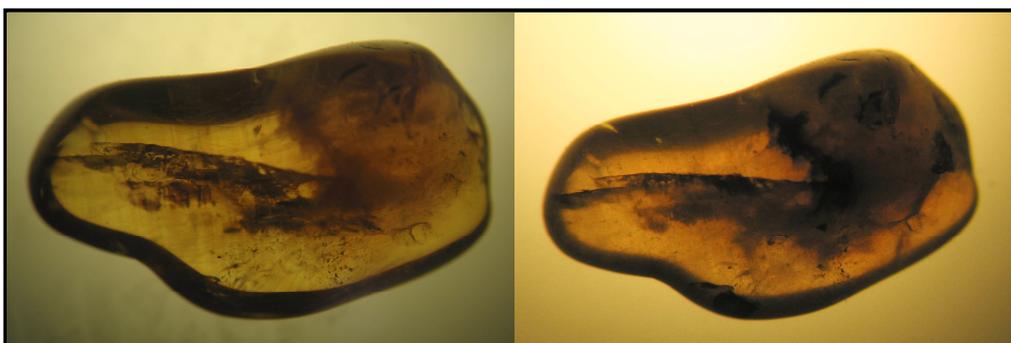


Figure 59 : Échantillon brun-vert (hors sélection) avant (gauche) et après (droit) traitement à 700°C pendant 8 heures en conditions réductrices. La couleur reste la même.

*Brown-green sample (out of selection) before (left) and after (right) treatment, in 700°C, during 8 hours, in reduce conditions.. The color remains the same.*

### **Essai 5 avec la 1<sup>ère</sup> théorie :**

Pour vérifier que le résultat de l'essai 1 était bien reproductible, nous avons entrepris un essai similaire à température différente. Un échantillon brun-vert de Namibie (hors sélection) a été traité à 700°C sans graphite à l'air libre, simplement disposé dans un tube ouvert.

*Résultat : l'échantillon brun-vert chauffé en atmosphère aérobie est devenu brun-ambéré sans la moindre nuance verte (photo n°60).*

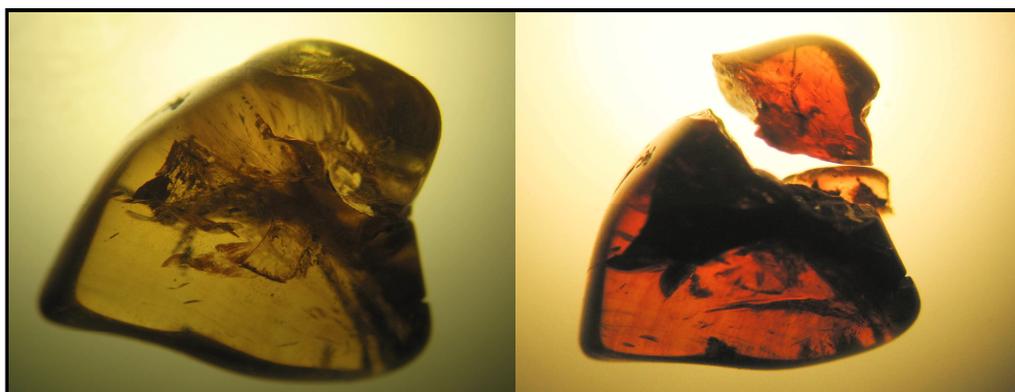


Figure 60 : Échantillon brun-vert (hors sélection) avant (gauche) et après (droit) traitement en atmosphère oxydante à 700°C pendant 8 heures. La composante verte (mal observable sur la photo avant traitement) a été supprimée et la couleur brune prédomine après traitement.

*Brown-green sample (out of selection) before (left) and after (right) treatment in oxidizing atmosphere in 700°C during 8 hours. The green constituent (badly observable on the photo before treatment) was eliminated and the brown color prevails after treatment.*

## 2 – Protocole final applicable

Nous n'avons pas trouvé de protocole expérimental, permettant d'obtenir une amélioration de la couleur verte sur les andradites de Namibie. On peut penser que ceux de Madagascar réagiront de la même façon, en prenant en compte leurs compositions chimiques et leurs origines géologiques similaires. Ces résultats sont en concordance avec Pezzotta et al. (2011), cela confirme également la difficulté du traitement comme l'a décrit Gübelin (2005).

Le traitement décrit comme appliqué aux démantoides russes, n'est donc pas vérifiable sur ceux d'Afrique et n'est d'ailleurs pas explicable théoriquement. Par ailleurs, le traitement en atmosphère oxydante, qui théoriquement aurait dû permettre une amélioration du vert, renforce la composante brune.

Les essais de traitement en atmosphère réduite n'ayant engendré aucune amélioration de la couleur verte, les moyens dont je dispose pour la réalisation de cette recherche, ainsi que le temps consacré m'étant limité, je n'ai pas prolongé les expérimentations dans ce sens.

Il a été décidé de réorienter l'étude sur le seul résultat obtenu, simplement évoqué par Gùbelin (2005), à savoir, un traitement thermique en atmosphère oxydante, pour modifier la couleur brun-vert, en brun ambré. L'étude de cette réaction pourra permettre de mieux comprendre le comportement du fer dans l'andradite et ainsi de mieux expliquer le traitement des démantoides appliqués en Russie.

Nous avons maintenant comme objectif de déterminer la température optimale de changement de couleur, les différentes réactions en fonction de la couleur initiale et les différences entre les propriétés gemmologiques avant et après traitement.

Les échantillons TTA1 et TTA16 présentant des inclusions d'intérêt gemmologique notable, il a été décidé de ne pas les soumettre au traitement. Les 17 autres échantillons de la sélection étant trop nombreux par rapport au protocole final défini, nous avons choisi d'éliminer tous ceux présentant des fragilités dues à des fissures et ceux de couleurs trop similaires.

**Au final le traitement sera appliqué sur les 10 échantillons suivant : TTA2, TTA4, TTA5, TTA6, TTA9, TTA10, TTA14, TTA17, TTA18, TTA19.**

**Les échantillons sélectionnés seront chauffés de 300°C à 1000°C par palier de 100°C durant 2 heures par palier.**

**Entre chaque palier, il sera effectué une photographie de l'échantillon (en lumière du jour reproduite par tube fluorescent), un spectre Uv-Vis-PIR et un spectre Infrarouge. Soit au total 80 spectres Uv-Vis-NIR et 80 spectres Infrarouge.**

## C - Après traitement

### 1 - Gemmologie classique

#### a - Couleurs

La couleur commence à subir des modifications nettes à partir de 700°C pour la majorité des bruts, certains échantillons présentent un changement plus important que d'autres. L'évolution des couleurs (en lumière fluorescente) en fonction des températures de chauffage est présentée en figure 61a, 61b et 61c.

On peut constater que les échantillons jaune-vert d'origine comme le TTA2, TTA4, TTA5, TTA6, TTA9, TTA10, TTA17, TTA18 sont devenus brun-vert à bruns. L'échantillon TTA14 brun d'origine, est devenu de plus en plus brun, jusqu'à terminer noir. Enfin l'échantillon TTA19 le plus vert pur de tous est devenu brun-jaune.

La couleur brune a donc tendance à s'ajouter à la couleur de base à partir de 700°C et continuer de s'assombrir avec la montée en température. Quelle que soit la couleur naturelle du brut, du brun va se former et s'ajouter à la couleur d'origine, tendant à se saturer de plus en plus et à former à terme du noir.

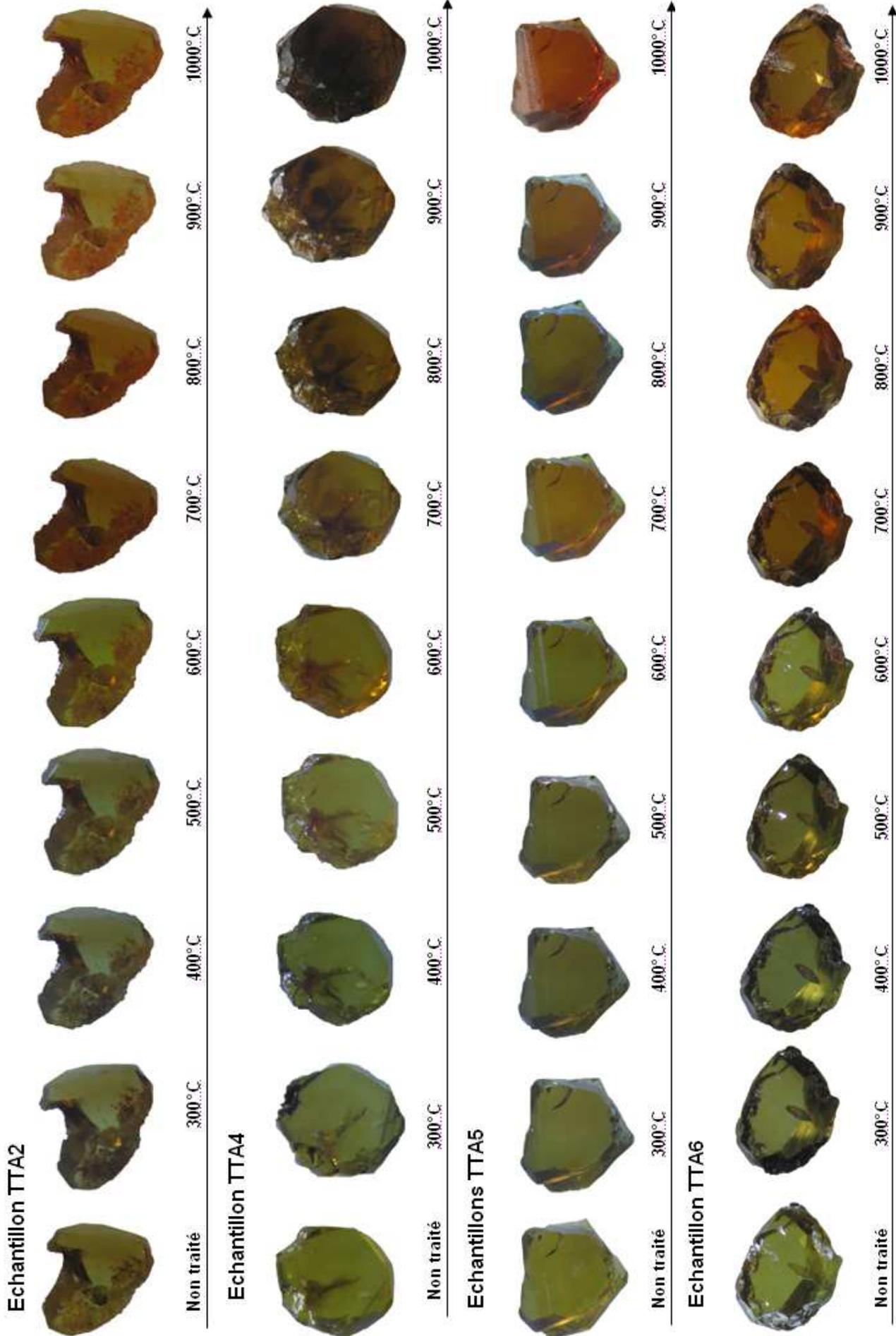
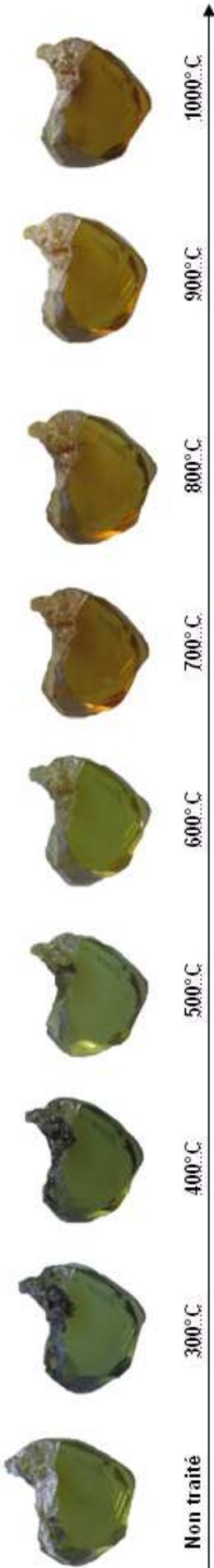


Figure 61a : Evolution de la couleur des échantillons TTA2, TTA4, TTA5 et TTA6 en fonction de la température de chauffage. Color evolution of the TTA2, TTA4, TTA5 and TTA6 samples, according to the temperature of heating.

