

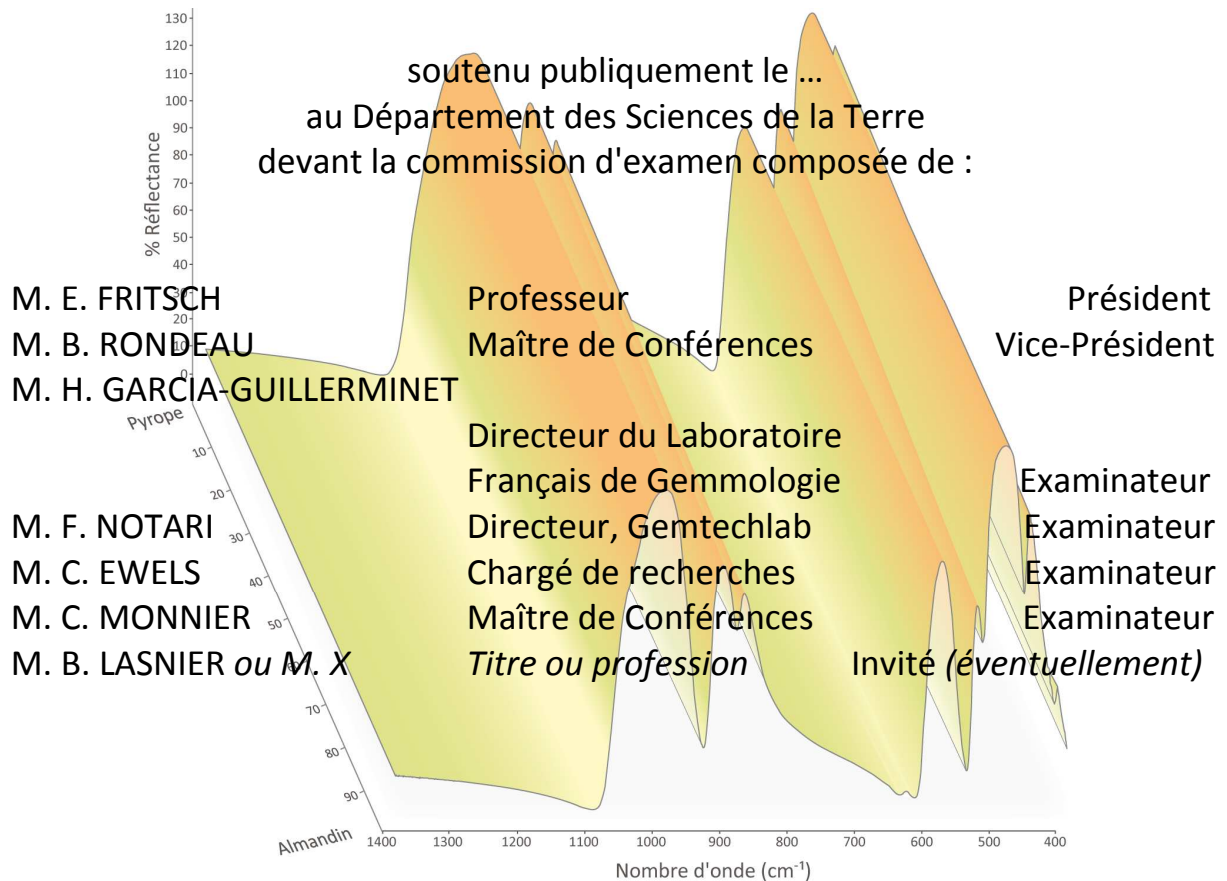
2009-2010

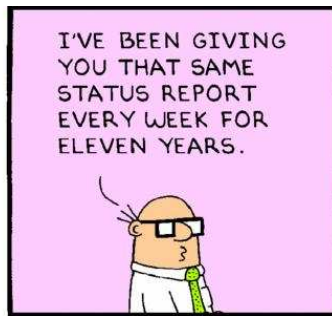
DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

présenté
devant l'université de Nantes
U.F.R. des Sciences et des Techniques

par
M. Yann MAQUIGNON

ÉTUDE SPECTRALE DE LA SOLUTION SOLIDE DES PYRALSPITES
PAR MÉTHODE DE RÉFLECTANCE SPÉCULAIRE EN INFRAROUGE





Dilbert, Scott Adams

SOMMAIRE

PRODROME

Partie 1 : Etat des lieux

I.	Contexte historique.....	1
1.	Le terme grenat dans l’histoire	1
2.	L’attrait pour le grenat en tant que gemme	2
II.	Cristallographie/Cristallochimie.....	3
1.	Agencement structurel	3
2.	Solutions solides, un mélange de pôles purs	4
III.	Classification et nomenclature.....	7
1.	D'un point de vue scientifique	7
2.	Ou d’un point de vue commercial.....	9
IV.	Spectroscopie vibrationnelle.....	13
1.	Principe.....	13
2.	Vibration du réseau : petite mise au point	13
3.	Approche théorique des modes normaux de vibration d’un grenat	15
4.	Assignation spectrale des modes vibratoires	16
5.	Etat des connaissances de la spectroscopie infrarouge des Pyralpspites	20
5.1.	Spectres des pôles purs.....	21
5.2.	Relations entre fréquence vibrationnelle, structure et composition des pôles purs : cas des modes internes de SiO_4	21
5.3.	Evolution spectrale le long des séries binaires	25
5.4.	Influence spectrale d'éléments en impureté	27
5.5.	Ordre-désordre et symétrie	28

Partie 2 : Investigation

V. Matériel et méthodes	29
1. Matériel.....	29
2. Méthodes	30
2.1. Gemmologie classique	30
2.2. Gemmologie de laboratoire	32
2.3. Préparation supplémentaire	38
VI. Résultats.....	39
1. Analyse chimique	39
2. Complément UV-Vis	42
3. Spectroscopie par méthode de réflectance spéculaire en infrarouge	44
3.1. Tests préliminaires	44
3.2. Evolution spectrale le long des axes binaires	49
3.3. Evolution de la bande de réflectance liée à ν_4	63
3.4. Déformation du tétraèdre SiO_4	64
VII. Discussion.....	65
1. Gemmologie classique : avantages et limites.....	65
2. Apport de la spectroscopie infrarouge par méthode de réflectance spéculaire.....	67
2.1. Base de données	67
2.2. Déduction de l'espèce sur la base des fréquences vibrationnelles.....	70
2.3. Double réfraction anormale.....	73
2.4. Evolution des profondeurs spectrales	74
VIII. Conclusion	75

BIBLIOGRAPHIE

REMERCIEMENTS

ANNEXES

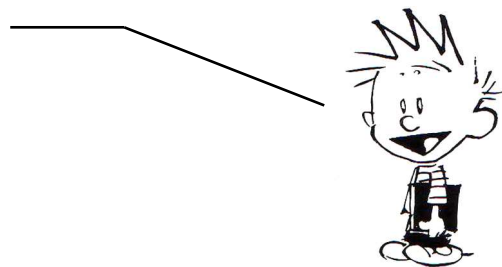
PRODROME

L'idée de ce sujet est née d'une conversation avec M. Notari, conversation au cours de laquelle la question du pouvoir discriminant de la réflectance spéculaire pour distinguer deux gemmes d'une même solution solide a été soulevée.

Appréciant les grenats pour leur éventail de couleurs variées, ce sujet me permettait non seulement d'aborder leur nomenclature gemmologique et d'en comprendre les subtilités mais aussi de me familiariser avec l'outil incontournable qu'est la spectroscopie infrarouge pour un laboratoire d'expertise gemmologique. En outre, je trouvais intéressant et enrichissant de comparer les informations délivrées par cet instrument de haute technologie avec les méthodes classiques de gemmologie.

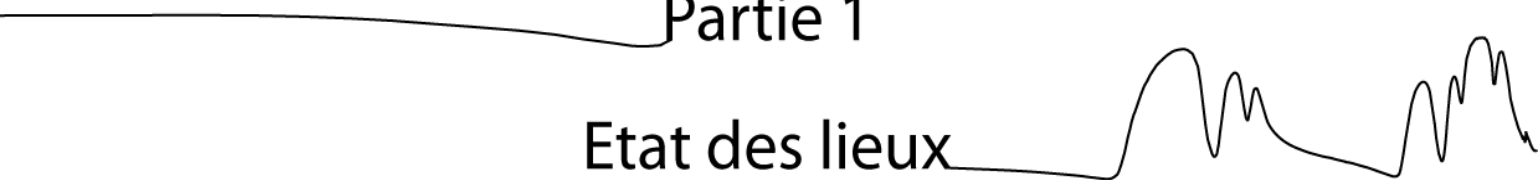
Pour approfondir ce thème en détail, j'ai choisi de limiter mon étude aux Pyralspites (pyrope-almandin-spessartite). Le but de ce travail était de savoir qualifier précisément le type de grenat auquel j'avais à faire sur la base de ses vibrations moléculaires.

L'étude n'avait plus qu'à débiter ...



Partie 1

Etat des lieux



I. Contexte historique

1. Le terme grenat dans l'histoire

C'est sous le terme d'*anthrax* que le philosophe Théophraste (~322 - ~288 av. J.-C.) évoque le grenat pour la première fois. Mais sous cette même dénomination, il semble aussi bien regrouper le grenat que l'onyx ou l'obsidienne et les charbons de bois (Rouse, 1986). Cependant, par opposition à ces derniers, il le qualifie d'incombustible, ce qui sera source de malentendu pour ses successeurs. Ce qualificatif suggère en effet que Théophraste évoque le corindon qui ne fond pas lorsqu'il est chauffé à l'aide d'une sarbacane sur du charbon ardent, ce qui n'est pas le cas du grenat. Comme l'explique Rouse (1986), Théophraste fait probablement référence au fait que, malgré le feu interne qui semble se consumer lorsque l'on regarde la pierre, le grenat ne fond pas.

Des écrits de Pline l'Ancien (23 - 79 ap. J.-C) jusqu'au Moyen Age, le grenat sera désigné par le terme *carbunculus* (chardon ardent) dont dérive escarboucle en français (Deville, 1995). Mais là encore, diverses gemmes de couleur rouge sont vraisemblablement désignées sous ce même nom comme par exemple le rubis ou le spinelle (Rouse, 1986).

L'origine du mot grenat n'est pas établie avec certitude. Selon le philosophe et théologien Albert le Grand (1193 – 1280), il dérive probablement du latin *malum granatum* ("pomme à grain", "grenade"). Pour d'autres, il dérive de l'ancien français *pume grenate* désignant la pomme de Grenade (Deville, 1995). Les deux étymologies renvoient toutefois au fruit comestible du grenadier dont les pépins étaient à la base d'une teinture écarlate (Deville, 1995). Avant 1150, le mot grenat est employé pour désigner une couleur et ce n'est qu'au XIV^{ème} siècle qu'il devient un substantif désignant des pierres fines ou précieuses diverses (Deville, 1995).

Il faudra attendre la naissance de la cristallographie moderne, aux XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles, pour que grenat désigne une famille de minéraux définis, non seulement de couleur rouge, mais aussi jaune, vert, orange, noir ou même incolores (Deville, 1995) (*Figure 1*).



Figure 1. Palette chromatique de la famille des grenats (extraits de la Collection Salustre).

2. L'attrait pour le grenat en tant que gemme

Les plus anciennes traces archéologiques de cette pierre remontent à l'ancienne Egypte. Les momies de certains tombeaux étaient en effet parées de colliers ornés de grenats, accompagnant leur passage dans l'au-delà (Farrington, 1903).

Au IV^{ème} siècle avant J.-C, l'expansion de l'Empire Perse par Alexandre le Grand (356 - 323 av. J.-C.) autour du bassin méditerranéen et en Asie profite au commerce des gemmes, les nouvelles routes commerciales aussi bien maritimes que terrestres se développant (Rouse, 1986). A l'époque hellénistique, les principaux centres marchands sont Carthage et Massilia (Marseille). Les grenats de Bohême, connus dès l'âge de Bronze, auraient été commercialisés à Massilia tandis que ceux en provenance d'Afrique auraient été vendus à Carthage (les "rubis de Barbarie") (Deville, 1995; Rouse, 1986; Lind, 1999). La région miletienne, en actuelle Turquie, est alors une zone d'exploitation importante. Mêlé au rubis, le grenat est exporté vers le port d'Antioche, au Sud, et vers l'Inde (Rouse, 1986).

Durant la période de domination romaine en Grèce, d'autres centres marchands semblent se déployer. C'est par exemple le cas de Lisbonne, de l'Espagne ou encore de l'Arabie. Pline l'Ancien apporte aussi plus de précision sur la provenance des gemmes africaines. L'Ethiopie et l'Egypte sont évoquées de même que le rôle des *Nasamones* et des *Troglodytes*, peuples nomades vivant dans le désert libyque (Rouse, 1986). Alabanda (Turquie), d'où dérive le mot almandin (Deville, 1995), semble être un centre de taille important à cette époque (Rouse, 1986 & Lind, 1999).

En 1609, Boëtius de Boodt (1550 - 1626) parle des grenats de Pégou, un royaume dans le sud du Myanmar (Rouse, 1986).

George Pauer (1494 – 1555), plus connu sous le nom de Georgius Agricola, décrit pour la première fois les grenats de Bohême (Rouse, 1986). Ces grenats d'un rouge profond (*Figure 2*), très populaires à l'ère victorienne, sont exploités dans une région située à ce qui correspond actuellement à la République Tchèque. Dès le XVI^{ème} siècle, Turnov et Prague constituent des centres de taille de grande influence (Schlüter & Weitschat, 1991).



Figure 2. Grenats de Bohême (FN-3273).

Selon la charte des gemmes les plus courantes du Gemological Institute of America (1992), le grenat représente aujourd'hui le néosilicate le plus commun sur le marché.

II. Cristallographie/Cristallochimie

1. Agencement structurel

A quelques exceptions près¹ (Deville, 1995), les grenats forment une famille de minéraux silicatés de la classe des néosilicates. La quasi-totalité appartient au système cubique (holoédrie) mode I et au groupe de symétrie $la\bar{3}/d$. Certaines variétés possèdent des symétries quadratiques voire orthorhombiques (Deville, 1995).

La formule générale, découverte en 1967, s'écrit $X_3^{2+} Y_2^{3+} (ZO_4)_3^{4-}$ où :

- X est un élément de degré d'oxydation +II, en site cubique déformé (coordinance 8) : Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ou Ca^{2+} généralement ;
- Y est un élément de degré d'oxydation +III, en site octaédrique (coordinance 6) : Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{3+} , Ti^{3+} ou V^{3+} généralement ;
- Z est un élément de degré d'oxydation +IV, en site tétraédrique plus ou moins déformé (coordinance 4) : Si^{4+} ou Ti^{4+} .

Ces différents polyèdres structuraux s'assemblent soit par leurs sommets soit par leurs arêtes (*Tableau 1*) ce qui assure l'équilibre des charges électroniques de l'ensemble. Une des particularités de la structure réside dans le fait que les octaèdres YO_6 ne partagent pas d'arêtes entre eux (*Figure 3*).

Polyèdre	Lien
Tétraèdre	4 sommets avec l'octaèdre
	4 sommets avec le dodécaèdre
Octaèdre	2 arêtes avec le dodécaèdre
	6 sommets avec le tétraèdre
Dodécaèdre	6 arêtes avec le dodécaèdre
	4 sommets avec le tétraèdre
	2 arêtes avec le tétraèdre
	4 arêtes avec l'octaèdre
	4 arêtes avec le dodécaèdre

Tableau 1. Lien entre les polyèdres dans un grenat. D'après Geiger, 2004.

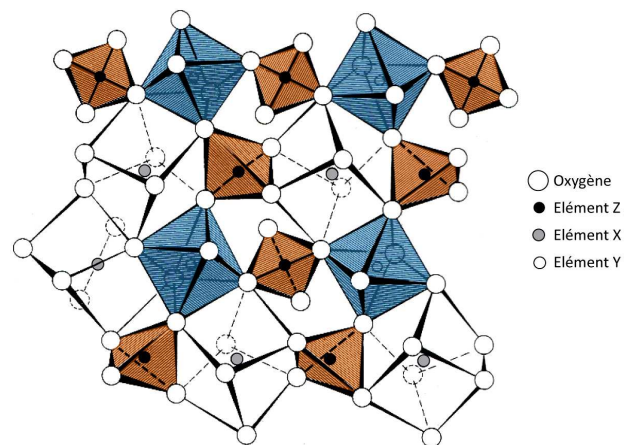


Figure 3. Structure du grenat projetée selon l'axe z.

D'après Novak & Gibbs, 1971.

Les tétraèdres sont figurés en orange, les octaèdres en bleu et les cubes déformés sont en blanc. Soulignons l'alternance des tétraèdres ZO_4 et des octaèdres YO_6 .

Le grenat possède 20 atomes par formule unitaire et 8 formules unitaires par maille soit 160 atomes par maille (Novak & Gibbs, 1971).

¹ Cryolithionite, Berzeliite, Manganberzeliite, Hydroandradite, Hydrogrossulaire, Palenzonaite et Yafsoanite

2. Solutions solides, un mélange de pôles purs

Les grenats constituent une solution solide c'est-à-dire qu'ils possèdent une composition chimique (et donc des propriétés physiques) intermédiaire entre plusieurs constituants purs. Ces corps purs, définis comme espèces par l'International Mineralogical Association (2009), sont des minéraux fictifs de composition chimique théorique et idéale que l'on nomme pôle pur. Bien qu'inexistants dans la nature (Deville, 1995), leur synthèse a été réalisée en laboratoire (Geiger, 1998 e.g.).

Les pôles purs les plus courants sont :

Le Pyrope (Deer *et al.*, 1992)

Etymologie : *pyropôs* (grec) ou *pyropus* (latin) = semblable au feu.

Il s'écrit pirope avant 1552.

Inventeur : Werner, 1803

Formule chimique : $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$

L'Almandin (Novak & Gibbs, 1971)

Etymologie : déformation d'Alabanda, en actuelle Turquie

Inventeur : Georgius Agricola, 1546

Formule chimique : $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$

La Spessartine (ou Spessartite) (Novak & Gibbs, 1971)

Etymologie : massif de Spessart, Allemagne

Inventeur : Beudant, 1832

Formule chimique : $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$

Le Grossulaire (Deer *et al.*, 1992)

Etymologie : analogie au fruit du groseillier à maquereaux *Ribes grossularia*

Inventeur : Werner, 1811

Formule chimique : $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$

L'Andradite (Novak & Gibbs, 1971)

Etymologie : dédiée au minéralogiste brésilien J.B. d'Andrada e Silva

Inventeur : Dana, 1868

Formule chimique : $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$

● L'Ouvarovite (ou Uvarovite) (Deer *et al.*, 1992)

Etymologie : Dédicée au politique russe S.S. Uvarov

Inventeur : Hess, 1832

Formule chimique : $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$

Dans ce mémoire, nous évoquerons également un pôle moins commun :

● La Goldmanite (Moench & Meyrowitch, 1964)

Etymologie : dédiée au pétrographe américain M.I. Goldman

Inventeur : Moench & Meyrowitz, 1964

Formule chimique : $\text{Ca}_3\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3$

Chaque pôle pur possède ses caractéristiques propres. Le tableau 2 en récapitule certaines qui nous seront utiles dans ce mémoire.

Espèce	Cation X^{2+}	Rayon de X^{2+}	Masse de X^{2+}	Longueur Si-O	Longueur Al-O	Longueur X-O(2)	Longueur X-O(4)	Paramètre de maille
Pyrope	Mg^{2+}	0.66 Å	24.305 u	1.634 Å	1.886 Å	2.197 Å	2.340 Å	11.46 Å
Almandin	Fe^{2+}	0.74 Å	18.998 u	1.635 Å	1.890 Å	2.221 Å	2.371 Å	11.53 Å
Spessartite	Mn^{2+}	0.80 Å	54.938 u	1.640 Å	1.901 Å	2.246 Å	2.404 Å	11.62 Å
Grossulaire	Ca^{2+}	0.99 Å	40.078 u	1.646 Å	1.926 Å	2.322 Å	2.498 Å	11.85 Å

Tableau 2. Caractéristiques de certains pôles purs à température ambiante (293 K)

(Hänni, 1999; Lide, 2001-2002; Geiger, 2004).

Les mélanges entre les différents pôles peuvent être continus ou non comme figuré sur le schéma 4. Le degré de miscibilité est notamment dépendant du rayon ionique des divers éléments se substituant dans la charpente silicatée.

La première règle de Goldschmidt énonce que *deux ions peuvent se substituer l'un l'autre dans un cristal lorsque leurs rayons ioniques ne diffèrent pas de plus de 15%. De 15% à 30%, la substitution peut se faire mais elle est partielle.*

Cela explique non seulement la miscibilité interne partielle de chacun des sous-groupes représentés en vert et orange sur la figure 4 mais aussi la lacune de miscibilité entre les grenats calciques et les autres : l'ion calcium Ca^{2+} , de grand rayon ionique (19% plus grand que Mn^{2+} , 25% plus grand que Fe^{2+} et 33% plus grand que Mg^{2+} - cf. Tableau 2), ne s'incorpore pas dans la structure à basse température (Hänni, 1999 ; Deville, 1995).

La composition chimique d'un grenat est donc source d'informations quant aux conditions géologiques qui prévalent à sa formation. Température et pression ont des effets antagonistes sur le volume des sites. Une augmentation de température provoquera un effet similaire à une diminution de pression.

Pour une solution solide entre le grossulaire et le pyrope, sous de faibles pressions, les sites cubiques déformés sont légèrement trop larges pour accueillir les cations Mg^{2+} et sont donc principalement occupés par des cations Ca^{2+} de dimension supérieure. Sous des pressions plus élevées en revanche, ces sites rétrécissent de sorte qu'il y ait occupation préférentielle de ceux-ci par Mg^{2+} , expliquant ainsi la présence du pyrope comme phase haute pression des grenats (Abreal, 2007 ; Hänni, 1999).

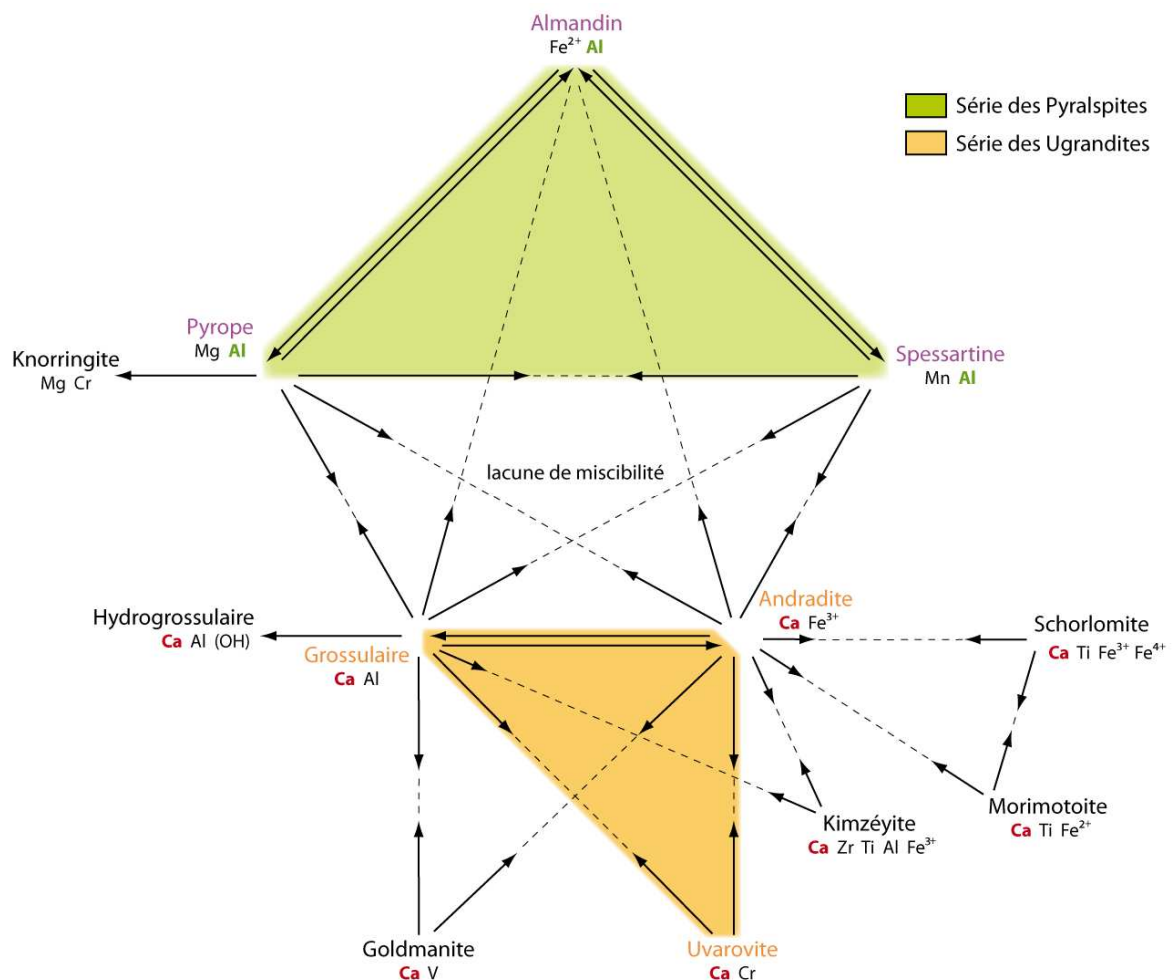


Figure 4. Miscibilité de quelques pôles purs de la famille des grenats. Les flèches renseignent sur le degré de miscibilité des différents pôles.

D'après Hänni, 1999 et Poirot, 2008 in Flies, 2008.

III. Classification et nomenclature

1. D'un point de vue scientifique

La première tentative de classification semble remonter au temps de Pline l'Ancien. Conformément aux us de son temps, celui-ci subdivise les grenats en deux classes, mâle et femelle d'une part et selon leurs origines géographiques d'autre part (Deville, 1995 ; Rouse, 1986). Il définit les pierres mâles, plus appréciées, comme présentant une couleur profonde, sombre à l'opposé des gemmes femelles, plus lumineuses (Rouse, 1986).

Depuis Winchell en 1933, il est de coutume de subdiviser la famille des grenats sur la base de leurs éléments divalents (Deville, 1995).

Deux groupes sont ainsi distingués (*Figure 4*) :

- Les grenats alumineux ($Y = Al^{3+}$ en site octaédrique et $X \neq Ca^{2+}$ en site cubique déformé) comprenant le **pyrope**, l'**almandin** et la **spessartine** forment le groupe des Pyralspites (contraction des premières lettres de ces trois espèces).
- Les grenats calciques ($X = Ca^{2+}$ en site cubique déformé) comprenant l'**uvarovite**, le **grossulaire** et l'**andradite** forment le groupe des Ugrandites (contraction des premières lettres de ces trois espèces).

A l'intérieur de ces groupes, les minéralogistes ont cherché à définir, par commodité, des catégories utiles aux gemmologues. Les frontières établies étant purement arbitraires, plusieurs schémas ont vu le jour. Bien que certains auteurs défendent encore leurs subdivisions (voir Hanneman, 2000), la grande majorité se base aujourd'hui sur la classification de Manson & Stockton (1985) pour ce qui concerne les Pyralspites.

Sa création aura pris près de 50 ans !

En 1942, Anderson, sur la base de l'indice de réfraction et de la masse spécifique, scinde la série continue entre les pôles pyrope et almandin en trois catégories : pyrope, pyrope-almandin et almandin (Hanneman, 1983) (*Figure 5*). En 1981, Manson & Stockton étudient 96 grenats sur la base de 24 variables. L'analyse factorielle menée montre que l'indice de réfraction et la masse spécifique (entre autres) permettent de discriminer très significativement les gemmes le long de la série isomorphique pyrope-almandin. Ils construisent alors un diagramme similaire à celui d'Anderson (*Figure 6*).

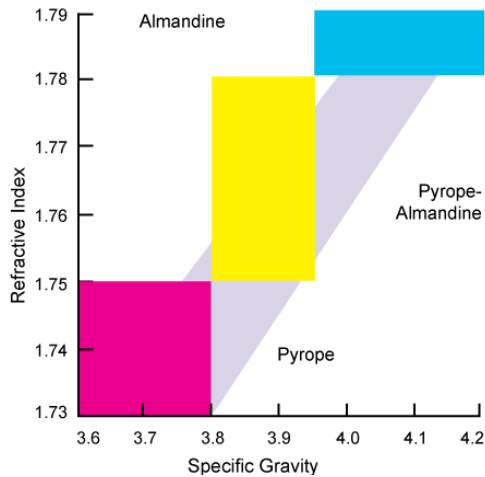


Figure 5. Relation entre l'indice de réfraction et la masse spécifique de grenats de la série pyrope-almandin obtenue par Anderson en 1942 (Hanneman, 1983).

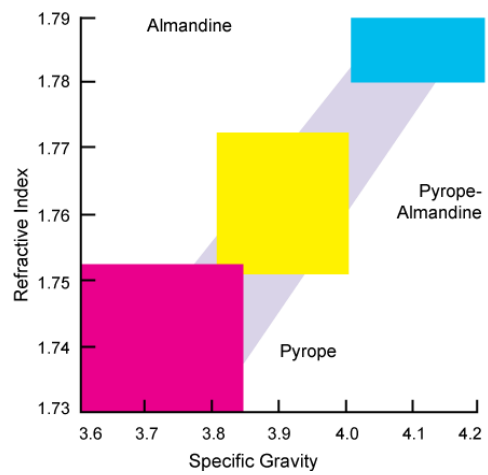


Figure 6. Relation entre l'indice de réfraction et la masse spécifique de grenats de la série pyrope-almandin obtenue par Manson & Stockton en 1981 (Hanneman, 1983).

Les rectangles figurent les catégories ainsi créées. La région de couleur lavande représente le champ des grenats rouges à violets décrits.

Pourtant, comme le montre Hanneman (1983), aucune de ces deux conclusions n'est satisfaisante. Les catégories créées ne couvrent pas l'ensemble des possibilités envisageables entre ces deux pôles. D'autre part, les catégories déduites de l'analyse de Manson & Stockton se chevauchent partiellement. Pour remédier à cela, Hanneman (1983) propose de s'appuyer sur l'indice de réfraction. Les catégories ainsi créées permettent de décrire tous les cas de figure envisageables (Figure 7).

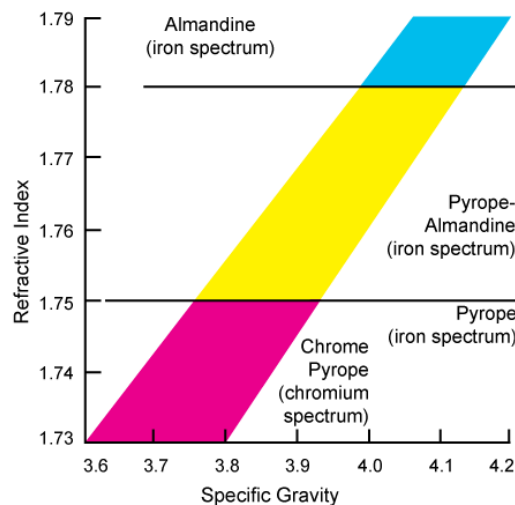


Figure 7. Modèle proposé par Hanneman (1983) suite aux travaux de Manson & Stockton (1981).

En 1985, Manson & Stockton élargissent leur investigation à plus de 500 grenats et proposent le diagramme ternaire illustré ci-dessous (*Figure 8*).

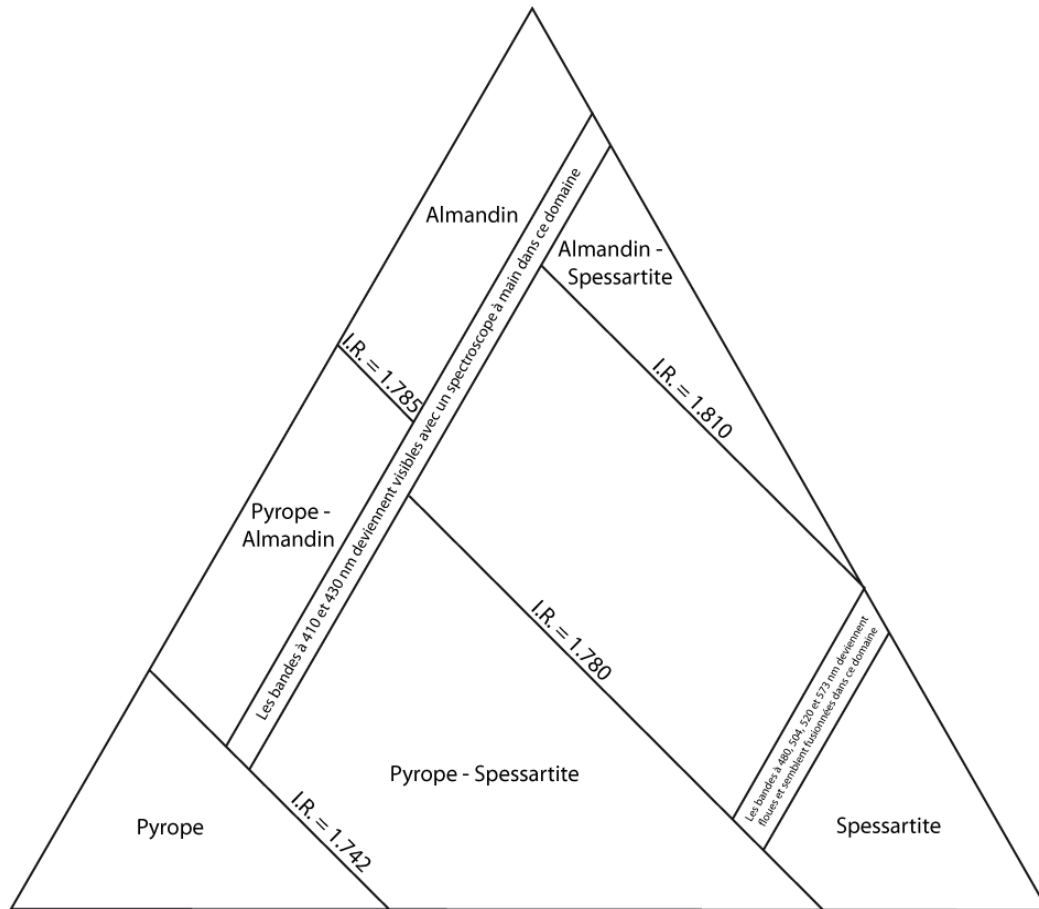


Figure 8. Diagramme ternaire proposé par Manson & Stockton (1985).

Les différentes régions sont délimitées par des indices de réfraction (I.R.) ainsi que par des caractéristiques spectrales. La localisation de ces frontières est corrélée à la composition chimique des échantillons étudiés.

2. Ou d'un point de vue commercial

Pour les grenats Pyralspites, il est courant de trouver sur le marché des noms de variété, plus vendeurs que les noms scientifiques afin de séduire la clientèle. Une variété constitue une entité de rang inférieur à celui d'espèce. Elle possède les mêmes caractéristiques, chimique et structurale, fondamentales de l'espèce à laquelle elle appartient mais en diffère par des singularités manifestes comme par exemple une couleur particulière.

Le tableau suivant est une énumération non exhaustive d'appellations que l'on peut trouver dans le commerce (Hanneman, 2000¹; Noguès, 1999²; Lind, 1999³; Manson & Stockton (1984)⁴; Kyupers [*on line*]⁵; Free Form Artists [*on line*]⁶). Les dénominations les plus courantes sont évoquées en premier.

Nom de la variété	Description	Correspondance
<i>Rhodolite</i> ¹	Grenat arborant du pourpre selon le G.I.A.	Pyrope Pyrope-Almandin
<i>Color Change</i> ¹	Grenat dont la couleur varie de plus de 20° sur un cercle chromatique lorsque observé à la lumière du jour ou sous une lumière incandescente ou fluorescente.	Pyrope-Spessartine
<i>Color Shift</i> ^{1,4}	Grenat présentant une couleur différente lorsqu'il est observé en réflexion ou en transmission.	Pyrope Pyrope-Spessartine Spessartine
<i>Malaya</i> (ou <i>Malaia</i>) ^{1,3,6}	Grenat de couleur orange à sous teinte jaune à rouge orangé voire rosé. Signifie en <i>swahili</i> "n'appartient pas à la famille" pour désigner des grenats dont la couleur est défectueuse en regard des rhodolites que les marchands kenyans et tanzaniens avaient l'habitude de négocier. Ces grenats peuvent aussi montrer des variations de couleur selon la source lumineuse (<i>Color Change/Shift</i>).	Pyrope Pyrope-Spessartine
<i>Hollandine</i> ¹ / <i>Mandarine</i> ¹	Grenat orange. Le terme <i>Hollandine</i> fait référence à aux Princes d'Orange, stathouders de Hollande. Cependant, du fait de la confusion avec un autre minéral, la hollandite, le terme a laissé place à celui de mandarine en référence à la couleur du fruit.	Spessartine
<i>Chrome Pyrope</i> ^{1,2,5}	Grenat rouge. Sa seconde appellation, <i>Arizona Anthill</i> , fait référence à son excavation par les fourmis lors des travaux de terrassement autour de la fourmilière. Notons qu'il ne vient pas forcément d'Arizona. <i>Rubis d'Arizona</i> , <i>rubis du Montana</i> et <i>rubis du Cap</i> sont des synonymes désuets.	Pyrope
<i>Cachemirine</i> (<i>Kashemirin</i>) ¹	Grenat du Pakistan. Allusion aux saphirs prisés du Cachemire.	Spessartine
<i>Maralambo</i> ¹	Grenat malgache désignant une localité d'où sont extraits des pierres orange à rouge.	Almandin Almandin-Spessartine Spessartine- Pyrope

<i>Champagne Imperial Malaia</i> ¹	Grenat Malaia de couleur jaune paille délavé.	Pyrope Pyrope-Spessartine
<i>Indigo Rhodolite</i> ¹	Grenat à changement de couleur.	Pyrope-Spessartine
<i>Raspberry Rhodolite</i> ¹	Grenat de couleur framboise (terme introduit en 2000).	Pyrope Pyrope-Almandin
<i>Grape</i> ¹	Grenat de couleur comparable au jus de raisin Welch's.	Almandin Pyrope-Almandin
<i>Cranberry</i> ¹	Grenat d'un rouge comparable à celle de la baie de canneberge.	Pyrope Pyrope-Almandin
<i>Orangéite</i> ⁵	Grenat de couleur orange. Une variété orange de la thorite porte déjà ce nom.	Spessartine
<i>Hyacinthe de Compostelle</i> ⁵	Grenat rouge opaque rappelant la couleur du genre d'Asparagales du même nom.	Almandin (?)
<i>Rubis Alabandine</i> ⁵	Grenat venant d'Alabanda, ancienne ville d'Asie mineure, située en actuelle Turquie.	Almandin
<i>Spinelle de Candy</i> ^{2,5}	Grenat rouge sri lankais.	Pyrope-almandin ou Almandin (?)
<i>Spinelle d'Arizona</i> ⁵	Grenat rouge foncé d'Arizona ou d'Utah.	Pyrope
<i>Rubino-di-Rocca</i> ⁵	Grenat rouge à sous teinte pourpre.	Pyrope-Almandin ou Almandin (?)
<i>Rubis de roche (Rock ruby)</i> ⁵	Grenat rouge.	Pyrope
<i>Rubis de montagne (Mountain ruby)</i> ⁵	Grenat rouge acajou.	Pyrope (?)
<i>Rubis Adélaïde</i> ⁵	Grenat venant d'Australie (d'où le nom) ou d'Afrique du Sud.	Almandin Pyrope
<i>Rubis de Bohême</i> ⁵		Pyrope
<i>Rubis de Ceylan</i> ⁵		Almandin
<i>Rubis du Colorado</i> ²	Grenat rouge rappelant le rubis. Ce terme est synonyme de <i>rubis d'Amérique</i> , <i>rubis d'Australie</i> , et <i>rubis du Nouveau Mexique</i> .	Pyrope

Pour se figurer les variétés plus aisément, un ensemble d'analyses chimiques a été relevé dans la littérature scientifique et représenté dans le diagramme ternaire de Manson & Stockton (*Figure 9*).

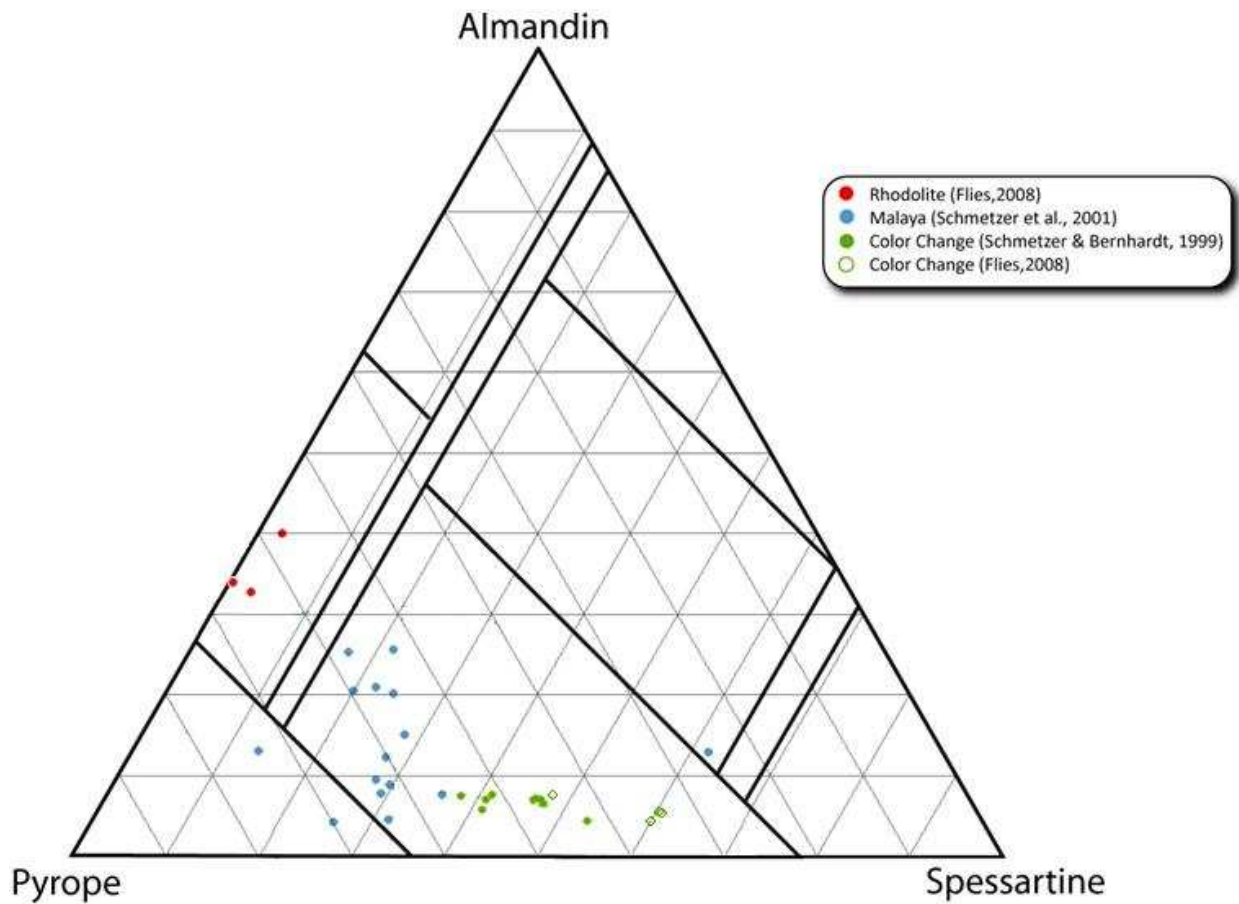


Figure 9. Position de certaines variétés de grenat dans le diagramme de Manson et Stockton (1985).

IV. Spectroscopie vibrationnelle

Lorsqu'une onde électromagnétique rencontre un objet, elle peut être réfléchie, transmise ou absorbée. Le phénomène d'absorption est en général lié à deux processus : électronique ou vibrationnel (Clark, 1999). Nous proposons ici de nous intéresser au second.

1. Principe

La spectroscopie vibrationnelle est fondée sur l'étude des vibrations intrinsèques d'un matériau soumis à une radiation électromagnétique.

Deux types de spectroscopie exploitent ce phénomène : la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge. La différence entre ces deux méthodes repose sur l'énergie de la source lumineuse employée et les mécanismes physiques sous-jacents.

Dans le cas de la spectroscopie infrarouge étudiée dans ce mémoire, la source employée est polychromatique. Une partie de l'énergie électromagnétique incidente étant convertie en énergie vibrationnelle, il en résulte l'absorption de certaines fréquences dans le domaine infrarouge.

2. Vibration du réseau : petite mise au point

Une vibration est une oscillation de faible amplitude et de fréquence élevée des atomes ou groupe d'atomes autour de leurs positions d'équilibre. Une vibration peut donc être associée à une onde élastique. Par analogie au photon, le quantum d'énergie de cette onde élastique est appelé phonon.

De manière simpliste, lors de la propagation de l'onde, les atomes peuvent se déplacer en phase, comme une unité (branche acoustique) et au contraire, selon un mode de vibration moléculaire (branche optique) (*Figure 10*). Le premier mode est généré par une source de faible énergie dans le domaine des ondes acoustiques tandis que le second est produit sous l'effet d'une source de plus grande énergie, dans le domaine des ondes lumineuses.

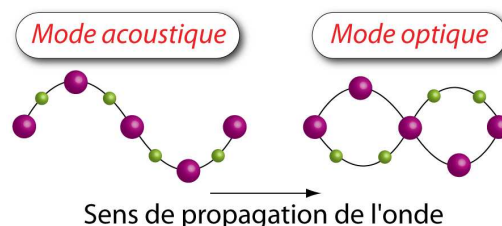


Figure 10. Vibration transverse dans 1 dimension selon les branches acoustiques et optiques notée respectivement TA et TO. D'après Bournel, 2006.

En outre, dans les milieux élastiques solides, les ondes peuvent être longitudinales (élongations parallèles à la direction de propagation) et transverses (élongations perpendiculaires à la direction de propagation) (Figure 11).