**Echantillon TTA9**



**Echantillon TTA10**



**Echantillon TTA14**



Figure 61c : Evolution de la couleur des échantillons TTA17, TTA18 et TTA19 en fonction de la température de chauffage. Color evolution of the TTA17, TTA18 and TTA19 samples, according to the temperature of heating.

**Echantillon TTA17**



**Echantillon TTA18**



**Echantillon TTA19**

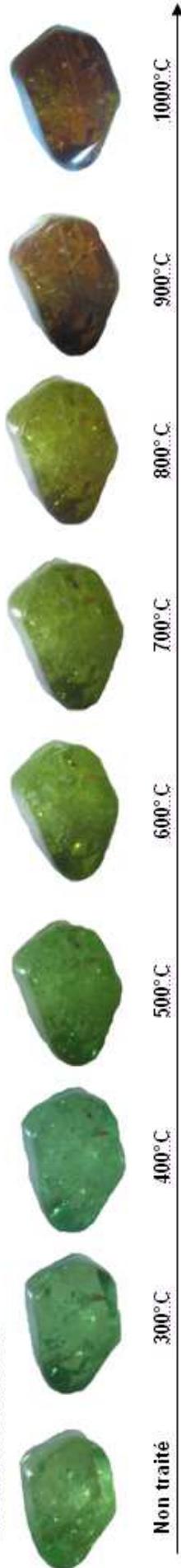


Figure 61b : Evolution de la couleur des échantillons TTA9, TTA10 et TTA14 en fonction de la température de chauffage. Color evolution of the TTA9, TTA10 and TTA14 samples, according to the temperature of heating.

### b - Inclusions

**Zones de couleurs :** L'échantillon TTA4 (*figure 62*) présentait des zones de couleurs à peine perceptibles avant traitement, qui se sont nettement renforcées après avoir dépassé le seuil de chauffage des 700° C. La couleur générale du brut est plus brune avec toujours une composante verte mais les zones sont devenues franchement brunes. Elles sont en fait constituées de multiples bandes de couleurs brunes, probablement des zones de croissance suivant l'orientation cristallographique.

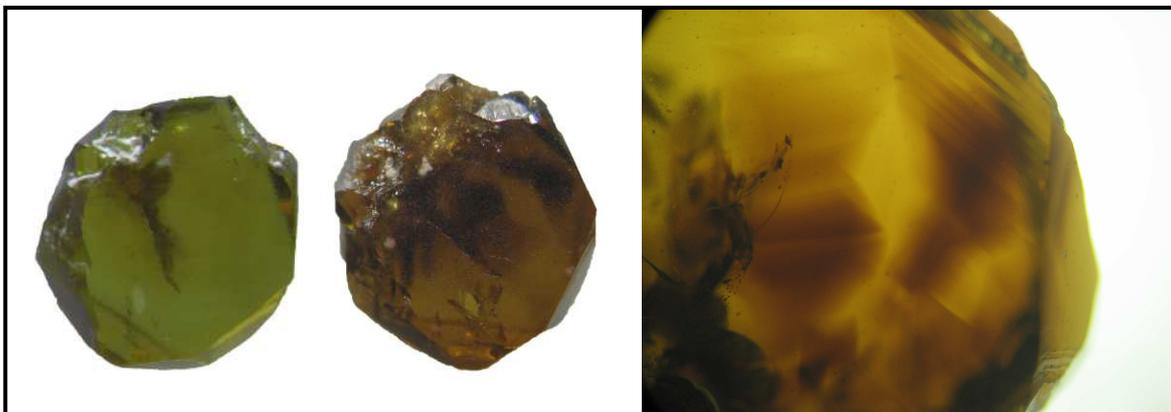


Figure 62 : L'échantillon TTA4 avant traitement (à gauche) les zones de couleurs sont difficilement perceptibles. Après chauffage à 900°C (au centre) les zones devenues brunes sont clairement visibles. Sous grossissement 120x (à droite) les zones apparaissent constituées de nombreuses bandes de couleurs brunes, ce sont probablement des zones de croissance cristallographique.

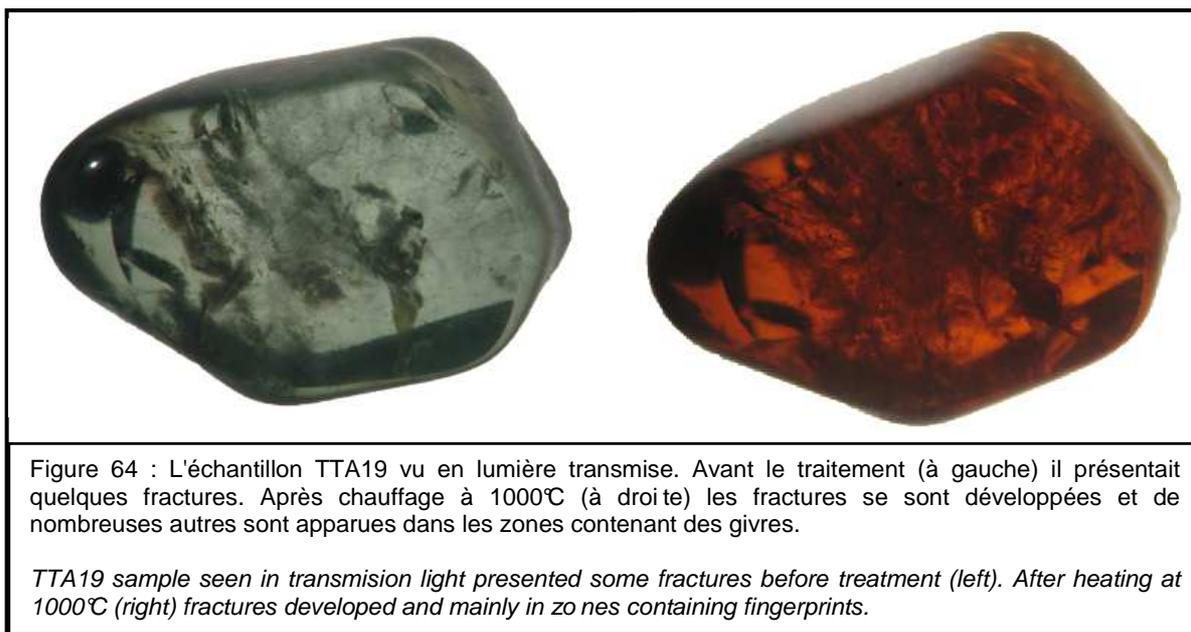
*TTA4 sample before treatment (left) the colors zoning are difficult to observe. After heat treatment at 900°C (center) zones became brown and easy to see. Under magnified 120x (right) zones seem constituted by numerous brown bands of color, they are probably crystallographic zones growth.*

**Fracture :** Les échantillons namibiens TTA14 et TTA19 se sont remplis de fractures au cours du chauffage. Les *figures 63 et 64* décrivent l'aspect des échantillons avant et après le traitement. Ces fractures semblent être apparues dans des zones contenant au préalable des givres.



Figure 63 : L'échantillon TTA14 vu en lumière transmise. Avant le traitement (à gauche) il ne présente que quelques fractures. Après chauffage à 600°C (à droite) toute une partie du brut est sillonnée de fractures.

*TTA14 sample seen in transmission light. Before treatment (left) it do not display many fractures. After heating at 600°C (right) a part of the rough it's crossed by fractures.*



### c – Autres propriétés

Nous avons vérifié d'autres propriétés qui sont susceptibles de changer après un traitement thermique : la luminescence aux UVL et UVC et le spectre d'absorption au spectroscopie à main. Ces résultats sont présentés dans le *tableau 7* avec le rappel des absorptions avant traitement.

Les échantillons soumis aux UVL et UVC restent inertes. Les absorptions principalement composées de bandes à 440 nm avant le traitement, évoluent en "cut off" plus ou moins importants. La majorité des échantillons présentent un "cut off" à 460 nm absorbant le violet et une partie du bleu. Les échantillons TTA 4 et TTA5 se caractérisent désormais par un "cut off" à 490 nm absorbant le violet et intégralement le bleu. Enfin l'échantillon TTA14 qui avait déjà un "cut off" à 460 nm avant traitement, a évolué vers un "cut off" à 550 nm.

Echantillons	Spectre d'absorption	
	Avant traitement	Après traitement
TTA2	Bande 440 nm	Cut off à 460 nm
TTA4	Bande 440 nm	Cut off à 490 nm
TTA5	Bande 440 nm	Cut off à 490 nm
TTA6	Bande 440 nm	Cut off à 460 nm
TTA9	Bande 440 nm	Cut off à 460 nm
TTA10	Bande 440 nm	Cut off à 460 nm
TTA14	Cut off à 460 nm	Cut off à 550 nm
TTA17	Bande 440 nm	Cut off à 460 nm
TTA18	Bande 440 nm	Cut off à 460 nm
TTA19	Bande 440 nm	Cut off à 460 nm

Tableau 7 : Synthèses des spectres d'absorptions au spectroscopie à main (à réseau de diffraction). Les spectres d'absorptions sont devenus des "cut off" plus ou moins larges.  
*Syntheses of the results of absorptions spectra in the hand spectroscopie (diffraction network). The absorptions spectra became "cut off" more or less wide.*

## 2 - Techniques de laboratoire

### a - Spectrométrie Uv-Vis-PIR

Nous présenterons pour chaque échantillon un graphique regroupant le spectre d'absorption entre 350 et 950 nm avant traitement et après le palier de chauffage à 1000°C. Nous ne présenterons et commenterons ci-dessous que 4 échantillons avec un spectre représentatif du phénomène observable, le TTA2, TTA5, TTA14 et TTA19. Les spectres des autres échantillons sont présentés en *annexe 4*.

#### Echantillon TTA2 (*figure 65*)

Nous pouvons observer que la fenêtre de transmission entre 390 et 440 nm se réduit considérablement après le traitement. Puis l'épaule à 470 nm ne devient plus qu'un continuum entre 440 nm et 550 nm. Les épaulements à 575 et 630 déjà légers avant traitement s'atténuent encore et ne forment plus qu'une seule bande distinguable à 590 nm. La bande large à 834 nm se déplace vers 820 nm.