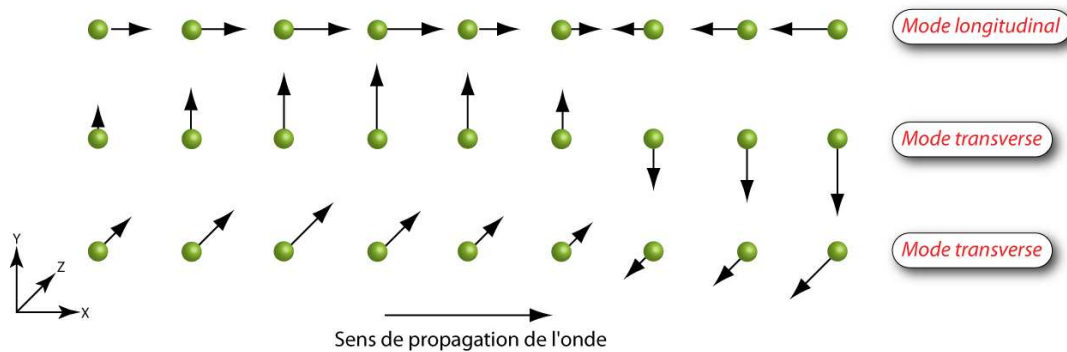


Figure 11. Mode longitudinal (L) et modes transverses (T) polarisés à 90°.

D'après Bournel, 2006.

Les molécules constituant un matériau peuvent présenter divers modes vibratoires. On distingue :

- les modes externes (~ 600 à 80 cm^{-1} ; Hainschwang & Notari, 2008)
 → Translations (T_x, T_y, T_z) et Rotations (R_x, R_y, R_z)
- les modes internes (~ 3800 à 400 cm^{-1} ; Hainschwang & Notari, 2008)

Exemples : Etirement symétrique ou asymétrique, pliage dans le plan ou hors plan, torsion ...

On qualifie de mode normal, un mouvement indépendant et synchrone d'atomes ou de groupes d'atomes qui peut être excité sans entraîner l'excitation d'aucun autre mode normal. Chaque mode normal se comporte comme un oscillateur harmonique (cas idéal) indépendant.

3. Approche théorique des modes normaux de vibration d'un grenat

L'analyse des mouvements vibrationnels d'un cristal repose sur l'étude de ses symétries et de leurs propriétés. Elle se base sur une discipline mathématique, la théorie des groupes. Celle-ci permet de déterminer le nombre et le type de modes vibrationnels ainsi que leurs règles de sélection en infrarouge et en Raman (voir Annexe B).

Ainsi, pour un grenat, 17 modes vibratoires sont théoriquement observables en infrarouge. Les types de mode attendus et leur nombre sont exposés dans le *Tableau 3*.

Symmetry analysis of garnet, $X_3^{2+} Y_3^{3+} (SiO_4)_3$

Structure: O_h^1 or $Ia3d$ with $Q=2$ Total number of vibrations is 240

Factor Group Analysis

Atom	Site	Symmetry	A_{1g}	A_{2g}	E_g	F_{1g}	F_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	F_{1u}	F_{2u}	
X^{2+}	24c	$D_2(12)$	0	1	1	3	2	0	1	1	3	2	
Y^{3+}	16a	$S_6(8)$	0	0	0	0	0	1	1	2	3	3	
Si	24d	$S_4(12)$	0	1	1	2	3	1	0	1	3	2	
O	96h	$C_1(48)$	3	3	6	9	9	3	3	6	9	9	
Total			3	5	8	14	14	5	5	10	18	16	
Acoustic											1		
Optical			3 ^b	5	8 ^b	14	14 ^b	5	5	10	17 ^c	16	
Site Symmetry Analysis												Total ^a	
Internal SiO_4			v_1	v_2	$2v_1$	v_1	v_2	v_2	v_2	v_1	v_1	v_1	12
			v_2	v_3	$2v_2$	v_2	v_3	v_3	v_3	$2v_2$	v_2	v_2	24
				v_3	v_3	$2v_3$	$3v_3$	v_3		v_3	$3v_3$	$2v_3$	36
				v_4	v_4	$2v_4$	$3v_4$	v_4		v_4	$3v_4$	$2v_4$	36
Rotation SiO_4			1	0	1	3	2	0	1	1	2	3	36
Translation SiO_4			0	1	1	2	3	1	0	1	3-1	2	33
Translation X			0	1	1	3	2	0	1	1	3	2	36
Translation Y			0	0	0	0	0	1	1	2	3	3	24

^a Degeneracies included in total

^b Raman active

^c Infrared active

Tableau 3. Dénombrement et détermination des modes de vibrations des grenats.

L'encadré rouge indique le nombre et le type de mode actifs en infrarouge.

D'après Hofmeister & Chopelas, 1991.

4. Assignation spectrale des modes vibratoires

Spectralement, les différents modes vibratoires actifs lors de l'expérimentation se traduiront par des lignes, des pics (ou raies), voire des bandes à divers nombres d'onde.

Dans le cas de l'approximation de vibrations harmoniques, la loi de Hooke établit la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{f(M_x + M_y)}{M_x M_y}}$$

où

- $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (ou fréquence vibrationnelle)
- c est la vitesse de la lumière
- f est la constante de force de liaison
- M_x et M_y sont les masses des atomes impliqués dans la vibration

De cette relation, on en déduit que :

- Plus la force de liaison entre les atomes est grande, plus le nombre d'onde est grand;
- Plus la masse des atomes impliqués est grande, moins le nombre d'onde est grand.

A cela, on peut ajouter que (Hofmeister & Chopelas, 1991 ; Giasson, 2002) :

- Plus la taille des atomes (en rapport à la taille du site qu'ils occupent) est grande, moins le nombre d'onde est grand;
- Les élongations requièrent en général de plus hautes énergies que les déformations angulaires ;
- La méthode du groupe facteur permet de savoir quelles vibrations seront actives en infrarouge et en Raman. Les modes vibratoires visibles selon ces deux approches ont parfois des fréquences vibrationnelles très proches;
- L'énergie requise pour le mouvement d'un cation donné dans une structure silicatée est comparable à celle d'autres minéraux silicatés comportant les mêmes cations.

D'après Omori (1971), il est possible de calculer les fréquences vibrationnelles théoriques de molécules isolées et de relier valeurs théoriques et expérimentales pour statuer sur l'assignement de telle bande à tel mode vibratoire. En regard d'articles plus récents (Hofmeister *et al.*, 1996 e.g.), ces calculs mènent à des résultats divergents.

Ces dernières remarques soulignent donc que, dans la pratique, l'assignation spectrale des modes vibratoires est essentiellement empirique.

Pour les grenats alumineux plus spécifiquement, l'assignation des modes est réalisée en considérant que (critères développés par Hofmeister en 1991 puis corrigés en 1996) :

- La méthode du groupe facteur prédit qu'il n'y a pas de combinaisons des modes vibratoires (en réalité, dans l'infrarouge lointain, les combinaisons peuvent survenir);
- Elle présage aussi que les mouvements de X^{2+} et Al^{3+} sont uniquement translatoires;
- Les vibrations observées décroissent en énergie selon l'ordre suivant :
étirement asymétrique ν_3 de SiO_4 > étirement symétrique ν_1 de SiO_4 > pliage asymétrique ν_4 de SiO_4 > pliage symétrique ν_2 de SiO_4 > rotations de SiO_4 (plus précisément, ce sont des librations) > translations des cations lourds;
- La faible masse de l'ion aluminium Al^{3+} combinée à la petitesse du site octaédrique qu'il occupe impliquent que $T(Al)$ présente une plus grande fréquence vibrationnelle que $R(SiO_4)$. Ce sera l'inverse pour l'atome de magnésium Mg^{2+} qui occupe un site cubique déformé de grande taille. En revanche, pour le pyrope, les translations de Al^{3+} et Mg^{2+} devraient avoir une énergie plus grande que $T(SiO_4)$;
- Les fréquences vibrationnelles de $T(Al)$ en infrarouge ne s'observent pas en Raman. En outre, au dessus de 400 cm^{-1} , les nombres d'onde des modes actifs en infrarouge selon F_{1u} sont proches de ceux obtenus en Raman selon F_{2g} . En revanche, les fréquences vibrationnelles des mouvements translatoires de faible énergie diffèrent légèrement entre ces deux techniques;
- La bande située vers 450 cm^{-1} est attribuée à ν_2 car celle-ci correspond à un pic intense et isolé pour l'andradite;
- Suivant la loi de Hooke, les modes $T(X)$ diminuent en nombre d'onde lorsque la masse du cation X^{2+} augmente soit :
$$T(Mg) > T(Ca) > T(Fe) = T(Mn);$$
- En revanche, les fréquences vibrationnelles des modes de SiO_4 et de $T(Al)$ sont essentiellement indépendantes de leurs masses;
- Les modes restants sont assignés aux translations du cation X^{2+} s'ils suivent la séquence évoquée plus haut et par élimination à $T(SiO_4)$ si ce n'est pas le cas. Ce dernier point est corrigé par Hofmeister *et al.* en 1996 : pour le pyrope, les bandes situées à 134 et 260 cm^{-1} sont respectivement attribuées à $T(SiO_4) + T(X)$ (au lieu de $T(SiO_4)_{mix}$) et $T(Al)$ (au lieu de $T(X)$).

Graphiquement, le mode vibratoire se note au dessus de la bande à laquelle il est assigné car le maximum d'une bande se situe entre les composantes longitudinale et transverse du mode vibratoire considéré.

Tout matériau possède en effet un indice de réfraction complexe n de la forme :

$$n = n_1 + in_2$$

Si le système est idéal et donc le taux d'amortissement γ nul alors le coefficient d'extinction n_2 est nul (pas de perte d'énergie mécanique par le milieu). Il en résulte une courbe de réflectance maximale ($R=100\%$), en plateau, entre les fréquences des modes optiques transverses et longitudinal (*Figure 12a*).

Néanmoins, dans la réalité, les cristaux sont des systèmes oscillatoires amortis ($\gamma \neq 0$). Les différentes régions d'un spectre de réflectance reflètent alors des comportements différents. Bien que la réflectance augmente, il y a principalement perte d'énergie entre la fréquence d'oscillation initiale ω_0 et les fréquences $\omega_0 \pm \gamma$. C'est dans cette région spectrale que se situent les modes optiques transverses d'un mode vibratoire donné. Entre $\omega_0 + \gamma$ et ω_l (fréquence à laquelle $n_1 = n_2$), l'absorption est faible et le matériau tend à réfléchir la radiation incidente. Le mode optique longitudinal se situe dans cette région spectrale (*Figure 12b*).

En absorbance, les pics observés sont comparables à la courbe de la part imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique¹ (*Figure 12b*). Le nombre d'onde correspondant à la valeur maximale d'absorbance est proche de la fréquence vibrationnelle des modes optiques transverses. Hofmeister & Chopelas (1991) notent que la différence est d'environ 5 cm^{-1} . Elle peut même être considérée comme nulle (Geiger, communication personnelle). Les spectres d'absorbance montrent en effet une faible contribution du mode optique longitudinal. Le maximum d'absorption est situé entre ces deux modes. Plus le pic sera intense, plus son maximum s'éloignera des modes optiques transverses (Hofmeister, communication personnelle).

¹ Le spectre d'absorbance peut être calculé à partir du spectre de réflectance puisque $\alpha(\bar{\nu}) = \frac{2\pi\bar{\nu}\epsilon_2(\bar{\nu})}{n(\bar{\nu})}$

(Hofmeister *et al.*, 1996).

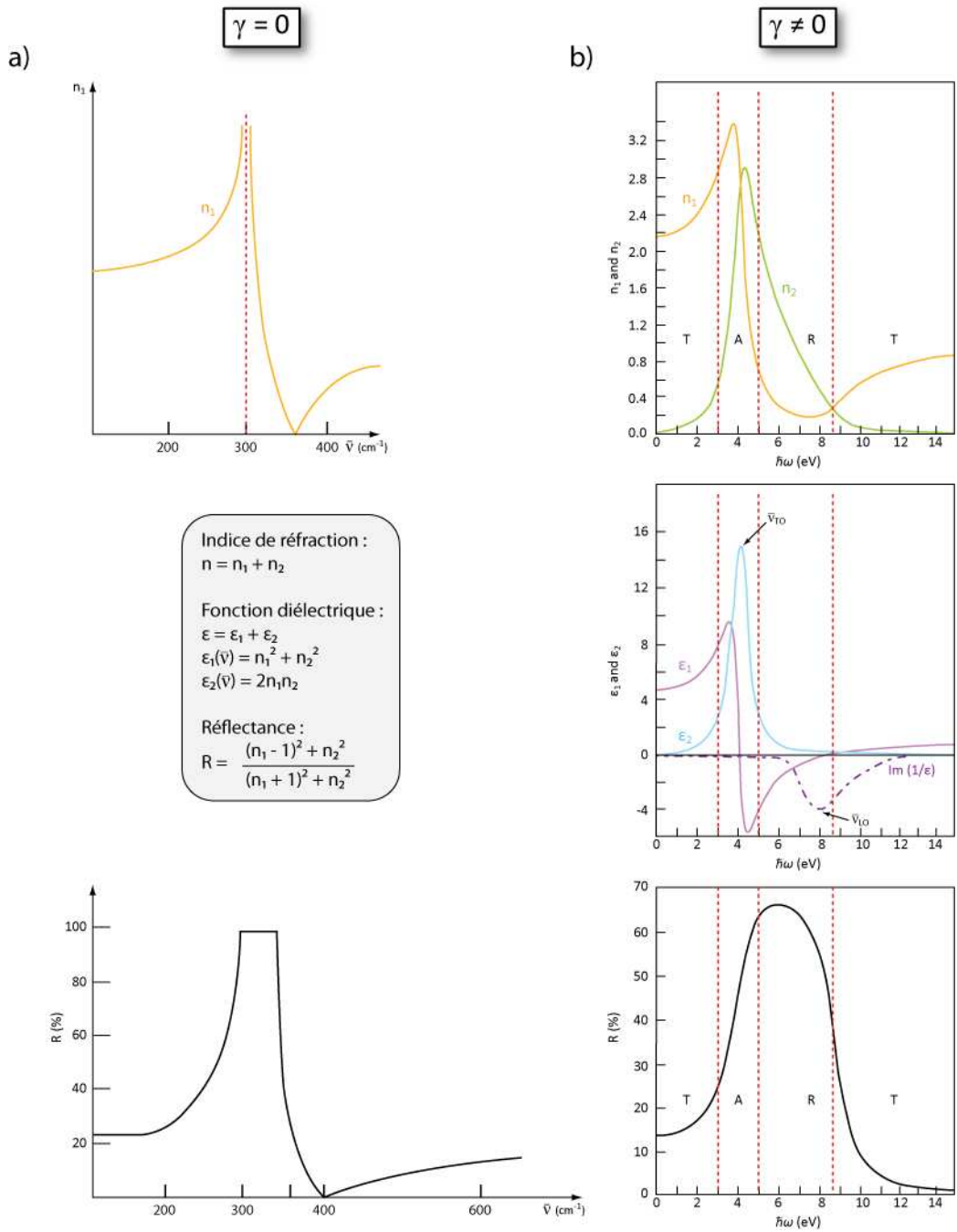


Figure 12. Relation entre l'indice de réfraction, la fonction diélectrique et la réflectance.

- a) Cas idéal d'un système non amorti (d'après Farmer, 1974);
- b) Cas d'un système amorti. Les graphiques, tirés de Burns (1985), ont été complétés avec les explications données par Hofmeister & Chopelas (1991). $\hbar\omega$ représente une énergie potentielle. Pour les pics étroits, le nombre d'onde des composantes transverses du mode vibratoire considéré nous est donné par le maximum de ϵ_2 . Le nombre d'onde de la composante longitudinale du mode vibratoire considéré nous est donné par le minimum de la partie imaginaire de $1/\epsilon$. La forme de la courbe de réflectance résulte du recouvrement de ces deux modes.

En réflectance, la divergence des modes optiques transverses TO et longitudinaux LO est souvent d'environ 30 cm^{-1} pour les grenats (Hofmeister & Chopelas, 1991). Or, ce dédoublement est proportionnel au carré du moment dipolaire de transition ou, plus explicitement, à la force d'absorption. Par conséquent, plus un pic est intense, plus les modes TO et LO divergent en nombre d'onde.

En général, $\bar{\nu}_{\text{LO}}$ est supérieur à $\bar{\nu}_{\text{TO}}$. Mais dans le cas où une bande peu intense est située très près d'une bande de haute intensité, la composante TO de la bande la plus faible dépasse la composante LO en nombre d'onde. Dans les grenats, l'inversion LO-TO est observée pour les bandes de faible intensité 3C ($F_{2g} + F_{1u}$), 10G ($F_{2g} + F_{1u}$) et 19H (F_{1u}) (Hofmeister & Chopelas, 1991).

5. Etat des connaissances de la spectroscopie infrarouge des Pyralpspites

La spectroscopie infrarouge des grenats a été investie aussi bien sur la base de grenats synthétiques (Geiger, 1998 e.g.) que de grenats naturels (Hofmeister & Chopelas, 1991 e.g.) dans les régions de l'infrarouge moyen et lointain.

Les spectres ont été réalisés soit en réflectance sur des surfaces polies (Hofmeister & Chopelas, 1991) soit en transmission à travers des plaquettes de bromure de potassium (KBr) et de poudre de grenat (Omori, 1971 e.g.), à travers des couches minces (Hofmeister & Chopelas, 1991) ou bien encore à travers des cristaux présentant des faces polies parallèles (Aines & Rossman, 1984). Les spectres sont ainsi obtenus en absorbance (Guastoni, 2001 e.g.) ou bien en réflectance (Hofmeister & Chopelas, 1991 e.g.).

Les études relèvent, en général, directement la position des minima de réflectance ou des maxima d'absorbance. Cependant, du fait du recouvrement des modes optiques transverses et longitudinaux, Hofmeister & Chopelas (1991) ont préféré exposer le nombre d'onde correspondant à ces deux modes pour chacun des modes vibratoires. Une telle précision nécessite toutefois de transformer les données à l'aide d'une analyse de Kramers-Krönig.

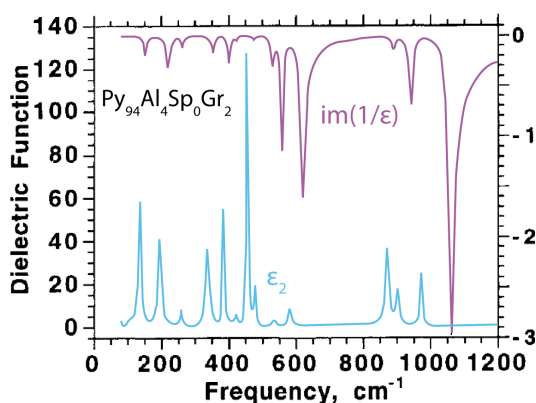


Figure 13. Résultat de l'analyse de Kramers-Krönig sur un spectre de réflectance. Les fréquences étudiées dans les divers articles de Hofmeister correspondent aux valeurs des maxima de ϵ_2 c'est-à-dire aux composantes transverses TO de chaque mode vibrationnel.

D'après Hofmeister et al., 2006.

5.1. Spectres des pôles purs

Les 17 modes de vibrations prédits par la méthode du groupe facteur sont observés pour la spessartine (Hofmeister & Chopelas, 1991; Geiger, 1998). Pour l'almandin, bien qu'Hofmeister & Chopelas (1991) n'en remarquent que 16 tout comme Geiger (1998), l'étude d'Hofmeister *et al.* (1996) met en évidence le 17^{ème} mode attendu. Enfin, le pyrope n'en présente que 16 (Hofmeister *et al.*, 1996) voire même que 14 (Geiger, 1998).

D'une manière générale, les spectres de réflectance présentent trois bandes intenses au dessus de 800 cm^{-1} , trois fortes bandes et une faible entre 400 et 700 cm^{-1} . Sous 400 cm^{-1} , les bandes ont une intensité faible à intermédiaire.

Hofmeister & Chopelas (1991) remarquent que les spectres obtenus sur des "pôles purs" naturels par méthode de réflectance spéculaire présentent des bandes moins nombreuses et plus étroites en comparaison des spectres d'absorption obtenus par méthode des poudres. Ainsi, les modes vibratoires manquant peuvent généralement être identifiés en absorbance. Pour l'almandin, c'est le mouvement de translation de l'aluminium T(Al) vers 412 cm^{-1} qui est difficilement visible en réflectance. Pour le pyrope, il y a dégénérescence de la translation T(Al) ainsi que des modes couplés T(SiO₄) + T(X) dans l'infrarouge lointain (Hofmeister & Chopelas, 1991; Hofmeister *et al.*, 1996). Ce phénomène de dégénérescence, liée à la quantité de magnésium, ne sera pas abordé dans ce mémoire.

5.2. Relations entre fréquence vibrationnelle, structure et composition des pôles purs : cas des modes internes de SiO₄

La fréquence vibrationnelle des modes internes de SiO₄ est corrélée négativement au paramètre de maille (*Figures 14 et 15*) (Hofmeister & Chopelas, 1991) (la même constatation est faite en intégrant des grenats de composition intermédiaire, voir Moore & White, 1971).

Sensu stricto, les fréquences correspondantes à l'étirement du tétraèdre SiO₄ ne sont pas reliées linéairement aux paramètres de maille (*Figure 15*). Il existe une légère déviation par rapport à un modèle linéaire. Par exemple, les fréquences vibrationnelles d'étirement de SiO₄ du pyrope sont généralement plus élevées que ne le prédit un modèle linéaire. *A contrario*, l'almandin montre la tendance opposée. Cet écart s'explique par des différences de force de liaison, de masse des cations et de taille relative entre les sites cubiques déformés et octaédriques.

Bien que moins marquée, la même tendance générale s'observe pour le pliage du tétraèdre (Figure 15). Pour les Pyralspites, les modes de pliage du tétraèdre SiO_4 montrent une faible dépendance à la masse du cation divalent. Les constantes de force pour les modes de pliage sont plus faibles que pour les modes d'étirement. Là encore, les nombres d'onde des modes de pliage du pyrope sont plus grands que ceux attendus avec un modèle linéaire. La petite taille et la faible masse de l'atome de magnésium expliquent cet écart.

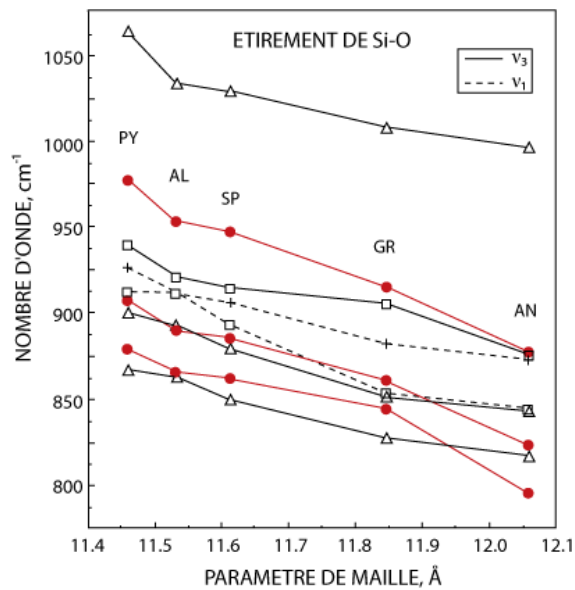


Figure 14. Relation entre la fréquence vibrationnelle d'étirement du tétraèdre SiO_4 et le paramètre de maille. ν_3 montre une pente moyenne de $-120 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$ et ν_1 une pente de $-90 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$.

D'après Hofmeister & Chopelas, 1991.