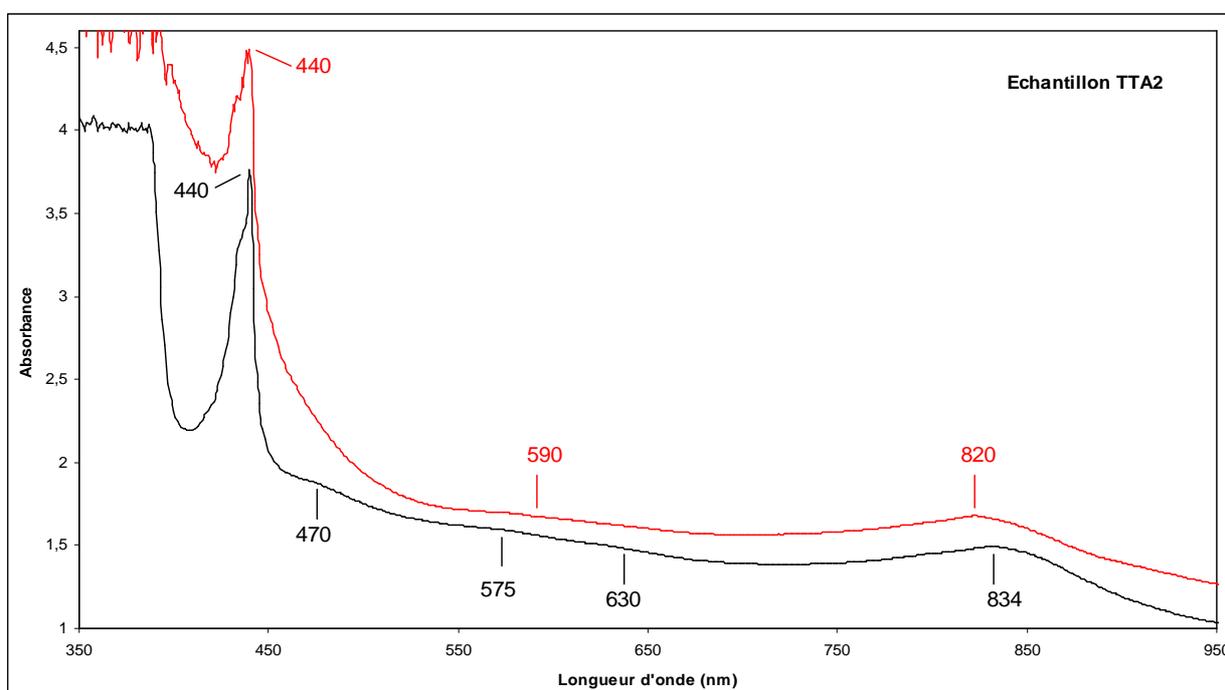


Figure 65 : Spectres d'absorptions de l'échantillon TTA2 avant traitement (tracé noir) et après le palier de chauffage à 1000°C (tracé rouge).

*Absorption spectra of the TTA2 sample before treatment (black drawn) and after heating at 1000°C (red drawn).*

#### Echantillon TTA5 (*figure 66*)

Nous pouvons observer que la fenêtre de transmission entre 390 et 440 nm disparaît complètement après le traitement. La zone d'absorption totale avant 390 nm progresse aux environs de 470 nm après traitement. La bande à 470 nm ne devient plus qu'un continuum entre 470 nm et 570 nm. Des bandes à 575 et 630 disparaissent presque complètement, il n'est perceptible après traitement qu'une bande légère à 570 nm. La bande large à 834 nm se déplace légèrement vers 830 nm.

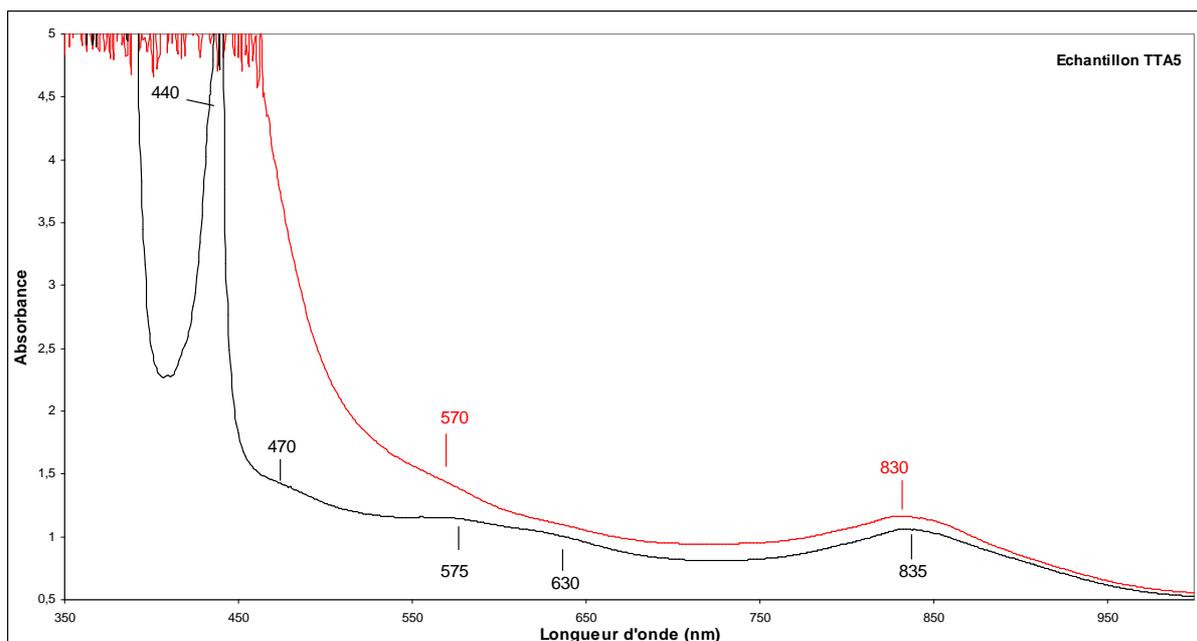


Figure 66 : Spectres d'absorptions de l'échantillon TTA5 avant traitement (tracé noir) et après le palier de chauffage à 1000°C (tracé rouge).  
*Absorptions spectra of the TTA5 sample before treatment (black drawn) and after heating at 1000°C (red drawn).*

**Echantillon TTA14 (figure 67)**

Le spectre d'origine présente déjà une forme proche du continuum qui donne la couleur brune de l'échantillon. Dans le détail l'échantillon présente une absorption totale avant 470 nm, un continuum entre 470 et 530 nm, puis une bande aux environs de 600 nm et la bande vers 630 nm. Après traitement la zone d'absorption totale progresse vers les 540 nm, la bande vers les 600 nm n'est presque plus distinguable et une bande vers les 700 nm s'est formé. Enfin la bande large vers 830 nm reste sensiblement le même.

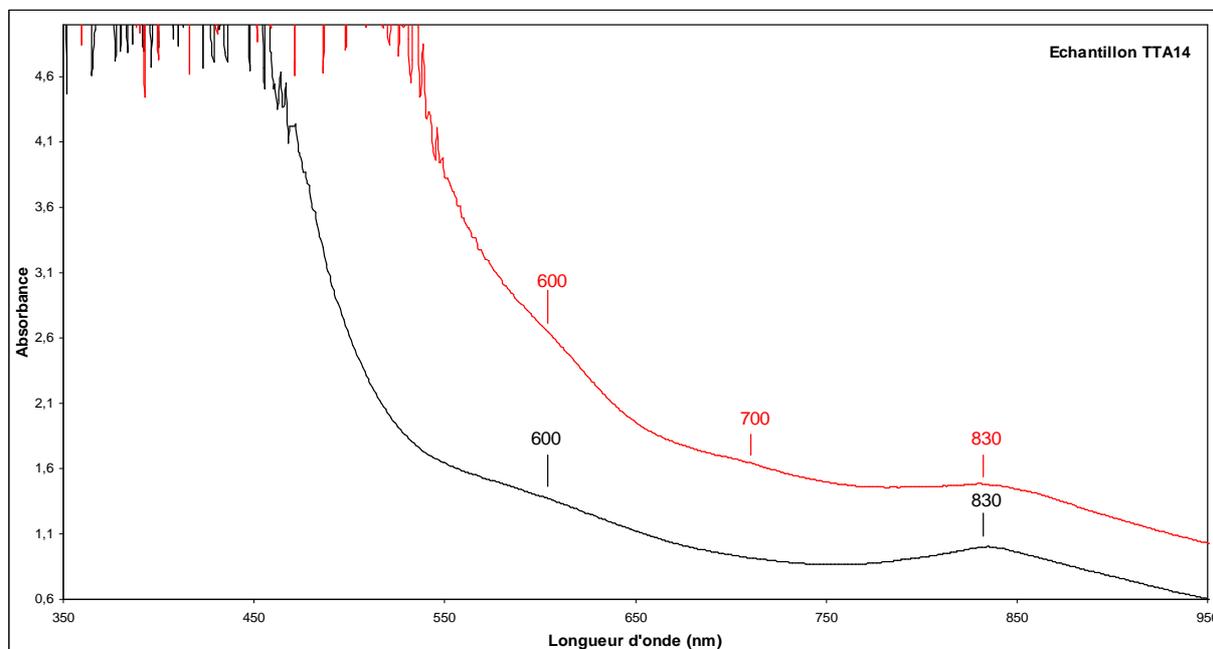


Figure 67 : Spectres d'absorptions de l'échantillon TTA14 avant traitement (tracé noir) et après le palier de chauffage à 1000°C (tracé rouge).  
*Absorptions spectra of the TTA14 sample before treatment (black drawn) and after heating at 1000°C (red drawn).*

**Echantillon TTA19 (figure 68)**

Nous observons que la fenêtre de transmission entre 390 et 440 nm disparaît complètement après le traitement. La zone d'absorption totale avant 390 nm progresse aux environs de 480 nm après traitement. Un continuum se forme entre 480 et 575 nm après traitement.

Avant traitement les deux bandes à 575 et 630 nm étaient bien distinguables et typiques d'une andradite verte. Après traitement, ils ne sont plus que de très légères bandes presque non dissociables du continuum. La bande d'absorption large aux environs de 830 nm ne change pas.

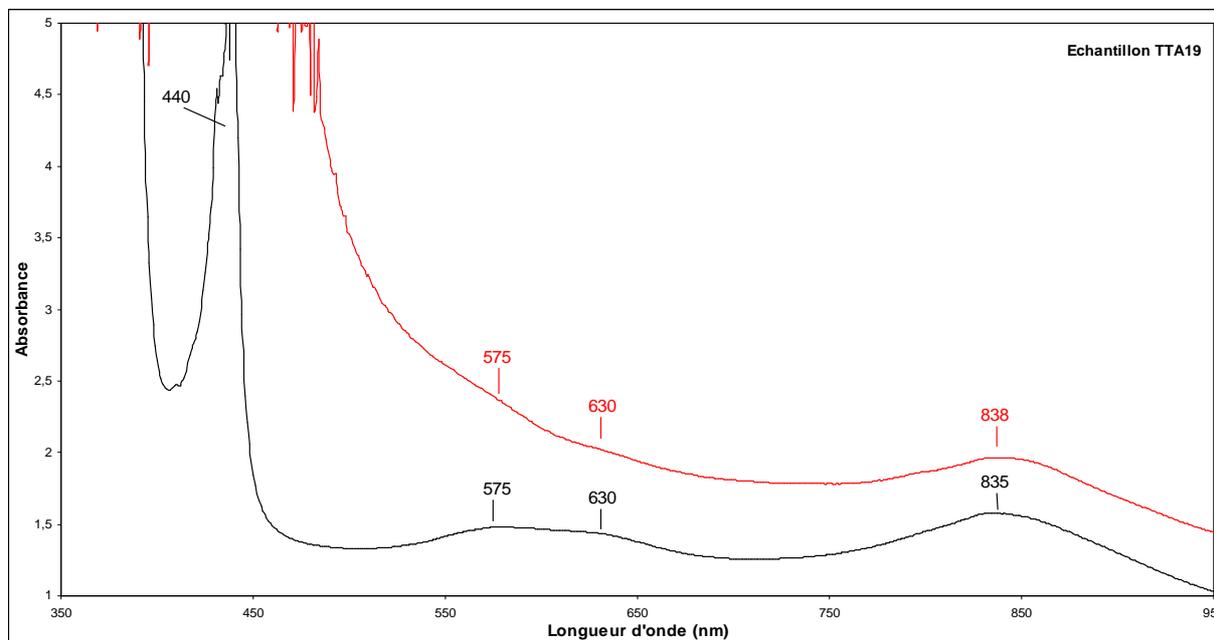


Figure 68 : Spectres d'absorptions de l'échantillon TTA19 avant traitement (tracé noir) et après le palier de chauffage à 1000°C (tracé rouge).

*Absorptions spectra of the TTA19 sample before treatment (black drawn) and after heating at 1000°C (red drawn).*

**Caractérisation du traitement :** Nous pouvons donc globalement observer une évolution du spectre d'absorption vers une couleur plus brune. Quelque soit la couleur d'origine, verte ou brune, l'absorption totale progresse dans le champ de la lumière visible et provoque ensuite un continuum. Les bandes vers 575 et 630 nm sont atténuées. Il se forme donc un spectre typique des andradites brunes, observable sur des échantillons non traités.

**b - Spectrométrie IR**

Les spectres d'absorptions infrarouge des échantillons avant et après traitement thermique ne présentent pas de changements notables, la plupart des pics avant traitement restent identiques après le traitement maximum de 1000°C. Certains pics disparaissent ou apparaissent après chauffage mais ils ne sont pas les mêmes d'un échantillon à l'autre.

Le *tableau 8* synthétise la position des pics de chaque absorption avant traitement et après le palier de chauffage à 1000°C.

Echantillons	Pics d'absorption en cm-1														
TTA2	3631	3610	3595	3581	3562	2831	2468	2360	1946	1911					
TTA2 1000	3633	3620	3610	3593	3581	3560		2466	1946	1911					
TTA4	3631	3610		3579	3562	2844	2470	2378	2347	1946					
TTA4 1000	3633	3622	3610	3591	3581	3560	2621	2461	1948	1913					
TTA5	3633	3610	3595	3581	3560	2837	2466	2345	1949	1917					
TTA5 1000	3633	3610	3595	3581	3561	2835	2466	2349	1949	1915					
TTA6	3633	3610	3593	3581	3560	2837	2466	2347	1946	1917					
TTA6 1000	3633	3610	3593	3581	3562	2837	2468	2353	1949	1921	1909				
TTA9	3633	3610		3581		2839	2466	2378	2347	1951	1919				
TTA9 1000	3633	3610	3595		3560	2839	2466	2358	1949	1919					
TTA10	3633	3610	3595	3581	3560	2841	2466	2360	2347	1949	1915				
TTA10 1000	3633	3610	3593	3581	3562	2841	2468	2358	1944	1913					
TTA14	3633	3610		3581	3562		2463	2380	2347	1946	1913				
TTA14 1000	3720	3633	3610		3580	3560	2461		1948	1911					
TTA17	3629	3620	3610	3595	3583	3562	2920	2850	2468	2376	2347	1944	1905		
TTA17 1000	3629	3620	3610	3595	3581		2922	2848	2466			1949	1915		
TTA18	3631	3620	3610		3581	3562	2920	2844	2609	2466	2380	2347	1953	1919	
TTA18 1000	3631	3620	3610	3595				2844	2605	2466			2164	1955	1917
TTA19	3631	3622	3610		3581	3562	2839	2464	2378	2347	1949	1915			
TTA19 1000							2835	2457		2339	1946	1922			

Tableau 8 : Synthèse des pics d'absorption dans l'infrarouge pour chaque échantillon avant traitement et après le dernier palier de chauffage à 1000°C.

*Absorption peaks in the infrared for all samples before treatment and after heating at 1000°C.*

## VII – DISCUSSION

### A – Avant traitement thermique

#### a – gemmologie classique

Les propriétés gemmologiques classiques (caractère optique, magnétisme, luminescence, densité, indice de réfraction, changement de couleur et spectroscopie) de nos échantillons, sont en cohérence avec les informations disponibles dans la littérature. Toutes les andradites de ces études présentent une couleur orange à rouge au filtre de Chelsea, malgré l'absence ou la très faible quantité en chrome (limite de détection du MEB). Cette observation au filtre de Chelsea n'est probablement pas attribuable à la présence de chrome. Le filtre de Chelsea absorbant l'ensemble des couleurs du spectre de la lumière visible sauf le rouge et le jaune ; le rouge étant présent dans le spectre résiduel du démantôide, il n'est pas bloqué par le filtre. Les inclusions observées sont assez variées et non pas été toutes décrites dans cette étude, la plupart ne sont pas identifiables visuellement.

#### b – technique de laboratoire

Mes résultats de spectrométrie infrarouge sont conformes aux quelques données disponibles dans la littérature. Elle ne permet pas de distinguer une andradite namibienne d'une malgache.

La spectrométrie Uv-Vis-PIR nous donne des résultats similaires à ceux publiés. Cependant je ne trouve pas la bande large attribuée aux ions  $Fe^{3+}$ , aux environs de 880 - 900 nm mais plutôt vers 830 - 840 nm. Les spectres d'absorption sont différents d'une andradite brune à verte, notamment au niveau du seuil de l'absorption totale et du continuum. Pas de distinction possible en revanche entre les deux gisements.

### B – Après traitement thermique

#### a – gemmologie classique

Le chauffage en atmosphère oxydante des andradites de Madagascar et de Namibie entraîne un renforcement ou une création de la couleur brune, ce qui peut finir par produire une couleur noire.

Deux échantillons namibiens (TTA14 et TTA19) ont très mal réagi au traitement et se sont abondamment fracturés. La raison probable en est que les inclusions présentes initialement étaient bien trop nombreuses pour supporter un chauffage. L'échantillon TTA4 présente des zones de couleurs brunes, pratiquement invisibles avant traitement, ce qui est probablement dû à des variations de concentration en fer et en titane, dont la distribution est liée à la croissance cristalline.

#### b – technique de laboratoire

La spectrométrie infrarouge n'a pas permis de mettre en évidence une différence entre les échantillons traités ou non, cette technique, dans le cadre de ce protocole est donc inutile pour détecter le traitement.

La spectrométrie Uv-Vis-PIR a permis de voir une très importante évolution des spectres. Globalement le changement de couleur tirant vers le brun, transforme le spectre d'absorption dans ce sens, en déplaçant le seuil de l'absorption totale vers le rouge et en créant un continuum. Mais les spectres obtenus après traitement restent similaires à des andradites naturellement brunes. Il semble donc impossible, dans le cadre de ce protocole de distinguer une andradite brune naturelle d'une chauffée avec cette méthode.

## C – Origine théorique des couleurs

### a – Renforcement de la couleur verte

**Andradites russes** : Le renforcement de la couleur des andradites russes est probablement dû à la destruction du transfert de charge titane-fer supprimant la constante brune, permettant la prédominance du vert provoqué par la présence de chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ) isolé qui, quand à lui, ne subit pas de modification. Cependant les conditions de traitement restent surprenantes, pourquoi en atmosphère réductrice? Alors que la théorie désigne préférentiellement un traitement en atmosphère oxydante pour changer la valence du fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Les conditions de traitement décrites, si elles sont exactes, ne sont pas explicables actuellement.

**Andradites africaines** : Sur les andradites de cette étude (Madagascar et de Namibie), en supposant que la réaction ait fonctionné et que le changement de valence du fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) s'est produit, il n'a pas donné de vert. Pourquoi? Probablement parce que contrairement aux andradites russes il n'y a pas de chrome détectable pour produire du vert. Mais normalement le fer ferrique isolé est capable comme nous l'avons vu de produire du vert, car on trouve des démantoides avec un vert très prononcé sur les deux gisements africains et pourtant sans chrome. Il y a donc probablement une autre réaction qui intervient.

Les quelques essais réalisés dans le cadre de cette étude n'ont pas permis de mettre en valeur une amélioration du vert, mais le nombre de paramètres entrant en jeu dans ce type de manipulation étant tel (vitesse de montée en chauffe, température et temps de traitement, vitesse de refroidissement, conditions réductrices ou oxydante) qu'il est impossible d'affirmer de manière catégorique que ce traitement est impossible. Une étude plus longue et précise doit être menée pour arriver à conclure.

### b – Renforcement ou création de la couleur brune

L'objectif initial était de produire une couleur verte en détruisant le transfert de charge  $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ , par la transformation la valence du fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Si du fer ferrique a bien été créé, il n'a pas donné de coloration verte.

Nous n'avons pas ajouté de titane lors de la réaction, donc pourquoi la couleur brune s'est elle développée? Ceci est peut être dû à la création ou une amplification d'une autre réaction, peut être un transfert de charge entre le  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ . Le chauffage peut aussi avoir déplacé les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  par diffusion, ce qui peut amplifier le transfert de charge. L'hypothèse de la création de centres colorés doit également être envisagée. Enfin des éléments traces non détectés peuvent aussi jouer dans la création de cette couleur brune.

Le spectre Uv-Vis-PIR d'une andradite devenue brune par chauffage ressemble à celui d'une brune naturelle colorée théoriquement par le transfert de charge titane-fer.

## VII – CONCLUSION

L'objectif initial de cette étude était de découvrir les conditions idéales du traitement de l'andradite pour en améliorer le vert, en partant du principe que les andradites de Madagascar et de Namibie, réagiraient de la même façon que celles de Russie.

Il s'avère que ce traitement, tel que décrit dans la littérature, s'appliquant aux andradites russes ne fonctionne pas sur les andradites africaines, dans le cadre des conditions expérimentales appliquées pour cette étude. Des investigations plus longues devraient permettre de trancher définitivement cette question.

Il serait également intéressant de faire des essais de chauffage sur du démantôïde russe, de la même façon que dans cette étude, en atmosphère réductrice, pour vérifier les informations fournies dans la littérature. Ainsi qu'en atmosphère oxydante, conditions théoriquement idéales pour annuler le transfert de charge titane-fer et permettre à la couleur verte du chrome de prédominer.

Finalement n'obtenant pas de résultat positif à l'objectif initial, cette étude a évolué vers la description en détail des résultats obtenus par chauffage en atmosphère oxydante, produisant globalement un brun ambré. Ce phénomène étant non expliqué et n'ayant jamais été étudié, justifia l'abandon du premier objectif.

Des échantillons de Namibie et Madagascar avec des couleurs initiales brunes ou vertes ont été chauffés jusqu'à 1000°C, nous pouvons en conclure que :

- tous les échantillons sont devenus bruns, à noir (pour ceux initialement brun) ;
- la spectrométrie infrarouge ne permet pas de faire le distinguo entre une andradite brune ou verte et entre un échantillon chauffé ou non ;
- la spectrométrie Uv-Vis-PIR permet d'observer l'évolution de la couleur, mais en aucun cas ne permet de distinguer une andradite non traitée d'une chauffée.

Cette étude a permis de mettre en avant les points suivants :

- l'andradite africaine ne contient pas de chrome et il semble impossible de lui donner une coloration verte plus intense.
- une andradite africaine peut être chauffée en atmosphère oxydante aux environs de 700°C pour la rendre plus brune, et éliminer la couleur verte.
- ce traitement n'est pas détectable, ni par les techniques de gemmologie classique ni par spectrométrie infrarouge ou UV-Vis-PIR.
- la cause du renforcement de la couleur brune n'est pas déterminée, elle doit faire intervenir une autre interaction chimique que celles proposées dans la littérature ;
- les andradites africaines offrent une grande variété d'inclusions, qu'il faudrait décrire plus en détail et identifier par spectrométrie Raman.