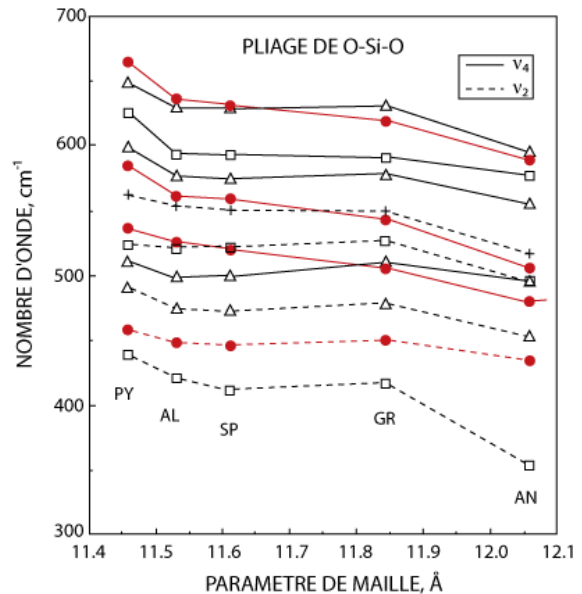


Figure 15. Relation entre la fréquence vibrationnelle de pliage du tétraèdre SiO_4 et le paramètre de maille. Les trois modes ν_4 actifs en infrarouge montrent une pente moyenne de $-70 \text{ cm}^{-1}/\text{Å}$.

D'après Hofmeister & Chopelas, 1991.

Les points correspondent à F_{1u} (TO infrarouge), les carrés évidés à E_g (Raman), les triangles évidés à F_{2g} (Raman) et les croix à A_{1g} (Raman).

La fréquence vibrationnelle des modes internes de SiO_4 est corrélée négativement à la longueur de la liaison X-O (Figure 16). La plus forte dépendance s'observe pour ν_3 suivi de ν_1 , de ν_4 et enfin ν_2 . Les cations divalents X^{2+} des sites cubiques déformés tendent à éloigner la densité d'électrons vers les oxygènes avec lesquels ils partagent leur nuage électronique. Il en résulte une diminution de la constante de force de liaison Si-O et donc une diminution de la fréquence vibrationnelle de l'étirement de cette même liaison.

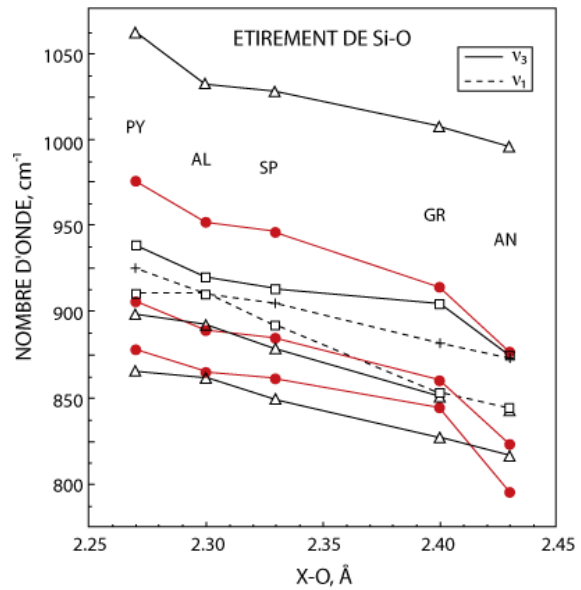


Figure 16. Relation entre la fréquence vibrationnelle d'étirement du tétraèdre SiO_4 et la longueur de liaison X-O.

D'après Hofmeister & Chopelas, 1991.

Ces deux points (dépendance de la fréquence vibrationnelle au paramètre de maille et à la longueur de la liaison X-O) sont synthétisés par ce que Moore & White (1971) nomment le *factor group splitting*. Ils le définissent tel que $B - \frac{C+D}{2}$ où B, C et D sont les fréquences vibrationnelles du mode ν_3 de SiO_4 dans l'ordre de fréquence décroissante. Plus le cation divalent X^{2+} est petit, plus le *factor group splitting* est grand. Cela implique que le couplage entre les vibrations de SiO_4 est d'autant plus fort que la liaison X-O est petite (Moore & White, 1971).

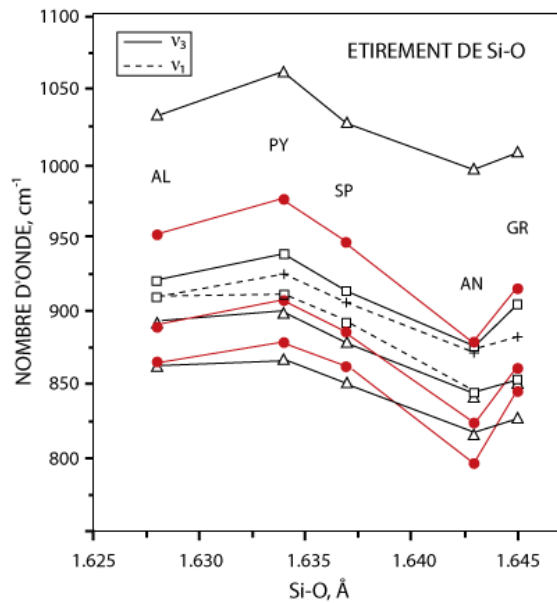


Figure 17. Relation entre la fréquence vibrationnelle d'étirement du tétraèdre SiO_4 et la longueur de liaison Si-O.

D'après Hofmeister & Chopelas, 1991.

La différence de fréquence vibrationnelle entre les deux plus basses fréquences du mode v_3 de SiO_4 permet en outre d'exprimer le degré de distorsion du tétraèdre SiO_4 . C'est ce que Moore & White (1971) nomment le *site group splitting*. Le tétraèdre SiO_4 partage en effet deux côtés avec deux dodécaèdres structuraux voisins et quatre coins avec d'autres (Geiger, 1998). Les quatre autres côtés étant libres, leurs longueurs sont supérieures à celles des deux côtés restants (Omori, 1971; Moore & White, 1971). Or, cette différence de longueur est corrélée positivement au *site group splitting* (Figure 18). Plus le cation divalent est gros, moins le tétraèdre SiO_4 est déformé.

En revanche, le nombre d'onde des modes internes de SiO_4 n'est pas corrélé avec la longueur Si-O (Figure 17). Ce constat peut être expliqué par l'incompressibilité de la liaison Si-O (Hofmeister & Chopelas, 1991).

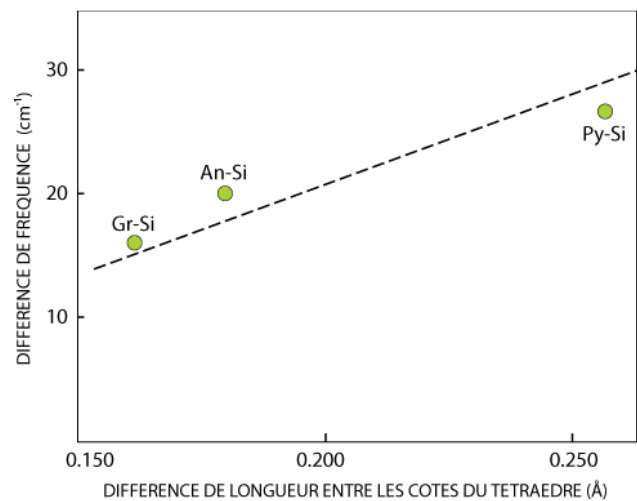


Figure 18. Relation entre le site group splitting et la distorsion du tétraèdre SiO_4 pour le pyrope, l'andradite et le grossulaire. D'après Moore & White, 1971.

5.3. Evolution spectrale le long des séries binaires

Les trois séries binaires pyrope-almandin, pyrope-spessartine et almandin-spessartine montrent une évolution linéaire des fréquences vibrationnelles des composantes TO de 16 des 17 modes avec la composition. Cette évolution est faible en raison des tailles et des masses similaires des atomes de Fe^{2+} , Mg^{2+} et Mn^{2+} se substituant (Geiger, 1998).

Pour la plupart des bandes, la série pyrope-almandin voit leurs fréquences vibrationnelles augmenter en nombre d'onde quand la quantité de magnésium augmente. Les pentes varient ainsi de -0.06 à $0.31 \text{ cm}^{-1}/\%(Mg^{2+})$ mais la plupart ont une pente de $0.1 \text{ cm}^{-1}/\%(Mg^{2+})$ (Hofmeister *et al.*, 1996) (Figure 19).

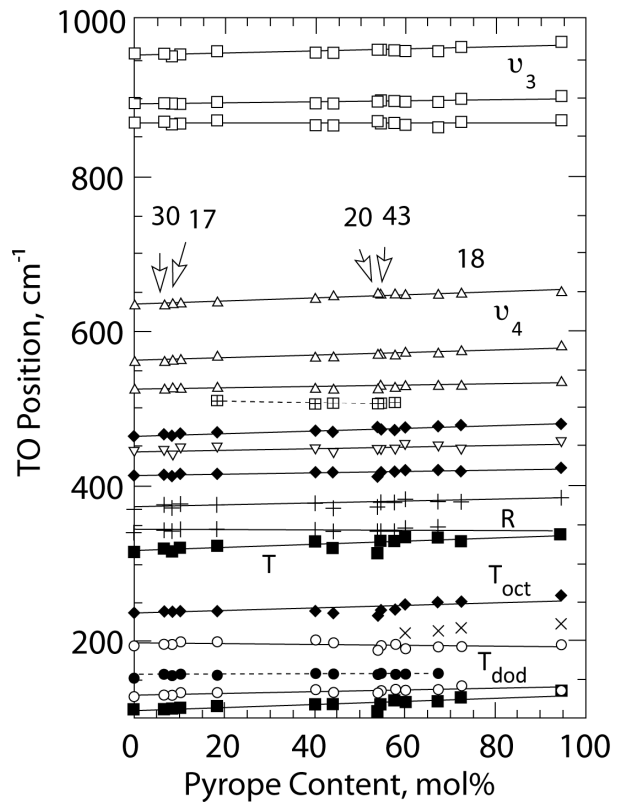


Figure 19. Evolution des fréquences vibrationnelles des différents modes entre les pôles almandin et pyrope (Hofmeister *et al.*, 1996). Les carrés évidés correspondent à v_3 , les triangles v_4 , les triangles inversés v_2 , les losanges à $T(Al)$, les + à $R(SiO_4)$, les carrés pleins à $T(SiO_4)$, les x à $T(Mg)$, les cercles pleins à $T(Fe)$, les cercles évidés à $T(X)$ et les carrés barrés les résonances.

Une relation linéaire est en accord avec un mélange idéal entre les pôles. Elle suggère la modification de la constante de force de liaison, modification principalement dérivée des longueurs de liaison X-O (Hofmeister *et al.*, 1996).

Tous les modes vibratoires exhibent un comportement unimodal (cf. Encart p.26) à une exception (translation du cation divalent). Toutefois, cette exception se situant dans l'infrarouge lointain, nous n'en parlerons pas.

Encart : Comportements uni- et bimodaux dans les solutions solides

Un comportement unimodal (*one-mode behavior*) correspond au changement progressif et continu (souvent même linéaire) de la fréquence vibrationnelle d'un mode vibratoire entre les fréquences respectives des deux composés purs.

Un comportement bimodal (*two-mode behavior*) correspond à la présence, pour un même mode vibratoire, de plusieurs bandes relatives à chacun des pôles et dont l'intensité relative est proportionnelle à la composition (Chang & Mitra, 1968).

Certains modes vibratoires tendent à diminuer en intensité le long d'une série binaire jusqu'à disparaître. Ainsi, le mode ν_4 relatif à SiO_4 (vers 630 cm^{-1}) disparaît le long des séries pyrope-almandin et pyrope-spessartine lorsque la quantité de magnésium augmente (Geiger, 1998). De même, pour les systèmes pyrope-almandin et spessartine-almandin, la translation T(Al) légèrement au dessus de 400 cm^{-1} tend à disparaître lorsque la quantité de fer augmente (Geiger, 1998).

Hofmeister *et al.* (1996) remarquent en outre que les grenats de composition intermédiaire entre les pôles pyrope et almandin exhibent un à trois modes additionnels. Les pics entre 500 et 510 cm^{-1} des grenats situés entre 18% et 68% de magnésium correspondent à des fréquences de résonance. Il en est de même pour les pics à 750 cm^{-1} et 815 cm^{-1} .

Geiger (1998) a étudié l'évolution du *site group splitting* et du *factor group splitting* à travers les différents systèmes binaires. Il apparaît que pour les Pyrospites, cette évolution est linéaire (Figure 20). Autrement dit, le couplage entre les vibrations du tétraèdre SiO_4 est d'autant plus fort et sa déformation d'autant plus faible que l'on est proche du pôle almandin et inversement quand on est proche du pôle pyrope.

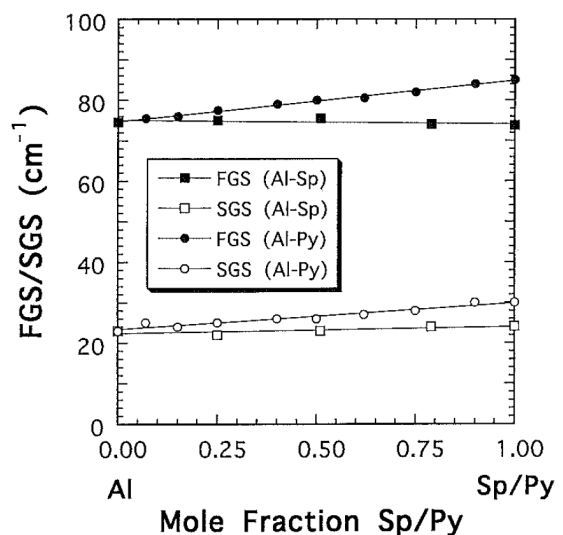


Figure 20. Relation entre le factor group splitting (FGS) et le site group splitting (SGS) en fonction de la composition (Geiger, 1998).

5.4. Influence spectrale d'éléments en impureté

Hofmeister *et al.* (1996) s'intéressent aussi à la répercussion que peuvent avoir de petites quantités de manganèse ou calcium sur les fréquences vibrationnelles de la série pyrope-almandin voire de chrome, de fer trivalent, de titane et d'eau. Il apparaît qu'en dessous de 10% d'impureté, les fréquences vibrationnelles ne s'éloignent pas significativement de la tendance linéaire remarquée entre les pôles pyrope et almandin. Ils observent deux pics à 292 et 178 cm^{-1} attribués à un comportement bimodal de Ca^{2+} en site cubique déformé.

Les Pyralspites de toutes origines géologiques peuvent contenir de l'eau structurale sous forme de radicaux OH^- tel que $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow \text{H}_4\text{O}_4^{4-}$. Les concentrations peuvent être comprises entre 0.02 et 0.25% (Aines & Rossman, 1984). En infrarouge, plusieurs bandes supplémentaires, relatives à des modes d'étirement, apparaissent alors (de deux à quatre selon la symétrie) (Figure 21). Leur position moyenne varie avec la composition chimique. Elles sont centrées sur 3640 cm^{-1} pour la spessartine, sur 3500 cm^{-1} pour l'almandin et sur 3670 cm^{-1} pour le pyrope (Aines & Rossman, 1984).

Néanmoins, pour voir les vibrations de l'eau dans le réseau, il faut réaliser le spectre en absorbance et que la quantité d'eau soit supérieure à 0.4% (Hofmeister *et al.*, 1996).

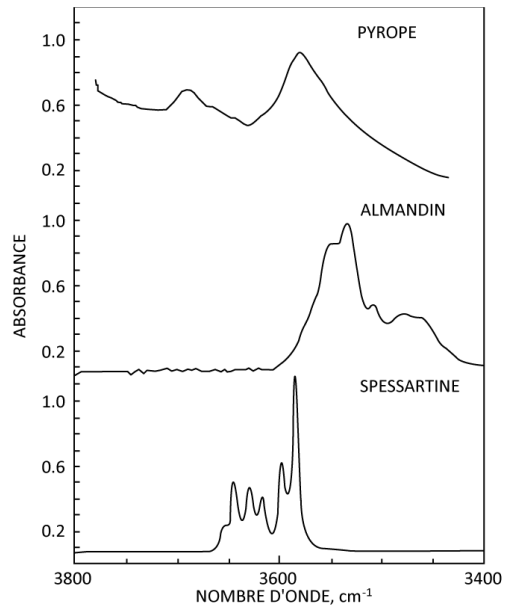


Figure 21. Allure spectrale des bandes d'absorption (à -196°C) liées aux vibrations des radicaux OH^- pour les Pyralspites. La spessartine montre six bandes mais les deux de plus faibles nombres d'onde varient indépendamment des quatre autres. D'après Aines & Rossman, 1984.

5.5. Ordre-désordre et symétrie

Il est rapporté que l'ordonnance de gros cations tels que le calcium Ca^{2+} dans la structure d'un grenat pourrait entraîner une réduction de la symétrie. Par exemple, un grenat $\text{Py}_{90}\text{Gr}_{10}$ pourrait appartenir au groupe d'espace $I2_13$ (Hofmeister & Chopelas, 1991). De même, un grenat Pyralspite incorporant 25% du groupe des Grandites exhiberait une structure $I4_1/acd$ (Griffen *et al.*, 1992). Une faible ordonnance à grande échelle entre les cations Ca^{2+} d'une part et Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} d'autre part dans des sites cubiques déformés différents serait alors envisageable (Griffen *et al.*, 1992; Geiger, 1998). La méthode du groupe facteur indique que le nombre de modes vibratoires potentiellement observable en infrarouge pour de telles symétries augmente considérablement. Cela n'a, en réalité, jamais été observé en infrarouge (Geiger, 1998). En général, il est observé de zéro à deux pics supplémentaires, relativement larges (McAloon & Hofmeister, 1993), qui peuvent s'éloigner faiblement de la fréquence attendue (Hofmeister & Chopelas, 1991). Seule une faible modification structurale s'opère donc. Pour cette raison, la réduction de la symétrie à $I2_13$, $I23$, $Fddd$, $I43m$ ou $Im3$ est à exclure (Hofmeister & Chopelas, 1991). En revanche, une structure de symétrie $Im3m$ est envisageable parce qu'elle a les mêmes symétries de site que $Ia\bar{3}d$ et grossièrement le même nombre de bandes actives et inactives. Celle-ci a été observée suite au chauffage d'un grenat biréfringent $\text{Gr}_{90}\text{An}_6\text{Al}_4$ de symétrie $I1$. Ainsi, le chauffage a clairement influencé l'ordre des atomes dans la structure (Hofmeister & Chopelas, 1991).

Geiger (1998) écrit que, pour les grenats, l'effet de l'ordonnance à petite échelle sur les spectres infrarouges n'a pas été investi. Il prédit qu'un grenat appartenant au groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ pourrait avoir tendance à former des amas de magnésium autour des tétraèdres pour un pyrope et de calcium pour un grossulaire.



Partie 2

Investigation

V. Matériel et méthodes

1. Matériel

Les 16 échantillons de grenat de ce mémoire (*Figure 22*) proviennent de prêts et d'un don. Une partie de ce matériel avait été précédemment étudiée dans des mémoires de DUG (Flies, 2008 & Bonnet, 2006) voire publiée (Duroc-Danner, 1984). Huit pierres proviennent de la collection Salustre du laboratoire GemTechLab, Suisse et un échantillon, servant de référence pour la caractérisation du pôle almandin, est issu de la collection minéralogique du professeur Rossman au California Institute of Technology, Pasadena, Etats-Unis.

Chaque échantillon, à l'exception de celui de Jean-Marie Duroc-Danner et dénommé DD-01 dans cette étude, possédait une cote de référence. Les mêmes cotes ont été reprises. Elles sont constituées des initiales du propriétaire (DF pour Dominique Flies, MB pour Martial Bonnet, FN pour Franck Notari et CIT pour California Institute of Technology) suivies d'un chiffre.

Ci-dessous sont reportées les informations relatives aux échantillons. Si la couleur change entre lumière du jour et lumière incandescente, les deux sont précisées dans cet ordre.

Cote	Espèce	Provenance	Taille	Masse (ct)	Dimensions (mm)	Couleur
MB-13	Spessartine	Nigeria	Brut	3.92 ₃	-	Orange
FN-3280	Pyrope	Maira Dora, Italie	Brut	43.61 ₁	-	Rose pâle
CIT-9968	Almandin	Tahquitz Peak, Californie, Etats-Unis	Brut	0.41 ₅	-	Brun orangé
DD-01	Pyrope	Inde	Ovale facetté	2.47 ₃	10.04 x 6.41 x 4.22	Pourpre rosé pâle / Rose pourpre
DF-20	Pyrope-Almandin	Inconnue	Princesse	0.39 ₈	4.00 x 4.00 x 1.98	Rose pourpre
DF-23	Pyrope-Almandin	Inconnue	Rond brillant	1.34 ₀	7.00-7.03 x 2.71	Brun rouge / Rouge orangé
DF-24	Almandin	Idaho, Etats-Unis	Rond brillant	0.29 ₄	4.03-4.15 x 1.64	Pourpre
DF-31	Pyrope-Almandin	Inconnue	Princesse	0.10 ₇	2.56 x 2.61 x 1.11	Pourpre rosé
DF-42	Spessartine	Inconnue	Ovale facetté	0.50 ₃	5.13 x 4.18 x 2.27	Brun / Rouge orangé
FN-1145	Pyrope-Almandin	Inde	Ovale facetté	1.81 ₀	8.95 x 7.06 x 4.10	Pourpre rosé
FN-3274	Pyrope-Spessartine	Sri Lanka	Coussin carré	1.11 ₄	5.63-5.83 x 3.91	Vert sombre Rose
FN-4791	Almandin	Fort Wrangell, Alaska, Etats-Unis	Brut automorphe	105.14 ₆	-	Rouge sombre
FN-5966	Spessartine- Almandin	Afrique	Rond taille à degré	2.02 ₂	7.64-7.79 x 4.36	Rouge sombre orangée
FN-6504	Spessartine	Tranoroa, Madagascar	Ovale facetté	8.53 ₂	14.50 x 10.28 x 6.60	Brun rouge / Orange rouge
FN-6710	Pyrope	Arizona, Etats-Unis	Trillant	0.72 ₇	5.51-5.56 x 3.53	Rouge sombre
FN-8278	Pyrope-Spessartine	Ampanihy, Madagascar	Ovale facetté	1.19 ₄	6.81 x 5.49 x 4.19	Vert jaune / Rose à sous teinte jaune



Figure 22. Présentation des 16 échantillons de grenat Pyralspite étudiés dans ce mémoire.

2. Méthodes

2.1. Gemmologie classique

La masse et le poids spécifique (pesée hydrostatique) des échantillons ont été mesurés à l'aide d'une balance Mettler AE1000C. L'erreur sur la masse spécifique ($\Delta\mu$) a été calculée

avec la relation
$$\Delta\mu = \left| \frac{P_{eau}}{(P_{air} - P_{eau})^2} \right| \Delta P_{air} + \left| \frac{P_{air}}{(P_{air} - P_{eau})^2} \right| \Delta P_{eau}$$
 où P_{air} représente le poids

de la gemme dans l'air, P_{eau} le poids dans l'eau et $\Delta P_{air} = \Delta P_{eau} = 0.001$ carat.

Les dimensions de chaque pierre facettée ont été mesurées avec un pied à coulisse digital Sylvac S 235 PAT.

Les photographies de vue générale ont été prises avec un appareil numérique Leica D-Lux 3 sous "lumière du jour" et lumière incandescente. Une lampe de diamantaire Dialite Pro Gem a permis de recréer la "lumière du jour" grâce à 2 tubes néons Osram L 18W / 72-965 (58,5 cm) et 1 tube Osram Dulux L 55W / 12-950 (53,0 cm). La lumière incandescente est générée par une lampe Airam de 50W.

Au côté de chaque couleur est retranscrit le code Pantone® délivré par le G.I.A. GemSet (1^{ère} référence citée) et par le guide Pantone® 2004-2005 (2^{nde} édition) (2^{ème} référence citée), évalué *face up* sous le même éclairage que précédemment. La référence G.I.A. correspond à l'abréviation de la teinte suivie de la luminosité (sur une échelle de 0 -blanche- à 10 -noire-) et de la saturation (sur une échelle de 1 -pas intense- à 6 -intense-). L'abréviation n.d. (non défini) signifie que la couleur n'a pu être estimée.

Les indices de réfraction ont été mesurés grâce à un réfractomètre Ros/Gem Optics™ éclairé par une lampe au sodium E14 Philips 4348 ($\lambda = 589 \text{ nm}$).

Les phénomènes de luminescence ont été observés sous une lampe Mineralight® UVGL-25. Les ultraviolets courts utilisés ont une longueur d'onde de 254 nm et les ultraviolets longs une longueur d'onde de 366 nm. Pour estimer l'intensité de la luminescence des différents échantillons de cette étude, ceux-ci ont été observés les uns à côté des autres. La qualification de cette intensité est donc relative.

Le filtre Chelsea employé est de la marque Rayner.

La représentation des spectres OPL est obtenue en apposant un calque transparent en niveaux de gris sur le spectre lumineux de la lumière du jour (*Figure 23*). L'observation préalable est réalisée sur un spectroscope à main à réseau diffractant gradué Iéna.

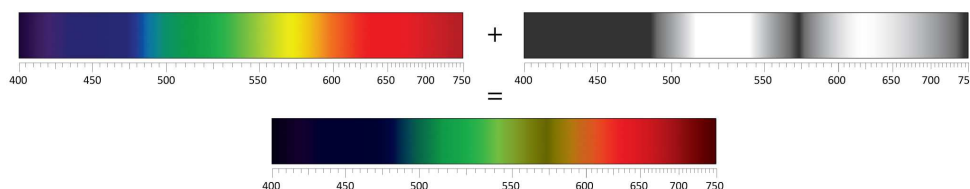


Figure 23. Méthode employée pour reconstituer les spectres observés au spectroscope à main.

Les observations en microscopie optique sont effectuées grâce à des microscopes Leica MZ125 et MPS52. Les photomicrographies ont été prises à l'aide d'une caméra Leica DC100 couplée à un tube photographique de facteur 1. L'acquisition des images se fait via le logiciel Cell^A 2.4 (Soft Imaging System, 1986-2006).

Ces microscopes peuvent être équipés de filtres polarisants permettant les observations entre polariseurs/analyseurs croisés.

Le type d'éclairage et la source diffèrent selon les objets à observer (diascopie, épiscopie et fond noir avec une lampe Osram de 100W, fibre optique -1500W, 6000K-). Pour chaque photomicrographie sont précisés le type d'éclairage utilisé, le grossissement ainsi que le grandissement.

2.2. Gemmologie de laboratoire

Afin de sélectionner préalablement des grenats de la collection Salustre possédant une chimie particulière (proche d'un pôle pur théorique, dont les sites dodécaédriques sont essentiellement occupés par deux cations divalents uniquement, proche d'une délimitation dans le diagramme ternaire tel définie par Manson & Stockton (1985)), un spectromètre de fluorescence X par analyse dispersive en énergie (EDXRF Thermo Noran QuanX EC) a été mis à contribution. Les caractéristiques techniques utilisées sont les suivantes :

Atmosphère : vide
Diamètre du collimateur : 2 mm
Spinner : activé
Temps d'analyse : 100 secondes

Pour visualiser le résultat dans un diagramme ternaire, le nombre de coups des $K\alpha$ du manganèse, du magnésium et du fer a été converti en ppm en tenant compte du seuil de détection de ces éléments chimiques par le détecteur. La présence d'autres cations divalents et trivalents ainsi que leurs quantités relatives ont été prises en compte pour la sélection.

Après métallisation des échantillons dans un métalliseur à tresse de carbone Balzers CED 030, les pierres ont été étudiées sous vide dans un microscope électronique à balayage JEOL JSM-5800LV. Le détecteur à dispersion d'énergie PGT (Princeton Gamma Tech) IMIX-PTS dont est équipé le microscope a permis de réaliser les analyses chimiques quantitatives. Ce détecteur utilise un cristal de Ge « haute résolution » avec une fenêtre ultrafine en polymère. Les conditions analytiques des mesures chimiques sont :

Angle de vue du détecteur : 37°
Tension d'accélération : 20 kV
Courant : 1 nA
Distance de travail : 15 mm
Temps d'analyse : 100 secondes

Les standards utilisés étaient soit des éléments purs, soit des composés simples. Les données expérimentales ont été corrigées en utilisant un programme PGT contenant une correction du type phi-rho-z. La teneur en oxygène est calculée à partir du pic de l'oxygène dans le spectre et non par stœchiométrie. La précision varie de 1 à 2% selon les échantillons.

Formule structurale et pourcentage des différents pôles purs ont été calculés avec la même méthode que celle employée pour les normes CIPW. La dénomination spécifique des grenats se fonde sur la classification physico-chimique de Manson & Stockton (1985).

Afin d'affiner l'étude des spectres OPL, un spectromètre UV-Vis Hitachi U-3000 équipé d'une sphère intégratrice a été mis à contribution. Seuls les échantillons facettés n'ayant pas été étudiés précédemment avec cette technique (Flies, 2008) ont été analysés. Les conditions analytiques sont :

Format final : absorbance
Vitesse d'acquisition : 15 nm/min
Fenêtre spectrale : 250 – 850 nm
Changement de lampe : 325 nm

Les dérivées premières et secondes ont ensuite calculées via UV Solution 2.1 (Hitachi High Technologies Corporation, 1998-2005) pour décomposer le signal. Cette opération s'est faite sur le spectre brut avec le maximum de points de calcul possible (101) et en lissant le résultat d'un facteur 3 ou 4 pour faciliter la lecture. Les longueurs d'onde sont arrondies à l'unité.

Certaines inclusions ont été analysées à la microsonde Raman (spectromètre dispersif ISA T64000, de marque Jobin-Yvon-Spex du groupe Horiba) équipée d'un laser à argon (raie à 676.44 nm, 300 mW) focalisé par un objectif de microscope optique Olympus.

Réseau : 600 fentes/mm
Grossissement de l'objectif utilisé : x50
Résolution : 1 cm^{-1}
Fenêtre spectrale : 200 – 1400 cm^{-1}
Temps d'analyse : 60 secondes

Les spectres infrarouges ont été acquis sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (I.R.T.F.) Thermo Nicolet Nexus équipé d'un détecteur DTGS (Deuterium TriGlycine Sulfate) et d'une séparatrice en KBr (*Figure 24*). Un accessoire de réflectance spéculaire (Spectra Tech de réflectance diffuse modifié) a été utilisé pour l'expérience (*Figure 25*).

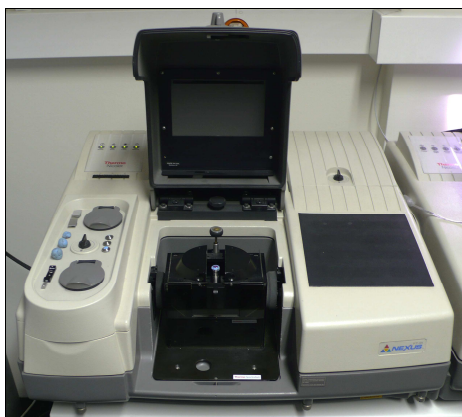


Figure 26. Spectromètre Thermo Nicolet Nexus (I.R.T.F.) équipé de l'accessoire de réflectance diffuse.

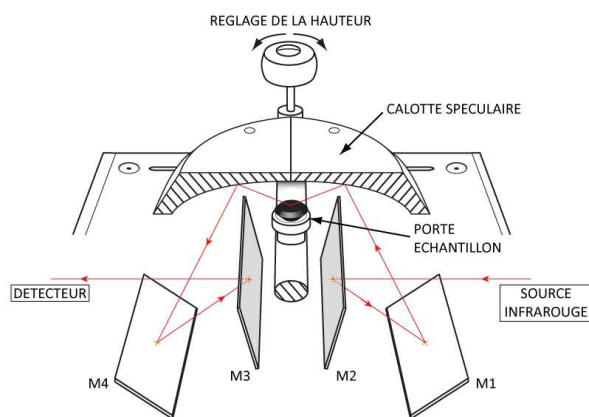


Figure 27. Schéma du dispositif Spectra Tech de réflectance diffuse modifié. Le chemin optique du faisceau infrarouge est figuré en rouge.

Pour deux échantillons (MB-13 et FN-5966), les spectres montraient des franges d'interférence au niveau du premier minimum de réflectance (Figure 26). Pour s'affranchir au maximum de ce phénomène, un autre accessoire de réflectance a été employé (PerkinElmer à angle fixe) (Figure 27).

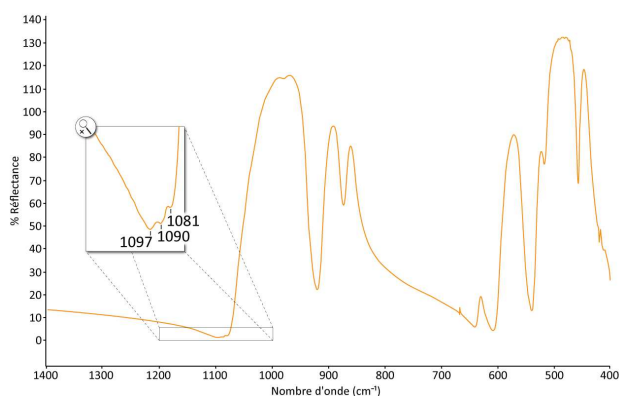


Figure 26. Franges d'interférence marquées lors de l'acquisition avec le dispositif Spectra Tech de réflectance diffuse modifié.

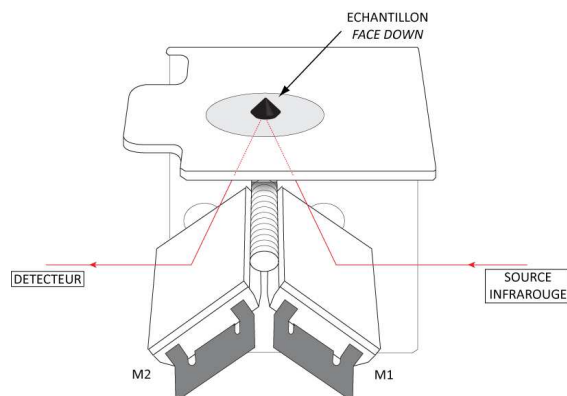


Figure 27. Schéma du dispositif PerkinElmer à angle fixe. Le chemin optique du faisceau infrarouge est figuré en rouge.

Les différents accessoires dont peut être équipé le spectromètre infrarouge étant amovibles, le faisceau doit être réaligné à chaque changement de dispositif afin d'optimiser le signal.

Le faisceau infrarouge est polarisé P (polarisation contenue dans le plan de réflexion).

Les spectres sont acquis et traités sous le logiciel Omnic 6.0 (Thermo Nicolet Corporation, 1992-2001).

Avant chaque acquisition est effectué un "background" afin de soustraire au spectre de l'échantillon analysé le spectre de l'air. Ce spectre à blanc est réalisé en plaçant un miroir sur le porte-échantillon.

Dans le cas de l'accessoire de réflectance diffuse modifié, la hauteur du porte-échantillon sur lequel est fixée la gemme peut être ajustée afin d'obtenir le meilleur signal possible (*Figure 25*). D'expérience, ce signal peut être optimisé en inclinant légèrement la face de la gemme sur laquelle le faisceau infrarouge se réfléchit en direction de l'arrivée de celui-ci. Dans le cas du dispositif à angle fixe, le signal est optimisé en réglant les miroirs.

Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

Format final : %Reflectance

Résolution : 1 cm^{-1}

Fenêtre spectrale : $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$

L'analyse s'effectuant dans l'infrarouge moyen uniquement, les fréquences vibrationnelles des composantes optique transverse et longitudinale ne pourront être déduites. L'analyse de Kramers-Krönig fait en effet l'hypothèse qu'au-delà des bornes spectrales entre lesquelles les vibrations moléculaires se produisent, la valeur de réflectance est constante (voir le détail de l'analyse dans Hofmeister & Chopelas, 1991).

Pour chaque spectre ont été relevées les positions des minima de réflectance et la « profondeur » de la figure spectrale à ces positions. Afin de moyenniser les légères variations intrinsèques au matériau (et celles liées à l'appareillage), l'expérience est reproduite selon 10 orientations et faces polies différentes pour une même gemme. Chacun des spectres est obtenu au bout de 900 « scans ».

Le logiciel Omnic offre une précision au millième mais la résolution étant de 1 cm^{-1} , il est inutile de noter une si grande précision et par conséquent, les fréquences vibrationnelles des minima de réflectance sont arrondies à l'unité.

Les profondeurs sont mesurées telles qu'expliquées par la figure 28. Afin de comparer les différents spectres entre eux, ces profondeurs sont normalisées à 100% de réflectance. Toutes les profondeurs présentées seront donc comprises entre 0 et 100.

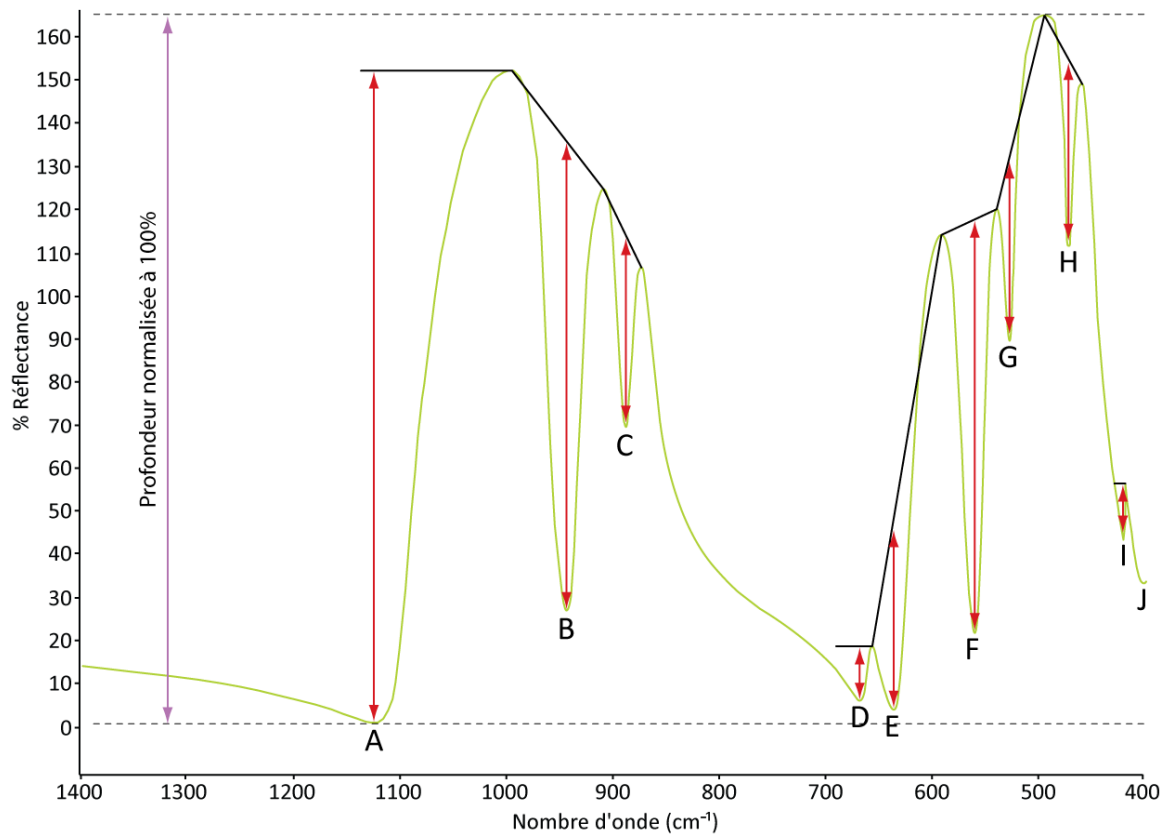


Figure 28. Méthode ad hoc de la mesure des profondeurs sur un spectre théorique de grenat.

Les notations employées ne sont pas conventionnelles. L'épaule visible entre 750 cm^{-1} et 850 cm^{-1} n'a pas été pris en compte dans cette étude. Notons que le minimum J n'est pas visible sur tous les spectres et que sa profondeur n'est pas mesurée.

Le minimum D n'est pas toujours présent. L'évolution de l'intensité du pic de réflectance situé entre les minima D et E a été étudiée en fonction de la chimie. Son intensité est mesurée par rapport à la tangente au spectre sous ce pic.

Le grenat automorphe FN-4791 a servi à étudier deux paramètres essentiels pour mener une telle étude :

- L'erreur sur la position induite par l'appareillage. Pour ce, l'échantillon est positionné tel que le faisceau se réfléchisse sur une face {110}. Une fois le signal optimisé, le capot est fermé et la pierre ne bouge plus jusqu'à la fin de l'expérience. Soixante spectres, chacun de 20 "scans", ont ainsi été réalisés.
- La propriété d'isotropie. Dix spectres, de 900 "scans" chacun, sont obtenus sur les faces {110} et {112}. Des facettes supplémentaires ont été polies selon les arêtes. Deux spectres de 900 "scans" ont été réalisés sur cinq de ces facettes. Pour chacun des spectres, l'orientation du plan de réflexion a été relevée (Figure 29).

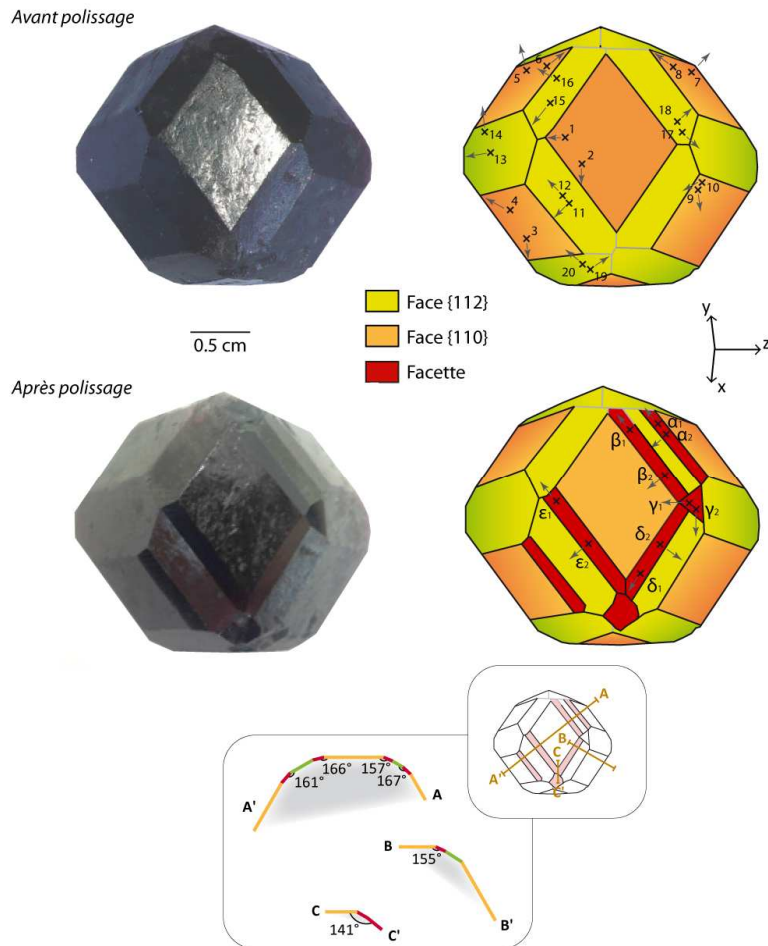


Figure 29. Position et direction du faisceau incident pour chacun des spectres réalisés sur le grenat automorphe FN-4791. L'encadré, en bas, précise l'angle entre les facettes.

Statistiques et analyse de données ont été conduites sous l'environnement R version 2.9.2. (R Foundation, 2009). La fonction *summary* a permis d'obtenir les paramètres de position et de dispersion que sont la moyenne, la médiane, l'écart-type et l'étendu dans la section « Tests préliminaires ». Pour tous les tests statistiques réalisés, les conditions de validité de ces tests ont été vérifiées. A chaque test, le logiciel renvoie la valeur de la statistique et le risque de première espèce associé (probabilité de rejeter à tort l'hypothèse nulle H_0 du test lorsqu'elle est vraie). Le risque seuil (risque que l'on souhaite prendre en rejetant H_0) a été précisé avant chaque conclusion. Le test de Shapiro-Wilk, disponible avec la fonction *shapiro.test*, permet de tester la normalité des données. Il a été notamment employé pour étudier l'erreur liée à l'appareillage. Le test de Student (*t.test*) a permis de comparer la moyenne des profondeurs spectrales entre les faces {110} et {112} du grenat FN-4791. Le test de Pearson (*cor.test*) permet de tester la significativité du coefficient de corrélation exprimant le lien entre deux variables. L'ajustement des modèles de régression se fait sur la base de la méthode des moindres carrés (fonction *lm*). Pour étudier les modèles

ainsi créés, R décompose la variance et effectue le test statistique de Fischer avec la fonction *anova*. Ainsi, nous obtenons la valeur du coefficient de détermination R^2 , représentant la part de variance expliquée par le modèle. Le test statistique de Fischer permet de tester la significativité de la relation entre les deux variables considérées. Lorsque l'ajustement de plusieurs modèles de régression est satisfaisant, il est possible de savoir lequel l'est le plus grâce au Critère Informatif d'Akaike (fonction *AIC*). Plus la valeur obtenue est faible, plus le modèle est satisfaisant. R a permis de générer une base de données théoriques à partir des données expérimentales. L'analyse en composante principale (fonction *prcomp*), utilisée pour étudier cette base de données considère chaque grenat comme un individu (au sens mathématique du terme) et l'ensemble des valeurs des minima en nombre d'onde comme des caractères (sauf le minima D qui n'est pas observable sur tous les spectres). Le graphique obtenu est construit avec les deux premiers axes principaux (car plus 99% de la variance est expliquée par ces deux axes).

2.3. Préparation supplémentaire

Deux des grenats bruts de cette étude ont été polis (pyrope FN-3280 et almandin CIT-9968). La quantification chimique nécessite en effet une face plane réfléchissante pour le faisceau d'électrons.

Les étapes de dressage consistent à maintenir la pierre sur un tour à polir en laiton saupoudré d'émeri. L'opération est répétée plusieurs fois en diminuant chaque fois la taille du grain (120, 320, 800 et enfin 1200). Entre chaque étape, la pierre est rincée, séchée voire nettoyée aux ultrasons. En outre, un examen visuel au microscope permet de s'assurer de la qualité de l'opération (absence de rayures).