Perspectives : Le sujet étant complexe, il faut envisager d'autres études de ce type, si l'on veut imaginer un jour comprendre parfaitement la couleur de l'andradite et ses éventuels traitements. Comme par exemple sur des andradites taillées en lame parallèles, de localités bien spécifiques, avec

une chimie clairement définie (avec un LA-ICP-MS), ce qui devrait permettre une meilleure interprétation des résultats.

Les conditions de traitement doivent être également définies avec plus de rigueur, notamment au niveau des rampes de chauffage/refroidissement et du contrôle de l'atmosphère (réductrice/oxydante). Il serait aussi intéressant de suivre la propriété du changement de couleur, au cours du traitement.

*The initial objective of this study was to discover the ideal conditions of the andradite treatment to improve the green color, with the principle that the andradites of Madagascar and Namibia, would react in the same way as the one of Russia.*

*It turns out that this treatment, such as described in the literature, applying to the Russian andradites does not work on the African andradites, within the framework of the experimental conditions applied for this study. Longer investigations should allow to settle this matter.*

*It would be also interesting to make heating essays on the Russian demantoid, in the same way as in this study, in reducing atmosphere, to verify the information supplied in the literature. As well as in oxidizing atmosphere, ideal conditions in theory, to cancel the titanium-iron charge transfer and allow the green color of the chromium to prevail.*

*Finally without positive result in regards to the initial objective, this study evolved towards the description in details of the results obtained by heating under oxidizing atmosphere, producing globally amber brown. This phenomenon being explained and was never studied, it justified the abandonment of the first objective.*

*Samples from Namibia and Madagascar with initial brown or green colors was heated until 1000°C. Here are the conclusion :*

- all the samples became brown, to black (for those initially brown) ;*
- the infrared spectrometry does not allow to make the distinction between a brown or green andradite nor between a heated sample or not ;*
- the Uv-Vis-NIR spectrometry allows to observe the evolution of the color, but can't distinguish untreated from heated andradite.*

*This study in allowed to advance the following points :*

- the African andradite does not contain chromium and it seems impossible to give it a more intense green coloring ;*
- an African andradite can be heated in aerobic atmosphere in approximately 700°C to make it more brown, and eliminate the green color ;*
- this treatment is not detectable with the basic gemmological instruments and with UV-Vis-NIR and Infrared spectrometry ;*
- the cause of the intensification of the brown color is not determinable, which is probably caused by another chemical interaction never described yet ;*
- the African andradites offers many variety of inclusions, which would need to be more describe and identify by Raman spectrometry.*

*The subject being complex, it is necessary to carry out other studies like this one, if we want to imagine one day to understand perfectly the chemistry of the andradite and it is possible treatments.*

*As for example on andradites cut in parallel blade, of very specific field, with a clearly defines chemistry (with a LA-ICP-MS). What should allow a better interpretation the results. Treatment conditions have to be also defines with more obligatorily, in particular at the level of of heatings / coolings times and atmosphere control (reducing / oxidizing). It would be also interesting to follow the color change property, during the treatment.*

## VII – BIBLIOGRAPHIE

Adamo I., Bocchio R., Diella V., Pavese A., Vignola P., Prosperi L., Palanza V. (2009) Demantoid from Val Malenco, Italy : Review and Update. *Gems & Gemology*, Vol. 45, No. 4, p. 280–287.

Adamo I., Gatta G. D., Rotiroti N., Diella V., Pavese A. (2010) Green andradite stones : gemmological and mineralogical characterisation. *European Journal of Mineralogy*. Vol. 23, No. 1, p. 91-100.

Alferova M. (2005) Heat-treated demantoids and other Russian garnets. *Gems and Jewellery* Vol. 14, No. 2, p. 29-30.

Boehm E. (2006) Gem News International : Update on iridescent andradite from Mexico. *Gems & Gemology*, Vol. 42, No. 2, p. 170-171.

Bukanov V. V. (2006) *Russian gemstones encyclopedia*. Granit, Prague, République tchèque, p. 111-112.

Danet F. (2009) Gem News International : New discovery of demantoid from Ambanja, Madagascar. *Gems & Gemology*, Vol. 45, No 3, p.218-219.

Dedeyne R., Quintens I. (2007) Tables of Gemstone Identification. Glirico, Gent, Belgique, 309 pages.

Douman M., Dirlam D. (2004) Gem News International : Update on demantoid and cat's-eye demantoid from Iran. *Gems & Gemology*, Vol. 40, No.1, p. 67-68.

Du Toit G., Mayerson W., Van Der Bogert C., Douman M., Befi R., Koivula J.I., Kiefert L. (2006) Gemmological Research Conference : Demantoid from Iran. *Gems & Gemology*, Vol. 42, No. 3, p. 131.

Duke J.M., Bonardi M. (1982) Chromian Andradite from Reaume Township, Ontario. *Canadian Mineralogist*. Vol. 20, p. 49-53.

Flies D. (2008) La couleurs des grenats. *Mémoire de DUG*, Université de Nantes, pp. 147. [http://gemnantes.fr/documents/pdf/DUGs/Flies\\_DUG.pdf](http://gemnantes.fr/documents/pdf/DUGs/Flies_DUG.pdf)

Fritsch E., Rossman G.R. (1987) An update on color in gems, part 1 : Introduction and Colors Caused by Dispersed Metal Ions. *Gems & Gemology*, Vol. 23, No. 3, p. 126-139.

Fritsch E., Rossman G.R. (1988) An update on color in gems, part 2 : colors involving multiple atoms and color centers. *Gems & Gemology*, Vol. 24, No. 1, p. 3-15.

Fritsch E., Rossman G.R. (1988) An update on color in gems, part 3 : colors caused by band gaps and physical phenomena. *Gems & Gemology*, Vol. 24, No. 2, p. 81-102.

Fritz E. A., Laurs B.M., Gunter M., Johnston C.L. (2007) Gems News International : Inclusions in andradite from Namibia. *Gems & Gemology*, Vol. 43 , No. 4 , p. 370-373.

Furuya M. (2006) Demantoid garnet - *The legendary gemstone aroused from a century of sleep*, 2<sup>nd</sup> ed., Japan Germany Gemmological Laboratory, Yamanashi-ken, Japan, 31 pages.

Gübelin E.J., Koivula J.I. (1986) *Photoatlas of inclusions in gemstones*. Abc Edition, Zurich, Switzerland, p.112.

Gübelin E.J., Koivula J.I. (2005) *Photoatlas of inclusions in gemstones*, vol. 2. Opinio Verlag, Basel, Switzerland, 829 pages.

- Hainschwang T., Notari F. (2006) The cause of iridescence in rainbow andradite from Nara, Japan. *Gems & Gemology*, Vol. 42, No. 4, p. 248-258.
- Haüy R.J. (1801) *Traité de minéralogie*. Tome II. Publié par le conseil des mines. Paris, France. p. 554-555.
- Hermann B. (1978) Demantoid garnet from Korea, Gemological notes. *Gems & Gemology*, Vol. 16, No. 4, p. 123-124.
- Inns A., Laurs B. M. (2009) Gem News International : Andradite from Erzincan, eastern Turkey. *Gems & Gemology*, Vol. 45, No. 2, p. 142.
- Johnson M.L., Koivula J.I. (1997a) Gem News : Demantoid garnet from Russia and from Namibia. *Gems & Gemology*, Vol. 33, No. 3, p. 222-223.
- Johnson M.L., Koivula J.I., DeGhionno D., McClure S.F., Fritsch E., Hänni H.A., Schmetzer K. (1997b) Gem News : Andradite garnet from Arizona. *Gems & Gemology*, Vol. 33, No. 1, p. 61.
- Johnson M.L., Koivula J.I., DeGhionno D., McClure S.F., Fritsch E., Hänni H.A., Schmetzer K. (1998) Gem News : Andradite garnet from Yemen. *Gems & Gemology*, Vol. 34, No. 3, p. 220.
- Johnson M.L., Koivula J.I., DeGhionno D., McClure S.F., Fritsch E., Hänni H.A., Schmetzer K. (1999) Gem News : Cat's-eye andradite from San Benito County, California. *Gems & Gemology*, Vol. 35, No. 1, p. 48-49.
- Karamelas S., Gaillou E., Fritsch E., Douman M. (2007) Les grenats andradites-démantoïde d'Iran : Zonage de couleur et inclusions. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, No. 160, p. 14-19.
- Keller P.C., Fuquan W. (1986) A survey of the gemstone resources of China. *Gems & Gemology*, Vol. 22, No. 1, p. 8-9.
- Kouznetsov, N. (2006) The past, present, and future of demantoid green garnet from Russia. *Gems & Gemology*, Vol. 42, No. 3, p. 157.
- Koivula J.I. (1987) Gem News : Iridescent andradite garnets. *Gems & Gemology*, Vol. 23, No. 3, p. 173-175.
- Koivula J.I., Kammerling R.C. (1988) Gem News : More on Mexican andradite. *Gems & Gemology*, Vol. 24, No. 3, p. 120-121.
- Koivula J.I., Kammerling R.C. (1991) Gem News : Update from Sri Lanka. *Gems & Gemology*, Vol. 27, No. 4, p. 260-261.
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E. (1994) Gem News : Demantoid garnet from Mexico. *Gems & Gemology*, Vol. 30, No. 3, p. 194.
- Krzemnicki M.S. (1999) Diopside needles as inclusions in demantoid garnet from Russia : a Raman microspectrometric study. *Gems & Gemology*, Vol. 35, No.4, pp. 192-195.
- Laurs B.M. (2003) Gem News International : A new find of demantoid at a historic site in Kladovka, Russia. *Gems & Gemology*, Vol. 39, No. 1, p. 54-55.
- Laurs B.M., Fritsch E., Hänni H.A., Scarratt K., Schmetzer K., Shigley J.E., Smith C.P. (2002) Gem News International : Demantoid garnet from Iran. *Gems & Gemology*, Vol. 38, No. 1, p. 96.
- Mayerson W.M. (2001) Gem Trade Lab Notes : Unusual andradite garnet. *Gems & Gemology*, Vol. 37, No. 1, p.56-57.
- McClure S.F., Kane R.E., Sturman N. (2010) Gemstone enhancement and its detection in the 2000s. *Gems & Gemology*, Vol. 46, No. 3, p. 224.