Enfin, l'étape de polissage, nécessaire pour obtenir un aspect brillant de la surface dressée, consiste à placer la pierre sur un tour à polir imbibé d'une solution abrasive 3H.

En raison de la petite taille de l'almandin CIT-9968, l'échantillon a été maintenu par de la cire coulée dans une rondelle de plexiglas avant de polir l'ensemble (*Figure 30*).



Figure 30. Polissage du pyrope FN-3280 et de l'almandin CIT-9968.

VI. Résultats

1. Analyse chimique

Le tableau 4 correspond aux analyses faites par le détecteur à dispersion d'énergie PGT.

Numéro échantillon	DD-01	FN-3280	CIT-9968	FN-6710	FN-1145	FN-4791	FN-8278	FN-3274	FN-5966	FN-6504
Analyse MEB (%pd)										
Si	15.92	17.28	15.53	17.15	15.42	17.69	15.31	15.99	14.20	16.12
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18
Al	9.65	10.25	9.63	9.26	9.07	12.36	9.20	8.82	8.38	10.75
Cr	-	-	-	1.32	-	-	-	0.11	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	0.98	-	-
Fe ^a	2.14	2.71	25.40	5.51	9.11	22.33	0.89	1.15	12.60	1.41
Min	5.26	-	2.54	0.22	0.30 ^d	0.52	11.41	15.41	15.64	26.36
Mg	10.02	11.71	0.65	9.14	8.08	3.77	5.39	3.91	-	1.10
Ca	0.97	-	1.34	3.28	0.39	1.12	3.07	2.77	-	0.84
O	35.85	35.37	35.17	31.13	30.92	44.77	28.64	26.26	31.80	33.94
Total	79.81	77.32	90.26	77.01	73.29	102.56	73.91	75.40	82.62	90.70
Cations ^b										
Si	3.03	3.16	3.02	3.14	3.12	2.98	3.08	3.12	3.06	2.97
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
Al	1.91	1.95	1.94	1.76	1.91	2.16	1.92	1.78	1.87	2.05
Cr	-	-	-	0.13	-	-	-	0.01	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-
Fe	0.20	0.25	2.47	0.50	0.92	1.88	0.09	0.12	1.36	0.13
Min	0.51	-	0.25	0.02	0.03	0.04	1.17	1.53	1.72	2.47
Mg	2.22	2.50	0.15	1.94	1.90	0.74	1.26	0.89	-	0.24
Ca	0.13	-	0.18	0.42	0.06	0.13	0.44	0.38	-	0.11
Pôles purs (%mol) ^c										
Pyrope	72.4	91.0	4.8	67.2	65.3	26.4	42.7	30.4	-	8.0
Spessartine	16.7	-	8.3	0.7	0.9	1.5	39.4	52.7	55.8	83.8
Almandin	6.7	9.0	81.0	17.3	31.8	67.5	3.0	3.9	44.2	4.4
Grossulaire	4.2	-	5.9	8.0	2.1	4.6	14.9	6.9	-	3.8
Goldmanite	-	-	-	-	-	-	-	5.5	-	-
Uvarovite	-	-	-	6.7	-	-	-	0.6	-	-

^aFer total; ^bCalculé sur la base de 12 oxygènes; ^cCorrigé pour avoir un total de 100%; ^dPrécision > estimation mais détectable à l'EDXRF

Tableau 4. Résultats de l'analyse chimique, formule structurale et pourcentage des pôles purs.

Le tableau 5 reprend les analyses effectuées dans d'autres travaux (référence) auxquelles ont été ajoutés formule structurale et pourcentage molaire des pôles purs.

Numéro échantillon	MB-13	DF-23	DF-20	DF-31	DF-24	DF-42
Référence	Bonnet, 2006	Flies, 2008	Flies, 2008	Flies, 2008	Flies, 2008	Flies, 2008
Analyse MEB (%pd)						
SiO ₂	36.43	40.77	38.21	37.48	38.23	33.97
TiO ₂	-	0.23	-	-	-	0.08
Al ₂ O ₃	21.71	23.85	22.37	21.11	22.15	19.12
Cr ₂ O ₃	-	0.07	0.07	-	0.01	-
V ₂ O ₃	-	-	-	0.03	-	0.03
FeO ^a	0.81	21.81	22.95	26.73	33.42	12.09
MnO	43.19	0.37	0.48	0.04	0.09	31.44
MgO	0.00	14.13	12.70	10.41	7.58	0.68
CaO	0.27	2.11	1.06	0.63	0.39	0.36
Total	102.41	103.34	97.84	96.43	101.87	97.77
Cations ^b						
Si	2.94	2.95	2.95	2.98	2.96	2.92
Ti	-	0.01	-	-	-	0.01
Al	20.6	2.03	2.03	1.98	2.01	1.93
Cr	-	<0.01	<0.01	-	<0.01	-
V	-	-	-	<0.01	-	<0.01
Fe	0.05	1.31	1.48	1.77	2.15	0.87
Mn	2.95	0.02	0.03	0.01	0.01	2.28
Mg	0.00	1.53	1.47	1.24	0.88	0.09
Ca	0.02	0.17	0.09	0.05	0.03	0.03
Pôles purs (%mol) ^c						
Pyrope	0.0	50.5	47.9	40.4	28.7	2.7
Spessartine	97.5	0.7	1.1	0.2	0.2	69.9
Almandin	1.8	43.4	48.2	57.6	70.0	26.4
Grossulaire	0.7	5.2	2.6	1.7	1.0	0.9
Goldmanite	-	-	-	0.1	-	0.1
Uvarovite	-	0.2	<0.1	-	0.1	-

^a Fer total; ^b Calculé sur la base de 12 oxygènes; ^c Corrigé pour avoir un total de 100%

Tableau 5. Résultats d'analyse précédemment obtenus, formule structurale et pourcentage des pôles purs.

L'analyse de 9 grenats sur 16 boucle avec une marge inférieure à 10% et celle de 5 grenats s'écarte à plus de 20% d'un total idéal de 100%. Certains éléments n'ont toutefois pas été détectés par le MEB. Ce sont essentiellement le chrome, le vanadium et le titane. Pour les

échantillons FN-3274, FN-6710 et FN-8278, le titane provient en grande partie des inclusions de rutile puisque les photons X secondaires émis par le titane peuvent traverser 130 μm dans une matrice pyrope (Schifferle et Gloor, communication personnelle). Les grenats DD-01 et FN-6504 contiennent respectivement 127¹ et 161 ppm de chrome et 62 et 102 ppm de vanadium. Le grenat FN-5966 renferme 51 ppm de chrome. Les échantillons FN-6710 et FN-8278 enregistrent respectivement 23 et 76 ppm de vanadium. Pour les anciennes analyses, la spessartine MB-13 possède 37 ppm de titane, le grenat DF-31, 45 ppm de chrome.

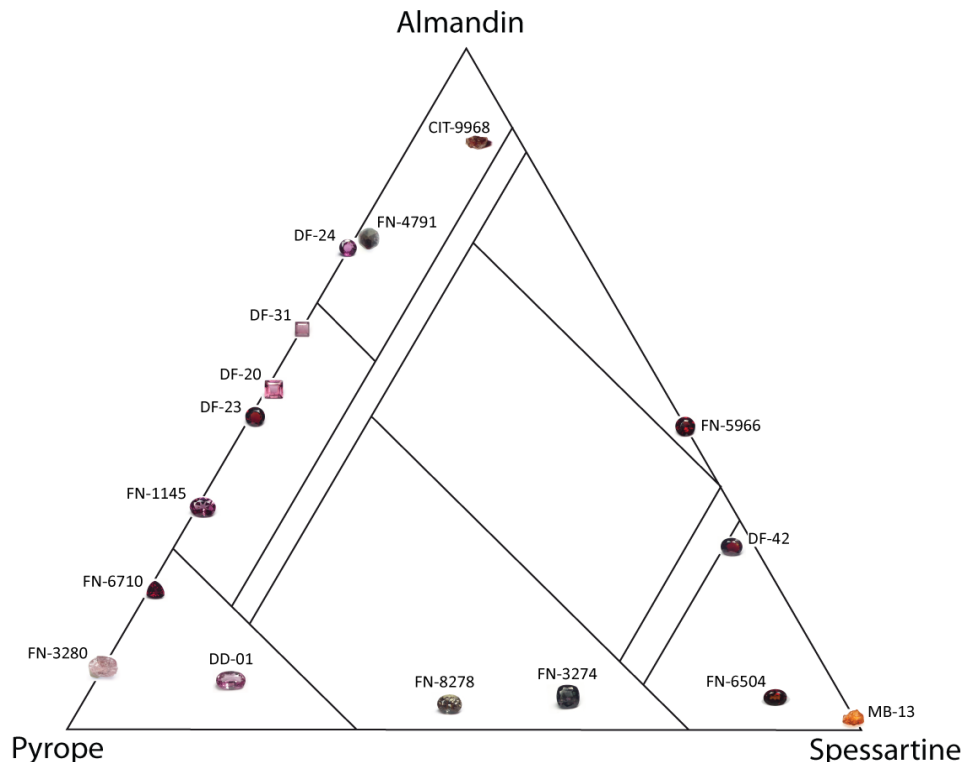


Figure 31. Diagramme ternaire chimique des échantillons étudiés.

Les limites des différents secteurs sont extraites de Manson & Stockton (1985).

A l'aune des résultats livrés par le MEB, les grenats analysés contiennent tous moins de 15% d'impuretés (atomes autres que le magnésium, le manganèse et le fer) et les $\frac{3}{4}$ en ont moins de 6%.

Il n'a pas été nécessaire de faire intervenir le pôle Knorringite $\text{Mg}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ (pas de déficit enregistré comme dans l'étude de Schmetzer *et al.*, 2002).

Les grenats sélectionnés pour étudier le comportement des pôles purs sont le pyrope FN-3280 (91% du pôle), l'almandin CIT-9968 (81% du pôle) et la spessartine MB-13 (97.5% du pôle). La série binaire pyrope-almandin est la plus complète.

¹ Rappelons que ce sont des estimations semi-quantitatives.

2. Complément UV-Vis

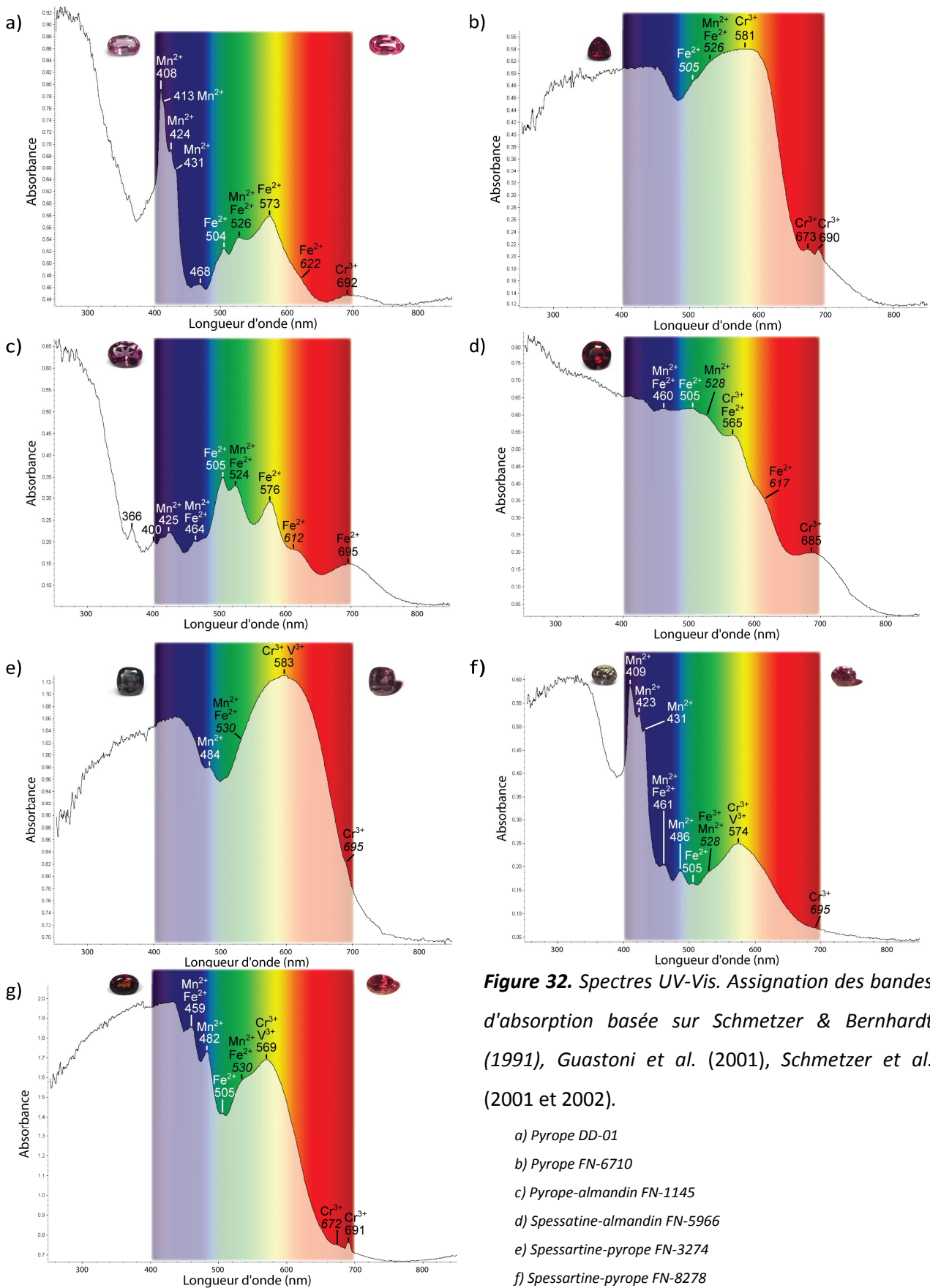


Figure 32. Spectres UV-Vis. Assignment des bandes d'absorption basée sur Schmetzer & Bernhardt (1991), Guastoni et al. (2001), Schmetzer et al. (2001 et 2002).

- a) Pyrope DD-01
- b) Pyrope FN-6710
- c) Pyrope-almandin FN-1145
- d) Spessartine-almandin FN-5966
- e) Spessartine-pyrope FN-3274
- f) Spessartine-pyrope FN-8278
- g) Spessartine FN-6504

Les spectres UV-Vis obtenus sont cohérents avec les spectres OPL.

Cependant, pour les grenats FN-6710, FN-5966, FN-3274 et FN-6504, la figure spectrale est déformée en dessous de 440 nm. Sous cette longueur d'onde, il n'a donc pas été possible de déterminer la position de bandes d'absorption éventuelles ni d'attribuer celles-ci à un quelconque élément chimique. Ceci est lié au fait que l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux est trop importante (la pierre est trop épaisse) et l'absorption devient presque totale sous cette longueur d'onde. Pour le pyrope FN-6710, la large bande d'absorption asymétrique atteignant son maximum à 581 nm est elle aussi déformée. Cependant, parce que ce grenat est très riche en chrome, il apparaît raisonnable d'attribuer cette bande à Cr^{3+} .

Selon Schmetzer *et al.* (2001), le Mn^{2+} et le Fe^{3+} sont responsables de la bande d'absorption située à 430 nm. Notons qu'ici, cette remarque n'a pas été prise en compte car aucun autre article scientifique n'a confirmé cette observation.

3. Spectroscopie par méthode de réflectance spéculaire en infrarouge

3.1. Tests préliminaires

3.1.1. Erreur liée à l'appareillage

Tout dispositif expérimental comporte une marge d'imprécision sur la valeur de la mesure. La première étape est donc de savoir repérer quelles variations sont réellement significatives de celles qui ne le sont pas.

L'échantillon FN-4791 donne un excellent signal (4.16¹). Le premier minimum de réflectance (~1099 cm⁻¹) étant celui de variance maximale, la discussion portera sur celui-ci.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1096.834	1097.316	1097.798	1098.280	1098.762	1099.244	1099.726
Effectif ²	4	2	8	5	7	8	7
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1100.208	1100.691	1101.173	1101.655	1102.137	1102.619	1103.583
Effectif	6	4	2	1	3	2	1

La médiane obtenue est aussi la valeur de nombre d'onde la plus fréquente (sans tenir compte de celle à 1097.798 cm⁻¹). La moyenne est sensiblement plus élevée que la médiane. Les données s'étalent en effet vers des nombres d'onde plus grands.

L'écart-type est supérieur à la résolution fixée (le pas est en réalité de 0.4821 cm⁻¹, ce qui explique les valeurs au millième obtenues). La résolution est le premier facteur limitant dans la précision des minima de fréquence vibrationnelle obtenus. En outre, lorsque celle-ci est fixée à 1 cm⁻¹, un artefact apparaît systématiquement à 668 cm⁻¹ (Figure 35). Ce dernier ne doit pas être confondu avec le mode de pliage hors plan (ν_2) de la molécule de CO₂ se développant à la même position (Atkins, 2000).

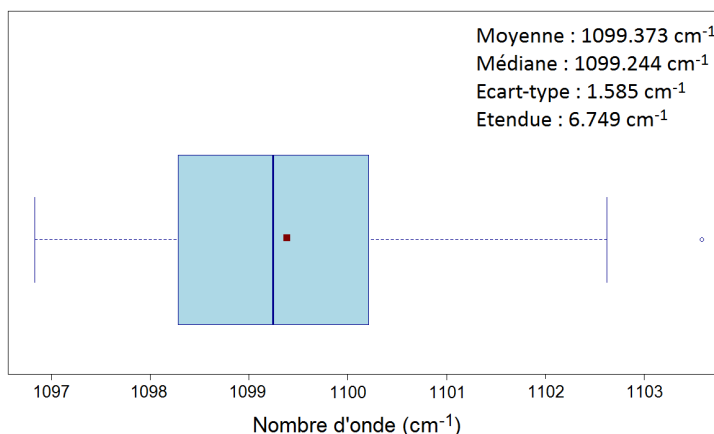


Figure 33. Boîte à moustache exprimant la dispersion des données pour le premier minimum de réflectance.

¹ Un miroir donne un signal de 10.14. Il est possible d'identifier une matière quelconque lorsque ce signal est supérieur à 0.20 mais le rapport signal/bruit ne devient très bon qu'à partir de 2.00 (Notari, communication personnelle).

² L'effectif correspond au nombre de fois où la valeur a été observée sur les 60 spectres réalisés.

La répartition des données semble plus ou moins suivre une loi normale (*Figure 34*). Une telle distribution pourrait alors s'expliquer par le simple hasard.

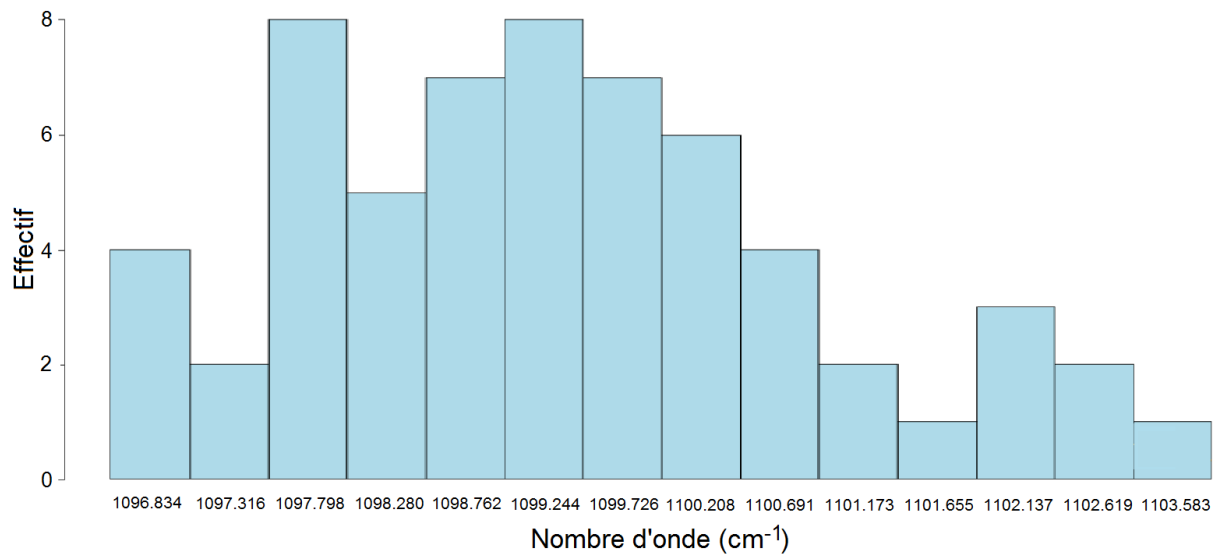


Figure 34. Histogramme de répartition des valeurs de fréquence vibrationnelle du premier minimum de réflectance.

La valeur de la statistique livrée par le test de Shapiro-Wilk est $W = 0.9622$, ce qui correspond à un risque de première espèce de 0.0604. L'hypothèse nulle H_0 se définit par une distribution statistique normale. Au risque de 5%, les données obtenues se répartissent donc significativement selon une loi normale. Néanmoins, soulignons que la valeur de α obtenue est très proche du risque généralement pris pour rejeter l'hypothèse H_0 sur un grand nombre d'observations (5%). Le nombre de fois où l'expérience est répétée est un facteur limitant pouvant expliquer cette valeur de α .

Il existe donc bien un aléa statistique supplémentaire lors de la mesure de la fréquence vibrationnelle d'un mode donné. Au grand maximum, l'incertitude sera de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Par la suite, la valeur centrale sera considérée comme la valeur réelle, en nombre d'onde, du minimum de réflectance.

3.1.2. Effet de surface

La qualité du poli de surface peut introduire une variation spectrale notable (Figure 35). Ainsi, les grenats empruntés à Dominique Flies (référence DF) présentent tous une culasse coupée. La surface ainsi créée a un grain grossier en comparaison des autres facettes.

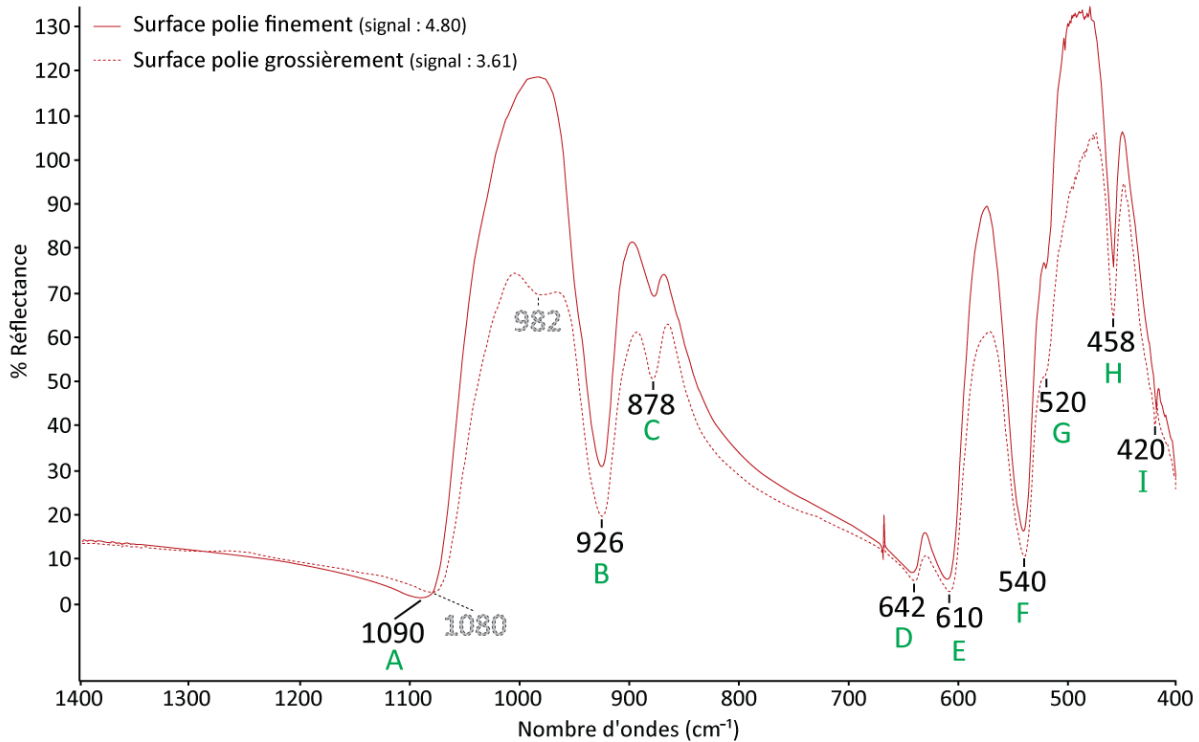


Figure 35. Spectres de réflectance obtenus sur deux facettes de différentes qualités de polissage (DF-42).