- Mocquet B., Lulzac Y., Rondeau, B. (2009a) Nouveau gisement d'andradite démantôïde à Madagascar. Université de Nantes, IMN. [http://gemnantes.fr/recherche/autre/demantoide\\_mada.php](http://gemnantes.fr/recherche/autre/demantoide_mada.php)
- Mocquet B., Lulzac Y., Rondeau B., Fritsch E., Le Quéré J., Mohamady B., Crenn G., Lamiraud C., Scalie S. (2009b) Ambanja, premier gisement d'andradite démantôïde gemme à Madagascar. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, No. 169, p. 6-10.
- Nassau K. (1984) *Gemstone Enhancement*. Butterworth Heinemann, Oxford, Royaume-Uni, 221 pages.
- Payne T. (1981) The andradite of San Benito Country, California. *Gems & Gemology*, Vol. 16 No. 6, p.162-173.
- Pezzotta, F. (2010) Andradite from Antetazambato, north Madagascar. *The Mineralogical Record*, Vol. 41, p. 209-229.
- Pezzotta F., Adamo I., Diella V. (2011) Demantoid and Topazolite from Antetazambato, Northern Madagascar: Review and New Data. *Gems & Gemology*, Vol. 47, No. 1, p. 2-14.
- Phillips W. R., and Talantsev A. (1996) Russian demantoid, Czar of the garnet family. *Gems & Gemology*, Vol. 32, No 2, p. 100–111.
- Pradat T., Gauthier J.P. (2011) Test visuel sur l'attraction magnétique des matières gemmes. *Revue de Gemmologie de l'A.F.G.*, No. 175, p.14-18.
- Quinn E.P. (2004) Lab Notes : Cat's-eye Demantoid Garnets, *Gems & Gemology*, Vol. 40, No. 2, p. 164-165.
- Quinn E.P., Laurs B. M. (2005) Gem News International : Demantoid from northern Pakistan, *Gems & Gemology*, Vol. 41, No. 2, p. 176-177.
- Quinn E.P., Laurs B. M. (2007) Gem News International : Andradite from Baluchistan, Pakistan. *Gems & Gemology*, Vol. 41, No. 2, p. 176-177.
- Rondeau B., Fritsch E., Mocquet B., Lulzac Y. (2009a) Ambanja (Madagascar) - A new source of gem demantoid garnet. *InColor*, No. 11, p. 22-24.
- Rondeau B., Mocquet B., Lulzac Y., Fritsch E. (2009b) Les nouveaux grenats démantôïdes d'Ambanja, province d'Antsiranana, Madagascar. *Le Règne Minéral*, No. 90, p. 41-46.
- Rossman G. R. (2009) The Geochemistry of Gems and Its Relevance to Gemology : Different Traces, Different Prices, *Elements*, Vol. 5, No. 3, p.159.
- Schmetzer K., Karampelas S. (2009) Demantoid from a new source. *Gems & Jewellery*, Vol. 18, No. 4, p.10-12.
- Stalder H.A., Wagner A., Graeser S., Stuker P. (1998) Mineralienlexikon der Schweiz, Verlag Wepf & Co. (Basel), p. 38-39.
- Stephenson J., Kouznetsov N. (2009) Major deposits of demantoid around the world. *InColor*, n°11, p. 16-20.
- Stockton C.M., Manson D.V. (1983) Gem andradite garnets. *Gems & Gemology*, Vol. 19, No. 4, p. 202-208.
- Stockton C.M., Manson D.V. (1984) "Fine green" demantoid. *Gems & Gemology*, Vol. 20, n° 3, p. 179.

Stockton C.M., Manson D.V. (1985) A proposed new classification for gem-quality garnets. *Gems & Gemology*, Vol. 17, n° 4, p. 205-218.

Webster R., Jobbins A. E. (1998) *Gemmologists' compendium*. Seventh edition, NAG Press, Londres, 240 pages.

Wilson B. S., Wight W. (1999) Gem andradite garnet from Black Lake, Quebec. *Canadian Gemmologist*, p. 18 -19.

Wilson W.E (1985) What's new in minerals? Tucson show 1985. *Mineralogical Record*, Vol. 16, No. 4, p. 303-304.

## ANNEXES

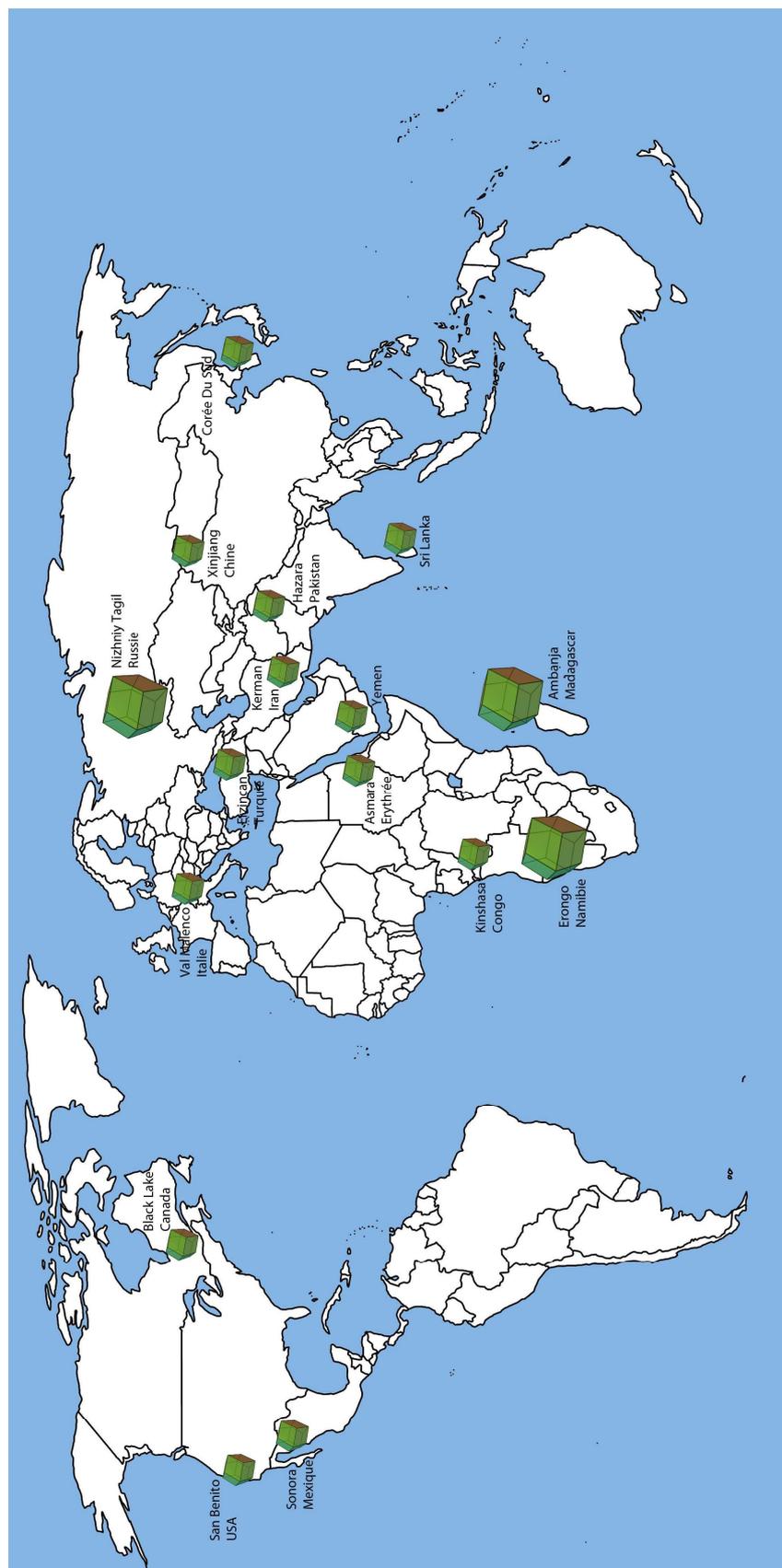
**ANNEXE 1 : Répartitions des occurrences mondiales du démantôide**

**ANNEXE 2 : Suite de la figure 36, phénomène de changement de couleur pour chaque échantillon en photo.**

**ANNEXE 3 : Analyse chimique complète des échantillons par EDS. Les spectres sont en affichage log pour privilégier les pics faibles.**

**ANNEXE 4 : Spectres d'absorption entre 350 et 950 nm, des échantillons avant traitement (tracé noir) et après chauffage à 1000°C (tracé rouge).**

**ANNEXE 1 : Répartitions des occurrences mondiales du démantoïde**

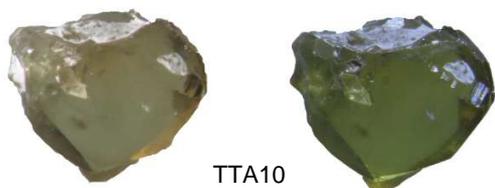


**ANNEXE 2 : Suite de la figure 36, phénomène de changement de couleur pour chaque échantillon en photo.**

Lumière incandescente / Lumière du jour



TTA9



TTA10



TTA11



TTA12



TTA13



TTA14

Lumière incandescente / Lumière du jour



TTA15



TTA16



TTA17



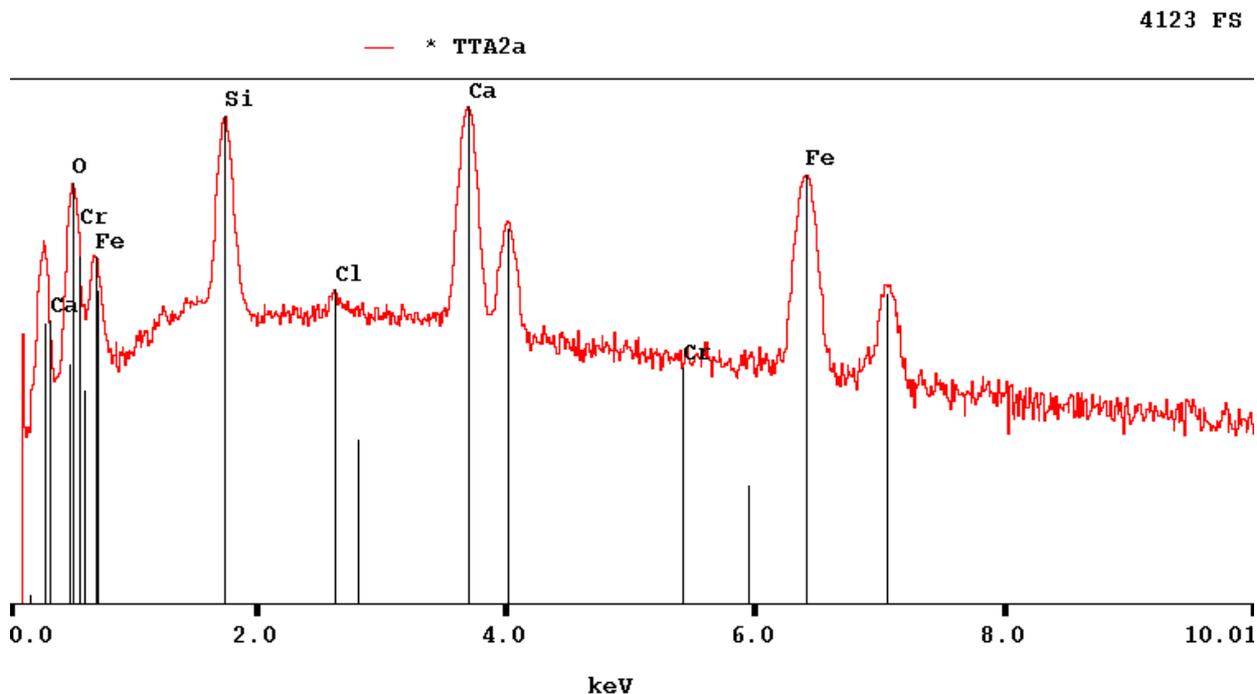
TTA18



TTA19

**ANNEXE 3 : Analyse chimique complète des échantillons par EDS. Les spectres sont en affichage log pour privilégier les pics faibles.**

**TTA2 : Brun-orange, de Madagascar.**



PGT Bulk sample analysis Sun Jun 26 10:13:22 2011

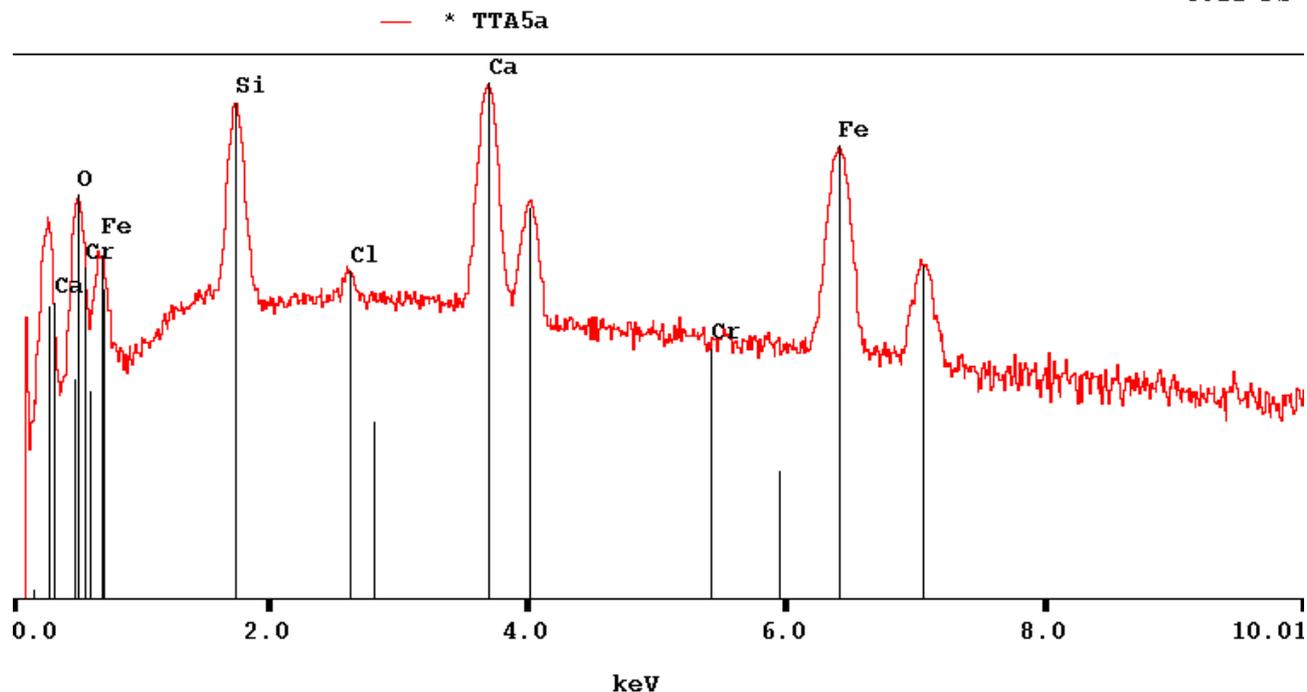
Phi-Rho-Z Method, variable-width filter

Sample /export/home/imix/GEMMO.dir/DUG.dir/110920.DIR.dir/TTA2a.spt  
 Accelerating Voltage: 20.00 keV  
 Takeoff Angle: 37.00 degrees  
 Library for user standards:  
 /imix/spectra/StandardsEnCours.dir/Stand20KV.dir/STDS.dir

Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic %	Intensity
Ca	14.50	24.53	0.85	15.43	19069
Fe	11.06	18.71	1.06	8.44	7186
Si	11.43	19.34	0.79	17.35	13927
O	22.00	37.23	0.00	58.63	3699
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	31
Cl	0.11	0.19	0.15	0.13	181
Total	59.10	100.00		99.98	
Goodness of fit		0.41			

## TTA5 : Brun vert, de Madagascar.

5011 FS



PGT Bulk sample analysis Sun Jun 26 10:04:56 2011

Phi-Rho-Z Method, variable-width filter

Sample /export/home/imix/GEMMO.dir/DUG.dir/110920.DIR.dir/TTA5a.spt

Accelerating Voltage: 20.00 keV

Takeoff Angle: 37.00 degrees

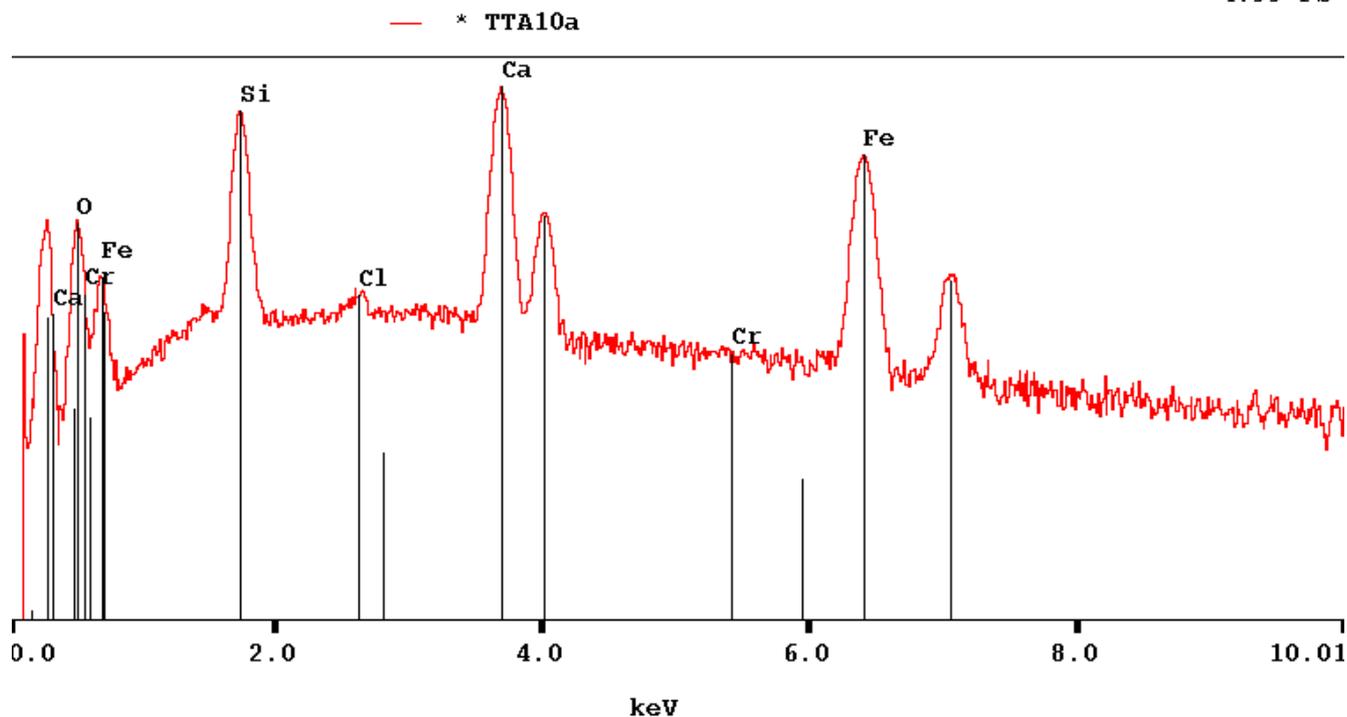
Library for user standards:

/imix/spectra/StandardsEnCours.dir/Stand20KV.dir/STDS.dir

Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic %	Intensity
Ca	17.41	25.29	0.79	16.22	23210
Fe	14.32	20.81	1.03	9.58	9390
Si	12.04	17.50	0.69	16.01	14586
O	24.82	36.07	0.00	57.94	2660
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0
Cl	0.23	0.33	0.18	0.24	306
Total	68.82	100.00		99.99	
Goodness of fit			0.34		

## TTA10 : Vert-jaune, de Madagascar.

4799 FS



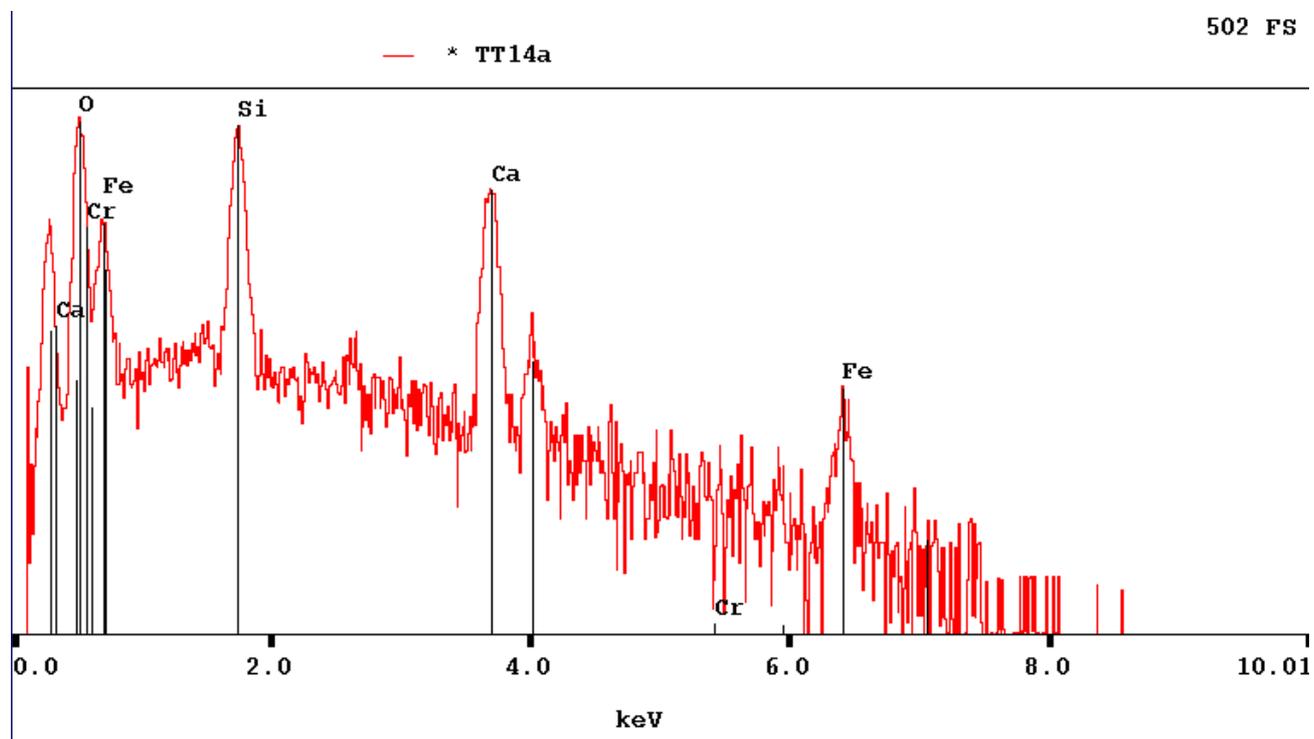
PGT Bulk sample analysis Sun Jun 26 10:17:05 2011

Phi-Rho-Z Method, variable-width filter

Sample /export/home/imix/GEMMO.dir/DUG.dir/110920.DIR.dir/TTA10a.spt  
 Accelerating Voltage: 20.00 keV  
 Takeoff Angle: 37.00 degrees  
 Library for user standards:  
 /imix/spectra/StandardsEnCours.dir/Stand20KV.dir/STDS.dir

Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic %	Intensity
Ca	16.36	25.64	0.83	16.50	21793
Fe	13.43	21.06	1.07	9.72	8819
Si	10.97	17.20	0.71	15.78	13292
O	22.91	35.91	0.00	57.87	1871
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	16
Cl	0.12	0.19	0.12	0.14	238
Total	63.79	100.00		100.01	
Goodness of fit			0.22		