La qualité du poli influence essentiellement la position du premier minimum de réflectance. Elle provoque aussi l'invagination du premier maximum de réflectance et inverse l'intensité relative du deuxième et troisième maximum. On note une modification de la morphologie de la région spectrale située entre 520 et 458 cm^{-1} .

Cette modification de la morphologie du spectre est liée au phénomène de diffusion qu'engendre la surface irrégulière d'une pierre dont le poli est médiocre (ce n'est plus de la réflectance spéculaire *sensu stricto*). Cette observation est cohérente avec les propos de Geiger (1998).

3.1.3. Propriété d'isotropie

La majorité des grenats de cette étude présente une extinction ondulante entre polariseurs croisés. La propriété d'isotropie étant remise en cause, il advient de vérifier si un tel phénomène peut influencer le spectre. Le grenat automorphe FN-4791 a servi d'étalon à cette vérification. Aucun pic supplémentaire n'est observé.

Pour savoir si la moyenne des mesures de la profondeur à chaque minimum différait entre les faces {110} et {112} du cristal, un test de Student a été conduit. Le nombre de mesure étant faible, le risque de première espèce est fixé à 1%. Il montre qu'entre ces faces, aucune différence significative de profondeur n'est perceptible. (Figure 36).

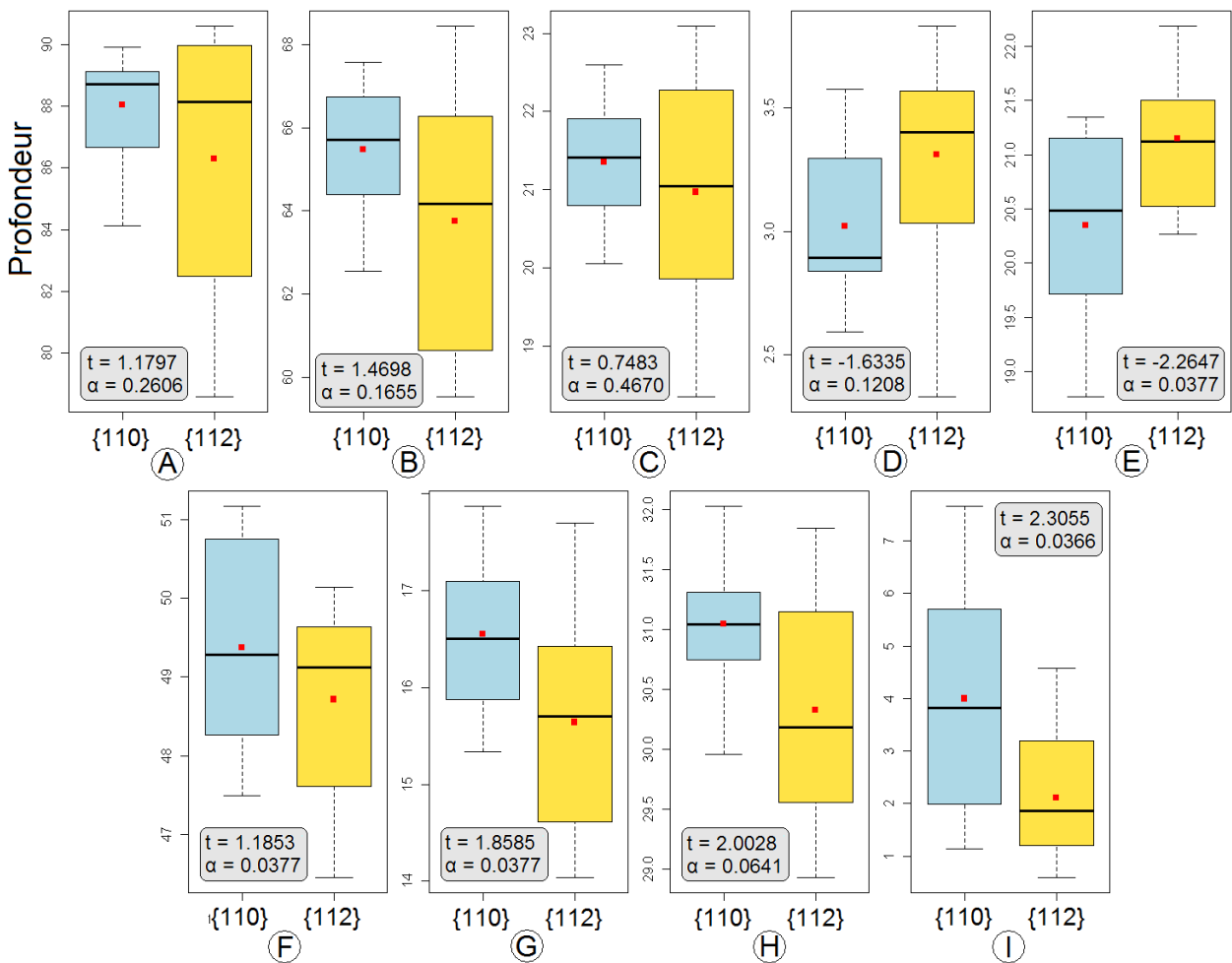


Figure 36. Comparaison des distributions de profondeurs spectrales entre les faces {110} et {112} pour chacun des minima. t est la valeur de la statistique et α le risque de première espèce pour le test de Student.

Le nombre de spectres par facette supplémentaire n'étant que de deux, nous nous contenterons d'observer la distribution des profondeurs mesurées pour ces facettes en regard de celles des faces {110} et {112} (Figure 37).

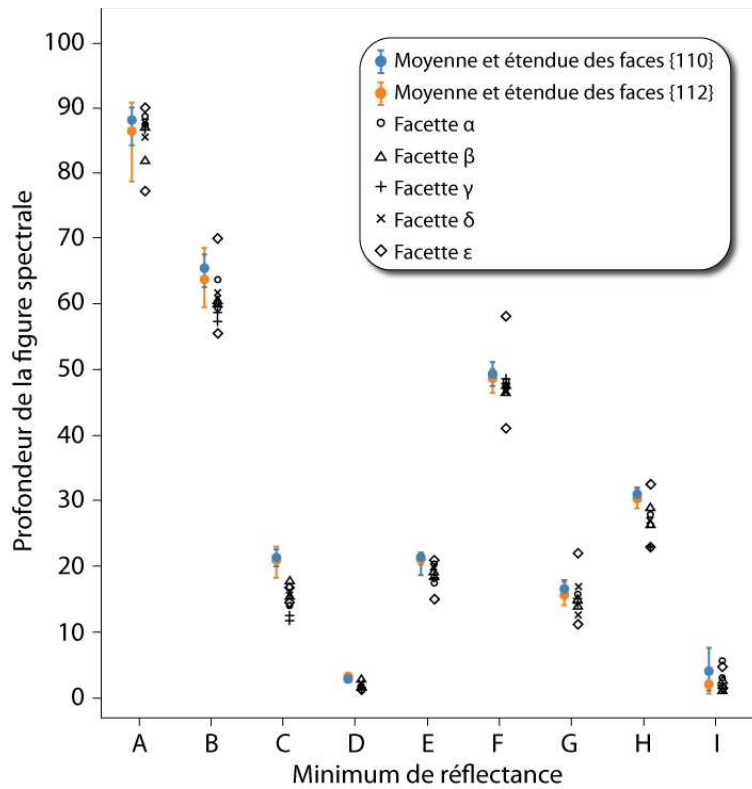


Figure 37. Distributions des profondeurs mesurées sur les facettes et les faces naturelles {110} et {112}.

Les profondeurs spectrales pour les facettes ne diffèrent pas de la distribution de celles des faces. Les dispersions des points se recouvrent. Seules les profondeurs du minimum C pour les facettes sont inférieures à celles des faces du cristal. Néanmoins, toutes les profondeurs spectrales des facettes sont cohérentes entre elles alors qu'elles possèdent toutes des orientations différentes. La différence observée est donc liée à l'échantillonnage.

Les observations de gemmologie classique ont permis de révéler la forte biréfringence du grenat spessartine FN-6504. Le même test a été conduit sur cette gemme facettée en frappant la pierre de manière aléatoire sur différentes facettes avec diverses orientations (Tableau 6).

Profondeur spectrale pour chacun des minima (1 cm^{-1})									
Minimum	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Spectre 1	86.959	56.218	15.484	6.038	27.641	53.942	7.312	31.715	3.510
Spectre 2	87.317	56.736	15.846	6.277	27.434	53.950	8.732	32.078	3.151
Spectre 3	87.296	58.096	16.848	5.885	28.325	54.759	8.214	32.438	2.766
Spectre 4	90.592	60.903	18.903	5.928	28.718	54.793	7.859	32.937	3.507
Spectre 5	88.020	57.457	15.864	5.830	27.902	53.945	7.626	31.773	3.958
Spectre 6	88.586	56.002	13.861	6.138	28.144	54.135	7.747	30.126	4.167
Spectre 7	88.778	58.609	14.835	5.256	26.410	54.123	6.403	30.673	0.734
Spectre 8	89.350	55.918	13.640	5.771	27.521	54.274	6.687	31.179	1.343
Spectre 9	91.129	58.437	14.353	5.728	28.561	53.985	7.501	30.869	1.903
Spectre 10	88.964	54.697	12.472	6.071	28.060	53.502	8.005	29.319	2.507
Moyenne	88.7	57.3	15.2	5.9	27.9	54.1	7.6	31.3	2.8
Ecart-type	1.3	1.8	1.8	0.3	0.7	0.4	0.7	1.1	1.1

Tableau 6. Profondeurs spectrales des minima mesurées sur le grenat biréfringent FN-6504.

Aucun des spectres réalisés ne montre de pics de réflectance supplémentaires entre 4000 et 400 cm^{-1} . De même, les profondeurs mesurées sont cohérentes. La variance pour chacun des minima est très faible.

Bien que les grenats gemmes puissent exhiber des anomalies optiques, celles-ci n'ont pas d'influence majeure sur les spectres de réflectance spéculaire dans l'infrarouge moyen. Ce résultat est cohérent avec les remarques faites par Geiger (1998).

3.2. Evolution spectrale le long des axes binaires

Les graphiques 38 (a, b et c) figurent les spectres de réflectance obtenus dans l'infrarouge moyen pour les trois séries binaires. Les positions des minima sont répertoriées dans le tableau A situé en annexe (Annexe B).

Toutes les bandes de réflectance décrites dans la littérature scientifique sont présentes.

Les spectres sont figurés entre 1400 et 400 cm^{-1} . En réflectance, pour les grenats, les vibrations des radicaux OH^- ne sont en effet pas suffisamment marquées pour les séparer du bruit. En transmission, entre 3600 et 3700 cm^{-1} , le matériel de Maira Dora, d'où vient le pyrope FN-3280, en présente (Guastoni *et al.*, 2001). Il en est de même avec les grenats de Fort Wrangell comme l'almandin FN-4791 (Aines & Rossman, 1984).

Il n'est pas possible d'observer la première translation de l'aluminium définie par Hofmeister & Chopelas (1991) et positionnée vers le minimum noté H dans cette étude. Par déduction, cette vibration ne doit être discernable que lorsqu'une analyse de Kramers-Krönig est conduite sur les données. Elle n'a donc pas été inscrite sur les spectres obtenus.

Les composantes optiques transverses de la vibration ν_3 de SiO_4 sont visibles pour la première bande de réflectance. Elles induisent un épaulement à droite, vers les grands nombres d'onde. Cette observation est en accord avec les constatations d'Hofmeister & Chopelas (1991). La première bande de réflectance étant la plus intense, les modes optiques longitudinaux et transverses divergent grandement. Il ne faut pas confondre cet épaulement avec la petite bosse pouvant survenir vers le sommet de la première bande de réflectance. Celle-ci est liée à des phénomènes de réflexion/absorption (Geiger, 1998).

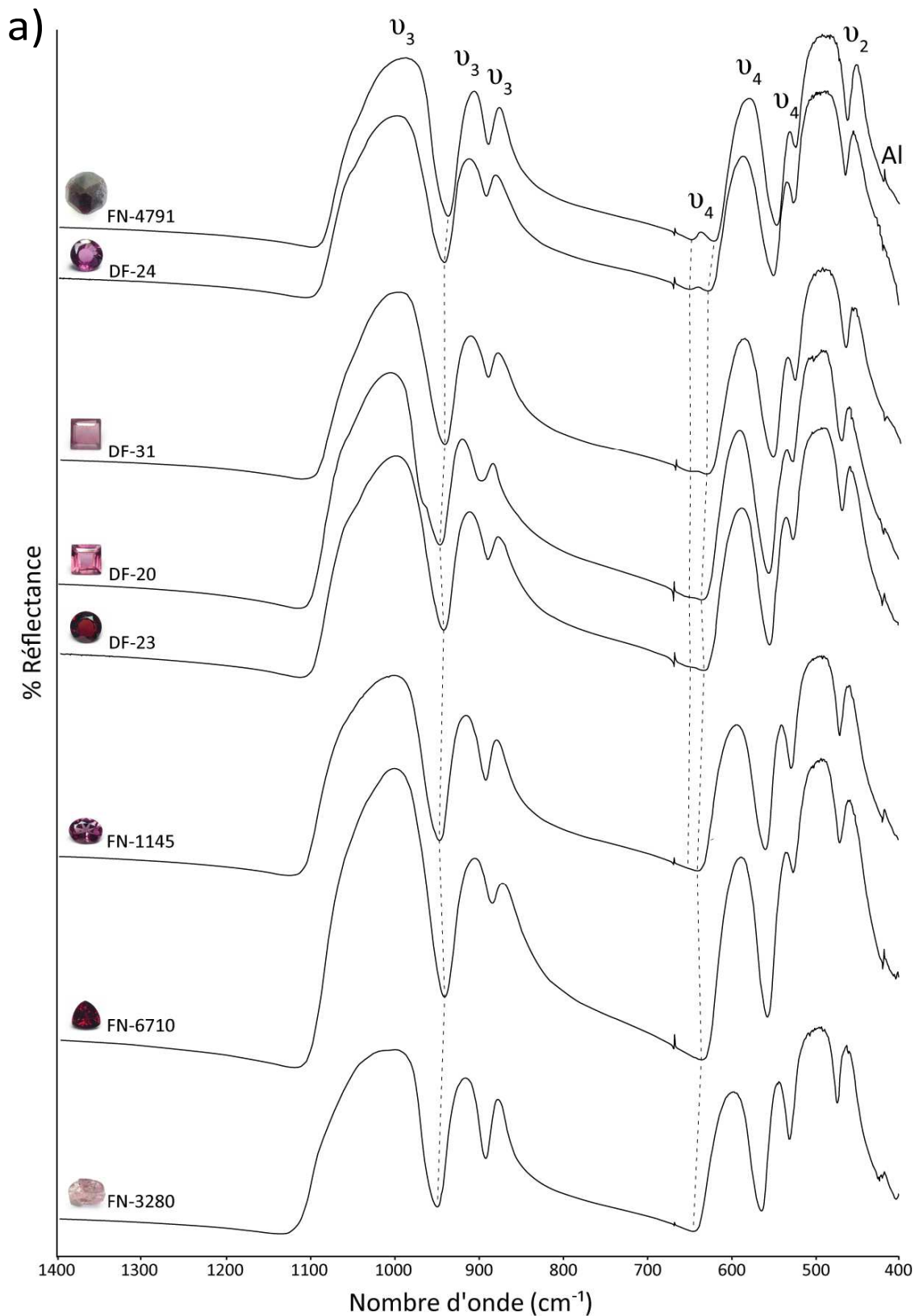


Figure 38a. Evolution spectrale le long de la série pyrope-almandin. L'espacement entre les spectres est proportionnel à l'écart chimique projeté sur l'axe binaire considéré. Les lignes pointillées sont des guides visuels. L'assignation des bandes de réflectance se fonde sur l'article de Hofmeister & Chopelas (1991).

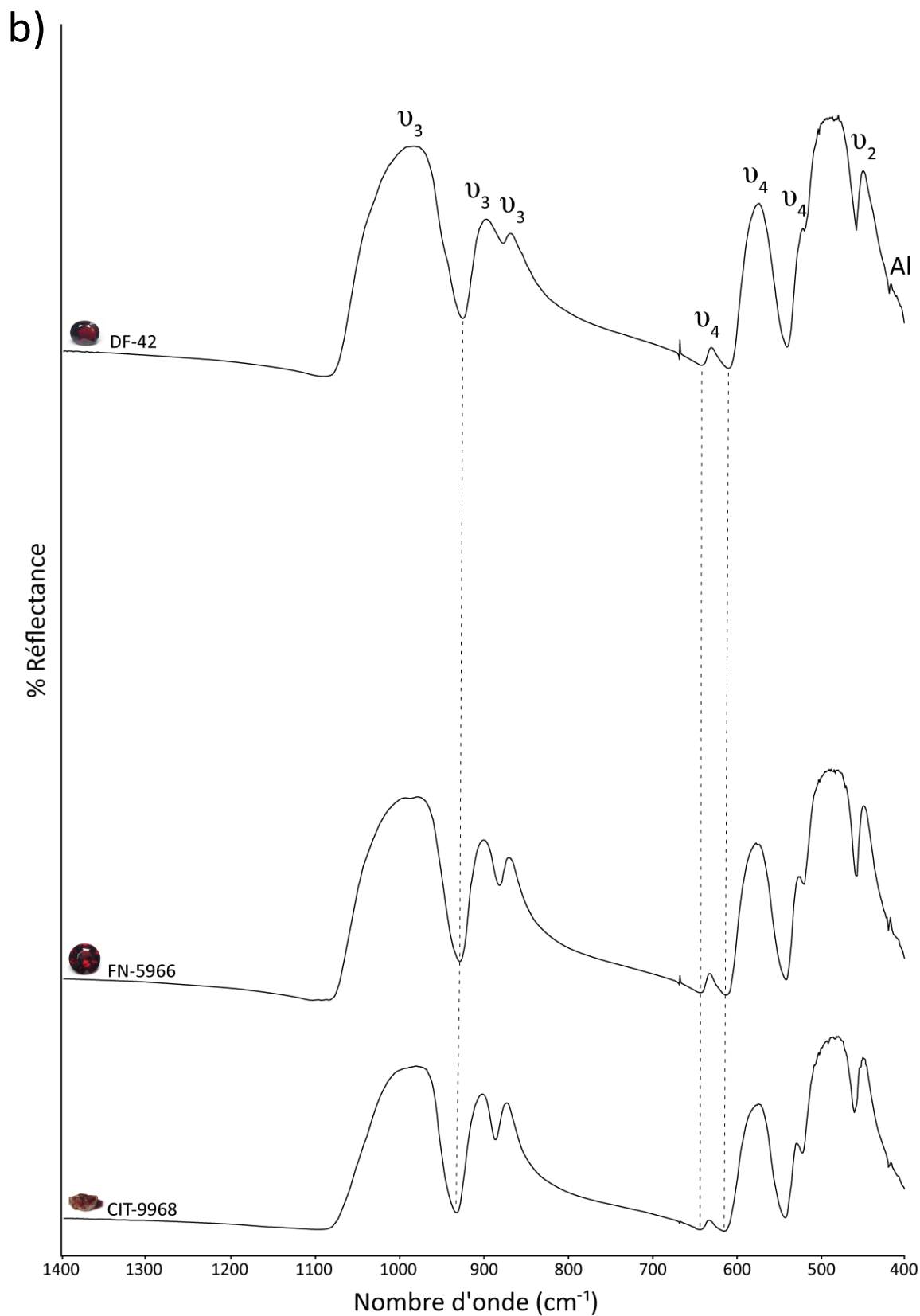


Figure 38b. Evolution spectrale le long de la série almandin-spessartine. L'espacement entre les spectres est proportionnel à l'écart chimique projeté sur l'axe binaire considéré. Les lignes pointillées sont des guides visuels. L'assignation des bandes de réflectance se fonde sur l'article de Hofmeister & Chopelas (1991).

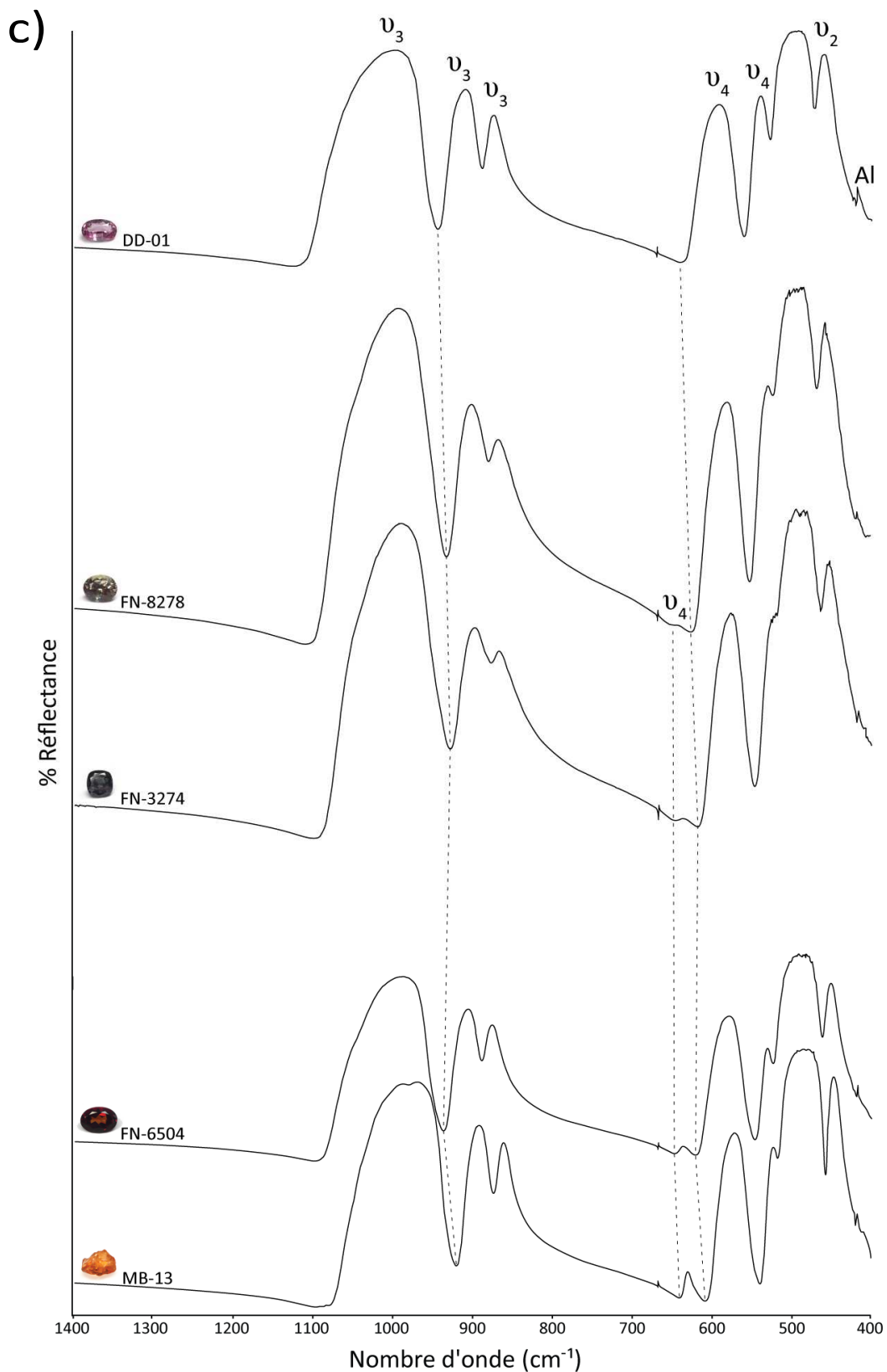


Figure 38c. Evolution spectrale le long de la série spessartine-almandin. L'espacement entre les spectres est proportionnel à l'écart chimique projeté sur l'axe binaire considéré. Les lignes pointillées sont des guides visuels. L'assignation des bandes de réflectance se fonde sur l'article de Hofmeister & Chopelas (1991).