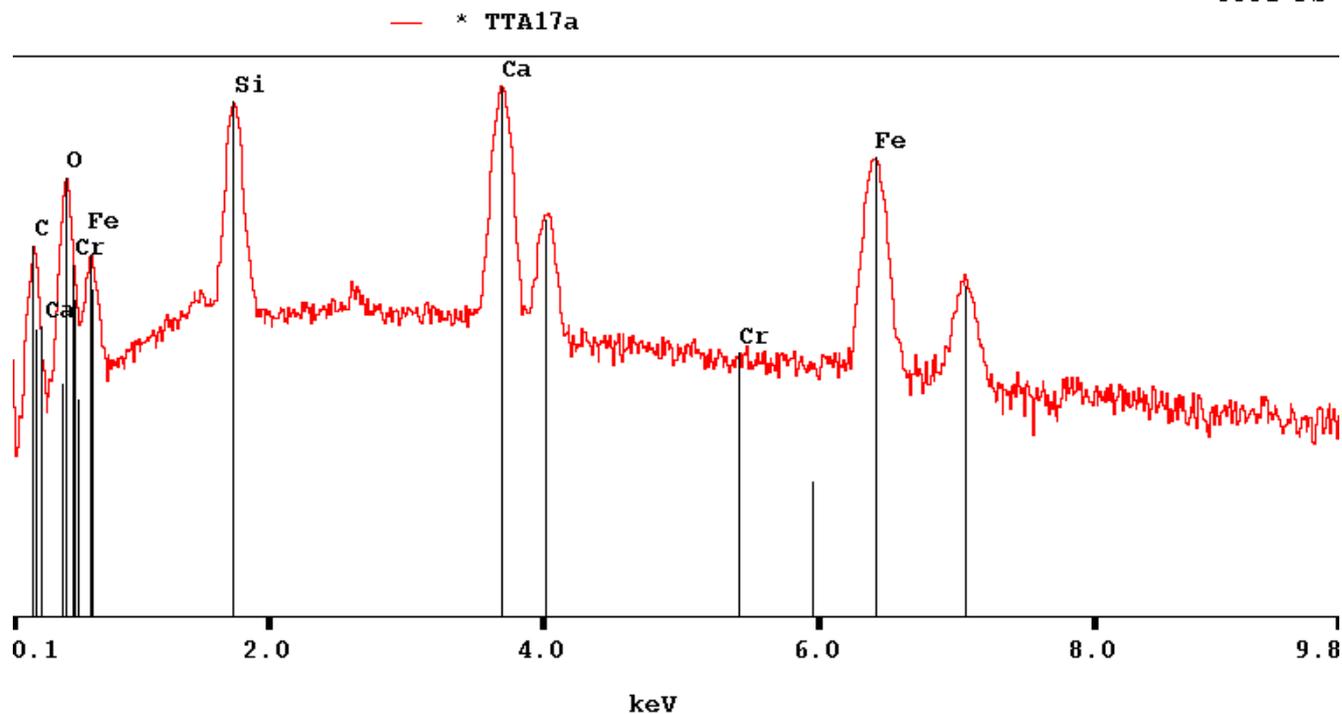
TTA14 : Brun-orange, de Namibie.



Les mauvaises conditions d'analyses de cet échantillon n'ont pas permis d'obtenir de chimie quantitative.

TTA17 : Vert-brun, de Namibie.

3881 FS



PGT Bulk sample analysis Sun Jun 26 09:01:32 2011

Phi-Rho-Z Method, variable-width filter

Sample /export/home/imix/GEMMO.dir/DUG.dir/110920.DIR.dir/TTA17a.spt

Accelerating Voltage: 20.00 keV

Takeoff Angle: 37.00 degrees

Library for user standards:

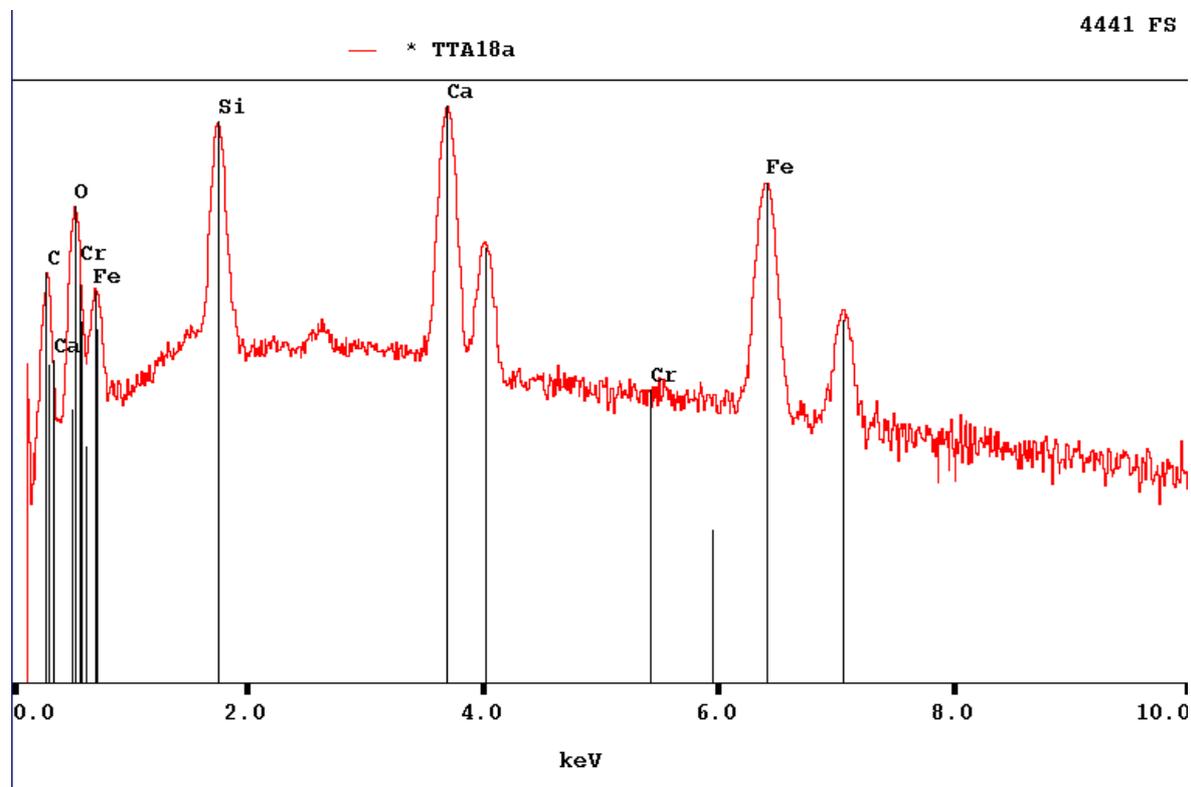
/imix/spectra/StandardsEnCours.dir/Stand20KV.dir/STDS.dir

Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic %	Intensity
Fe	10.42	19.41	1.13	8.82	6744
Ca	13.39	24.93	0.89	15.80	17805
Si	10.00	18.63	0.80	16.83	12251
O	19.75	36.79	0.00	58.37	2994
Cr	0.01	0.01	0.04	0.01	23
Cl	0.12	0.23	0.24	0.16	138

Total	53.69	100.00		99.99	
-------	-------	--------	--	-------	--

Goodness of fit 0.31

## TTA18 : Vert-jaune, de Namibie.



PGT Bulk sample analysis Sun Jun 26 08:47:06 2011

Phi-Rho-Z Method, variable-width filter

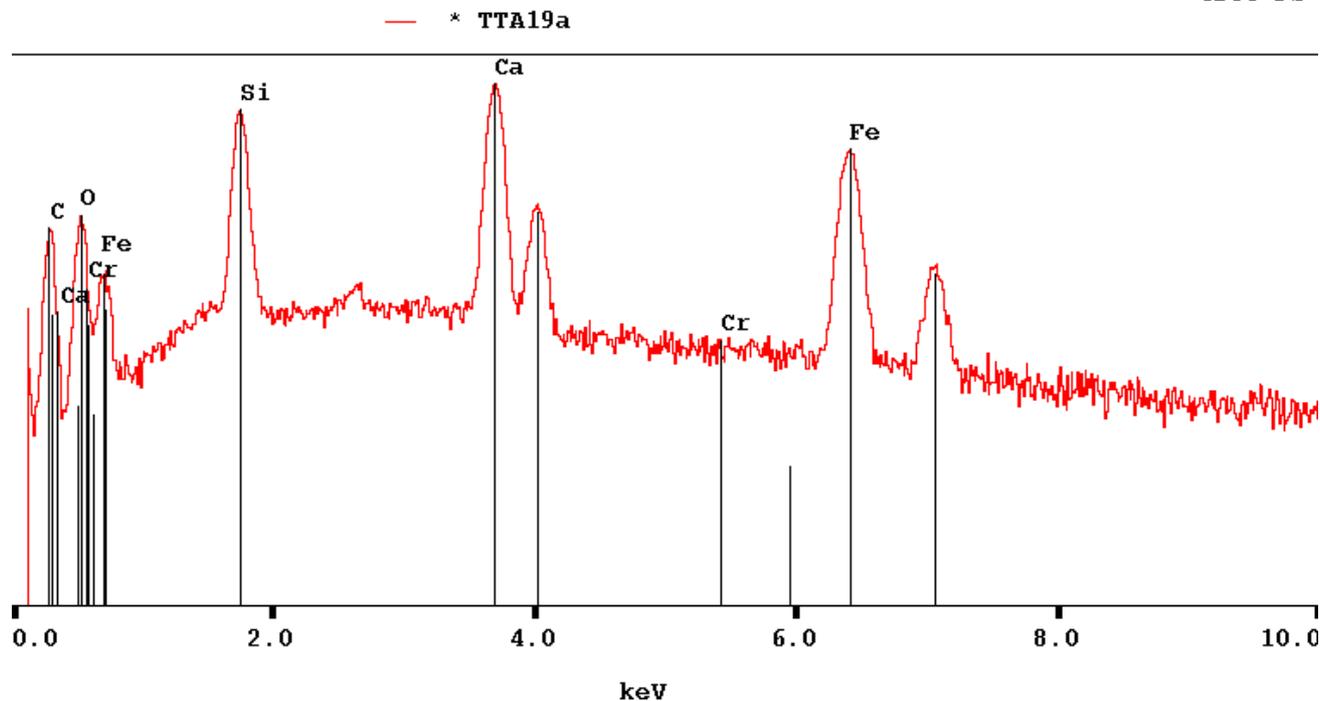
Sample /export/home/imix/GEMMO.dir/DUG.dir/110920.DIR.dir/TTA18a.spt  
 Accelerating Voltage: 20.00 keV  
 Takeoff Angle: 37.00 degrees  
 Library for user standards:  
 /imix/spectra/StandardsEnCours.dir/Stand20KV.dir/STDS.dir

Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic %	Intensity
Fe	12.30	19.71	1.05	8.97	7987
Ca	15.38	24.66	0.82	15.62	20525
Si	11.65	18.68	0.75	16.89	14249
O	22.96	36.80	0.00	58.43	3506
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0
Cl	0.09	0.15	0.09	0.10	239
Total	62.38	100.00		100.01	

Goodness of fit 0.35

TTA19 : Vert, de Namibie.

4256 FS



PGT Bulk sample analysis Sun Jun 26 08:53:16 2011

Phi-Rho-Z Method, variable-width filter

Sample /export/home/imix/GEMMO.dir/DUG.dir/110920.DIR.dir/TTA19a.spt

Accelerating Voltage: 20.00 keV

Takeoff Angle: 37.00 degrees

Library for user standards:

/imix/spectra/StandardsEnCours.dir/Stand20KV.dir/STDS.dir

Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic %	Intensity
Fe	12.19	21.69	1.15	10.09	8042
Ca	14.69	26.15	0.89	16.95	19607
Si	9.26	16.49	0.75	15.24	11181
O	19.93	35.48	0.00	57.59	1736
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	29
Cl	0.10	0.19	0.14	0.13	196
Total	56.17	100.00		100.00	

Goodness of fit 0.17

ANNEXE 4 : Spectres d'absorption entre 350 et 950 nm, des échantillons avant traitement (tracé noir) et après chauffage à 1000°C (tracé rouge).