Le pyrope-almandin DF-20 montre un épaulement vers 963 cm^{-1} . Il pourrait s'agir du mode optique longitudinal de la vibration ν_3 de SiO_4 . Pour un grenat de chimie équivalente, cette composante se positionne vers ce nombre d'onde (Hofmeister *et al.*, 1996). Néanmoins, n'étant observé que pour ce grenat, nous émettons une réserve.

La première bande de réflectance liée au pliage ν_4 de la liaison O-Si-O diminue en intensité jusqu'à disparaître lorsque l'on se rapproche du pôle pyrope comme constaté par Hofmeister *et al.* (1996) et repris par Geiger (1998).

Sous 460 cm^{-1} , les spectres sont généralement plus bruités.

Le sommet de la bande de réflectance attribuée à ν_2 peut présenter dans certains cas une irrégularité marquée. Celle-ci n'étant pas systématique ni sur un même échantillon, ni sur l'ensemble des échantillons, elle est assimilée au bruit.

Contrairement à ce qu'écrit Geiger (1998), la dernière translation de l'aluminium visible dans l'infrarouge moyen s'observe pour tous les grenats Pyrospites, même lorsque la quantité de fer augmente. Ce constat résulte probablement du fait que l'intensité de ce pic de réflectance est très variable sur une même gemme, pouvant parfois émerger difficilement du bruit (cf. Tableau 8). Il n'est pas rare que le minimum I lié à la translation de l'aluminium (à 420 cm^{-1}) soit accompagné de pics satellites à 423 voire 425 cm^{-1} . Leur présence dépend des spectres réalisés sur une même pierre et n'est donc pas systématique. Néanmoins, lorsque l'intensité du pic de réflectance induit par T(Al) est faible, il arrive que cette région soit confuse. Pour le pyrope FN-3280, ce pic n'est pas bien individualisé contrairement aux autres grenats. L'intensité du minimum à 423 cm^{-1} est plus grande que celui à 420 cm^{-1} (qui n'est discernable que 8 fois sur 10) et pour cette raison, la position du minimum I pour cette pierre est relevée à 423 cm^{-1} .

Entre 413 et 405 cm^{-1} , l'aspect du spectre est différent pour les grenats proches du pôle spessartite. Dans cette fenêtre, le spectre présente un large bombement aplati.

A 401 cm^{-1} , il arrive très souvent que le spectre présente un minimum. La région étant bruitée et la fenêtre spectrale s'arrêtant à 400 cm^{-1} , ce minimum n'a pas été relevé. En revanche, un minimum est discernable pour le pyrope à 403 cm^{-1} , minimum que l'on retrouve par analogie pour les pyropes FN-6710 et DD-01 et le pyrope-spessartine FN-8278.

3.2.1. Série pyrope-almandin

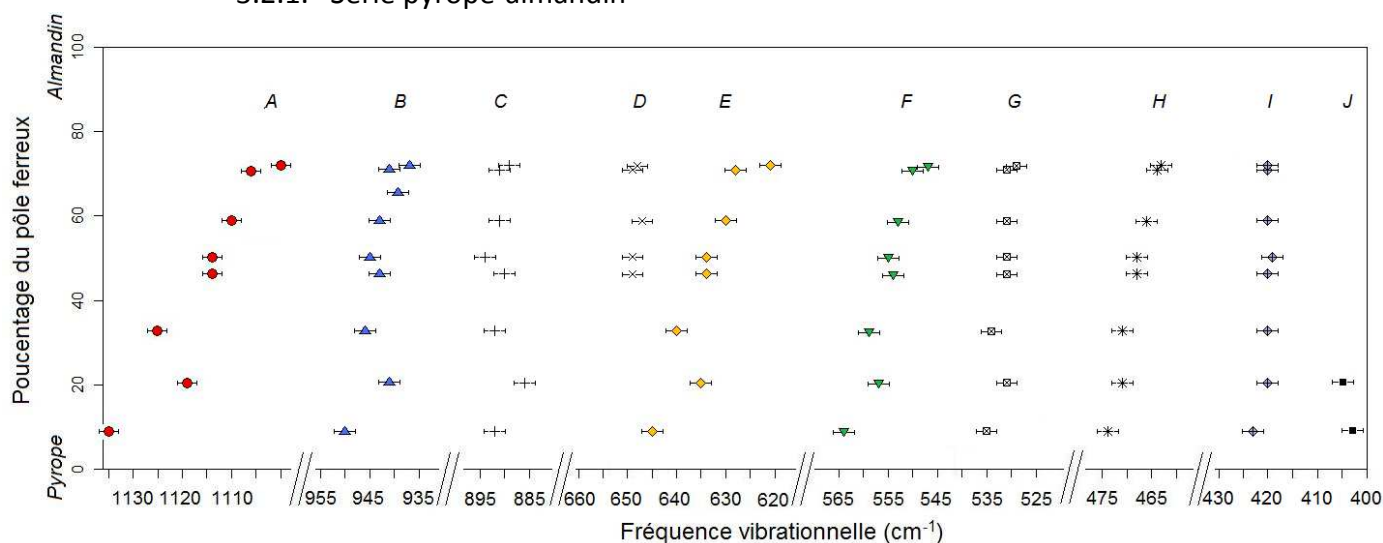


Figure 39. Relation entre pourcentage de fer le long de la série pyrope-almandin et fréquence vibrationnelle des différents minima.

L'ajustement d'un modèle linéaire sur les fréquences vibrationnelles du premier minimum de réflectance A est satisfaisant. Un tel modèle explique 88%¹ de la variance observée. Néanmoins, nous constatons que la position en nombre d'onde de l'échantillon FN-6710 est bien en dessous de la droite de régression obtenue et que la marge d'incertitude sur la mesure ne recoupe pas cette dernière. En enlevant ce point de l'analyse, la significativité du modèle linéaire est multipliée par 12 et 97% de la variance est alors expliquée. Ce modèle indique que plus la teneur en fer est élevée, plus la fréquence vibrationnelle du premier minimum A est faible (coefficient directeur $a = -0,5218$). Nous pouvons ainsi prédire que le minimum A d'un pyrope pur est situé à 1140 cm^{-1} et celui d'un almandin pur à 1088 cm^{-1} .

Le deuxième minimum de réflectance B montre une relation similaire. Le pyrope chromifère FN-6710 tombe à nouveau très en dessous de la droite de régression linéaire. Le retrait de ce point du jeu de données permet de multiplier la significativité du modèle par 19 et de passer d'un R^2 de 0,51 à 0,98. L'almandin FN-4791 est lui aussi sous la droite, à la limite de la marge d'erreur. Cependant, si l'on enlève ce point de l'analyse, le modèle linéaire perd de la variance explicative. Il paraît donc plus judicieux de ne mettre de côté que le grenat FN-6710. La droite de régression ainsi calculée possède un coefficient directeur égal à -0,1701. La fréquence vibrationnelle diminue lorsque la quantité de fer augmente. Le minimum B d'un pyrope pur est estimé à 952 cm^{-1} et celui d'un almandin pur à 935 cm^{-1} .

¹ Valeur du coefficient de détermination R^2 (rapport de la dispersion expliquée sur la dispersion totale).

Le troisième minimum de réflectance C ne montre pas d'évolution significative lorsque la composition chimique varie. Un test de significativité sur le coefficient de corrélation (test de Pearson) supporte cette impression visuelle. Ce minimum semble donc plus ou moins constant à travers la série pyrope-almandin (vers $890\text{-}891\text{ cm}^{-1}$).

Le quatrième minimum de réflectance D ne s'observe pas sur toute la longueur de la série binaire. Il se forme à partir d'environ 45% de fer (40% pour Geiger, 1998) et ne s'individualise que vers 65%. Sa position est relativement constante ($\sim 648\text{ cm}^{-1}$).

Le cinquième minimum de réflectance E montre une relation linéaire entre nombre d'ondes et teneur en fer. Cependant, les grenats FN-6710 et FN-4791 se situent en dessous de la droite de régression et leurs marges d'erreur ne la recourent pas. Ceci s'explique par le fait que les grenats étudiés possèdent d'autres éléments chimiques que Mg^{2+} et Fe^{2+} en impureté. Bien qu'un modèle linéaire sur les données brutes exhibe un R^2 de 0.81 et une valeur de F significative (statistique de Fisher), il est possible d'affiner notre modèle en retirant les deux échantillons évoqués précédemment. Toutes les marges d'erreur recourent alors la droite de régression. Le modèle explique 98% de la variance et prédit que la fréquence vibrationnelle attendue pour un pyrope pur est de 648 cm^{-1} et pour le pôle almandin de 619 cm^{-1} . La droite de régression a un coefficient directeur de $-0,2901$.

Le sixième minimum de réflectance F montre un alignement quasi parfait des points dans un graphique $f(\% \text{Mg-Fe}) = \bar{\nu}$ à l'exception des grenats FN-6710 et FN-4791. Ces deux pierres exhibent une fréquence plus faible. En enlevant seul le grenat FN-6710, le modèle linéaire est le plus convenable. La relation entre fréquence et pourcentage de fer est significatif ($F = 0.0001064$). Le modèle explique 96% de la variance. On peut estimer la fréquence vibrationnelle du pôle pyrope à 567 cm^{-1} et celle du pôle almandin à 542 cm^{-1} ($a = -0,2476$).

Le minimum de réflectance G montre une tendance similaire même si la fréquence diminue peu quand la teneur en fer augmente. Sans le grenat FN-6710, la régression linéaire permet d'estimer le pôle pyrope à 531 cm^{-1} et l'almandin à 523 cm^{-1} ($a = -0,07633$).

L'ajustement d'un modèle linéaire sur les fréquences vibrationnelles du minimum de réflectance H est très satisfaisant. Le modèle explique 97% de la variance, la valeur de la statistique de Fisher est extrêmement faible ($\alpha = 9,768 \cdot 10^{-6}$). La droite de régression possède un coefficient directeur de $-0,1617$. La position en nombre d'onde de ce minimum peut être estimée à 475 cm^{-1} pour le pyrope et à 459 cm^{-1} pour l'almandin.

Enfin, le minimum de réflectance I est quasi constant (420 cm^{-1}), impliquant que la substitution des cations divalents dans la structure n'influence pas le mouvement de l'aluminium dans les sites octaédriques. Le minimum J n'est perceptible que deux fois le long de cette série. Il semble descendre sous 400 cm^{-1} , dans l'infrarouge lointain, lorsque l'on s'éloigne du pôle pyrope.

La figure 40 expose la profondeur de chacun des minima étudiés.

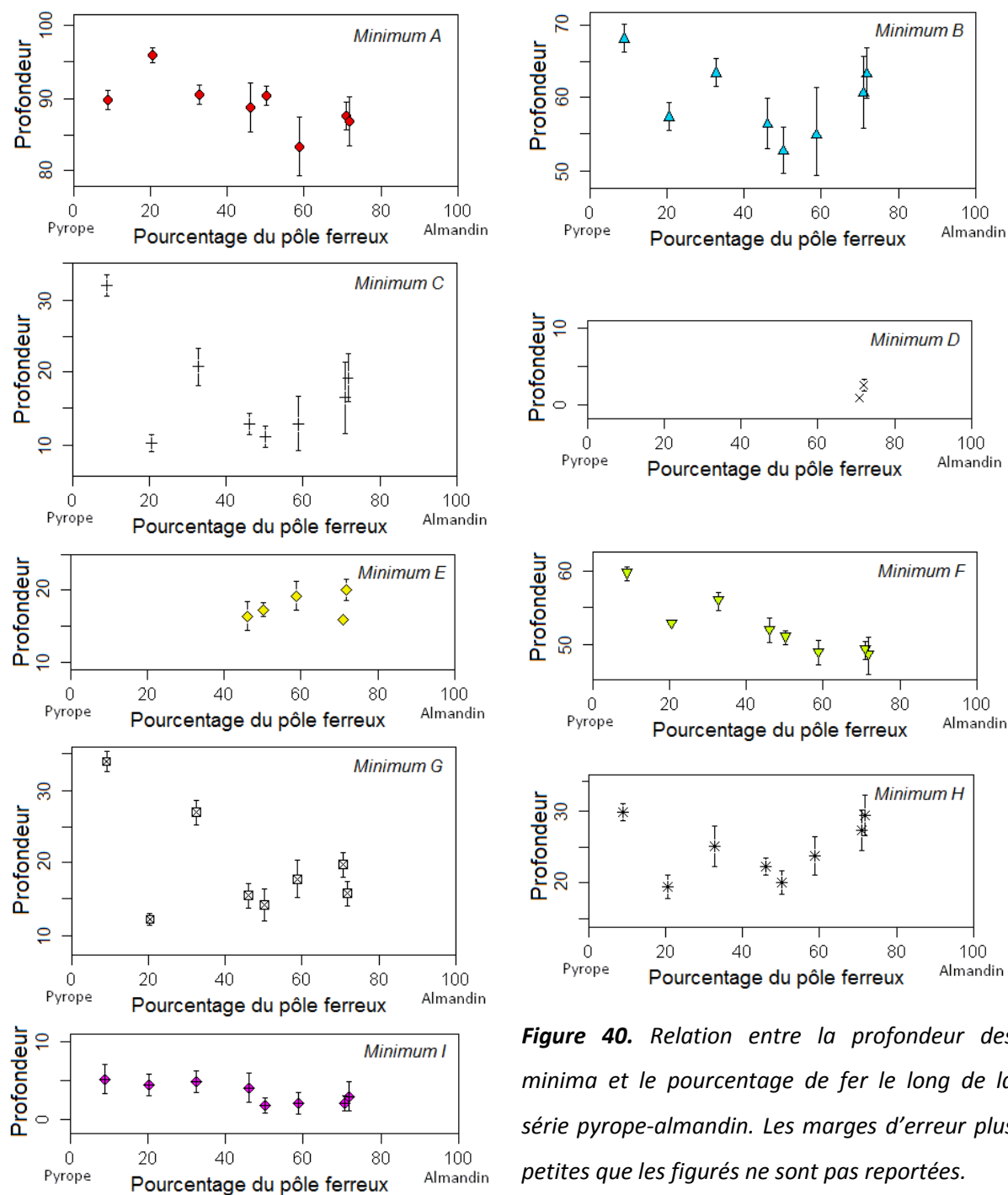


Figure 40. Relation entre la profondeur des minima et le pourcentage de fer le long de la série pyrope-almandin. Les marges d'erreur plus petites que les figurés ne sont pas reportées.

L'évolution de la profondeur du spectre au minimum de réflectance A ne semble pas présenter de tendance particulière, tout comme celles du minimum E.

La profondeur du spectre au minimum F diminue quand le taux de fer augmente. Là encore, le pyrope chromifère FN-6710 montre une profondeur inférieure à celle à laquelle on pourrait s'attendre. Si nous essayons d'ajuster une droite à l'évolution de ce minimum, le modèle est significatif au risque de 1% mais il l'est 9 fois plus si l'on enlève le grenat FN-6710 de l'analyse. Un tel modèle, expliquant 94% de la variance, prédit une diminution d'intensité moyenne de 1,8% lorsque le pourcentage de fer augmente de 10% le long de la série. L'intensité varierait donc en théorie de 61 à 43% entre le pôle pyrope et le pôle almandin. Cependant, le critère informatif d'Akaike indique qu'un modèle parabolique s'ajusterait un peu mieux aux données (AIC = 24.66) qu'un modèle linéaire (AIC = 25.00). L'écart étant très faible, la question est soulevée de la significativité de cette différence. Pour confirmer ou infirmer l'ajustement du modèle linéaire, le grenat CIT-9968 est joint à l'analyse. L'ajout de ce point appuie fortement le modèle linéaire. Sa significativité est très forte ($\alpha = 0.000777$). L'écart de la mesure du critère informatif d'Akaike est creusé de plus de 2 points en faveur d'une évolution linéaire de la profondeur du minimum F.

Les profondeurs des minima B, C, H et G exhibent une évolution en « auge » c'est-à-dire qu'elles diminuent lorsque que le taux de fer dans la structure avoisine les 50%. Cependant, le grenat FN-6710 possède toujours une profondeur moindre par rapport à cette tendance. C'est le cas aussi du grenat FN-4791 pour le minimum G. On peut essayer d'ajuster un modèle de régression sur les données des minima B, C, H et G. Si nous enlevons les valeurs de FN-6710, un modèle parabolique s'ajuste bien mieux aux données que tout autre modèle (information délivrée par le critère informatif d'Akaike). Néanmoins, les coefficients des régressions paraboliques ne sont pas significatifs au risque de 1% à l'exception du minimum C. Si comme précédemment nous rajoutons le grenat CIT-9968 à l'analyse, aucun ajustement parabolique n'est significatif. Aucun modèle simple ne permet donc d'expliquer la variation incurvée des profondeurs de ces minima à travers la série pyrope-almandin.

La profondeur du minimum I est très variable intrinsèquement à chaque pierre et bien que nous observions une rupture vers 47% de fer, il est difficile de dire si celle-ci reflète une tendance réelle.

3.2.2. Série spessartine-almandin

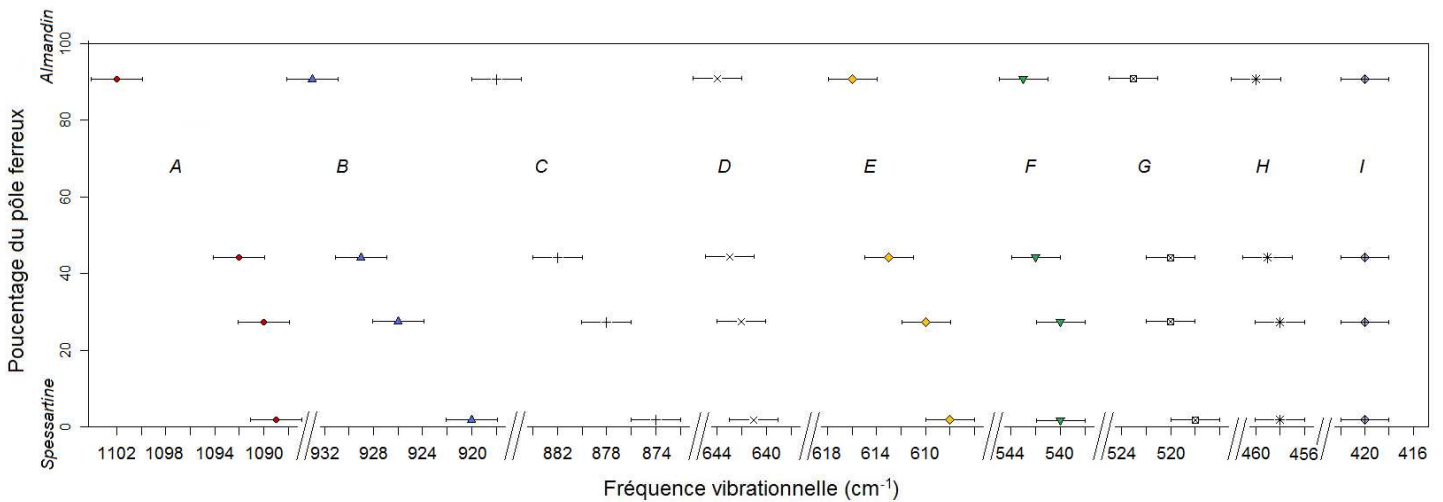


Figure 41. Relation entre pourcentage de fer le long de la série spessartine-almandin et fréquence vibrationnelle des différents minima. Le minimum J pour cette série est absent car situé sous 400 cm^{-1} .

La série spessartine-almandin étant beaucoup moins complète que la série pyrope-almandin, l'extrapolation statistique n'est pas défendable. Nous pouvons constater qu'il existe une corrélation positive entre la position des minima de réflectance et la teneur en fer. Néanmoins, le minimum I reste constant à travers la série (420 cm^{-1}), appuyant une fois de plus que l'incorporation d'ions divalents en site cubique déformé n'affecte pas les fréquences de vibration de l'aluminium. Les minima D, F et H sont ceux qui varient le moins. La variation de ces derniers à travers la série est de $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$, ce qui est proche de la marge d'erreur. Les minima A, B et C sont ceux qui varient le plus avec en moyenne une variation de 1 cm^{-1} tous les $6,8\%$.

Si nous partons de l'hypothèse que le mélange entre les pôles est idéal comme proposé par Hofmeister & Chopelas (1991), nous pouvons en déduire les fréquences vibrationnelles théoriques des pôles purs. En comparant celles de l'almandin avec celles calculées pour la série pyrope-almandin, les valeurs divergent de 0 à moins de 2 cm^{-1} . Ces résultats sont en parfait accord avec l'incertitude liée à l'appareillage. En revanche, les minima D calculés pour le pôle almandin divergent presque de 4 cm^{-1} .

La figure 42, ci-après, expose la profondeur de chacun des minima étudiés.

La profondeur du minimum A diminue lorsque le pourcentage de fer augmente le long de la série binaire spessartine-almandin.

Les profondeurs des minima B, C et G sont plus élevées de part et d'autre de la série.

Les profondeurs des minima D, E, F et H diminuent globalement quand le taux de fer augmente mais le grenat DF-42 présente systématiquement des profondeurs faibles pour ces minima en comparaison les autres échantillons.

Celles du minimum I ne montrent pas de tendance particulière et possèdent une grande variabilité pour chaque échantillon.

Le nombre de pierres le long de cette série étant faible, il est difficile de tirer plus d'informations concernant l'évolution de la profondeur des minima.

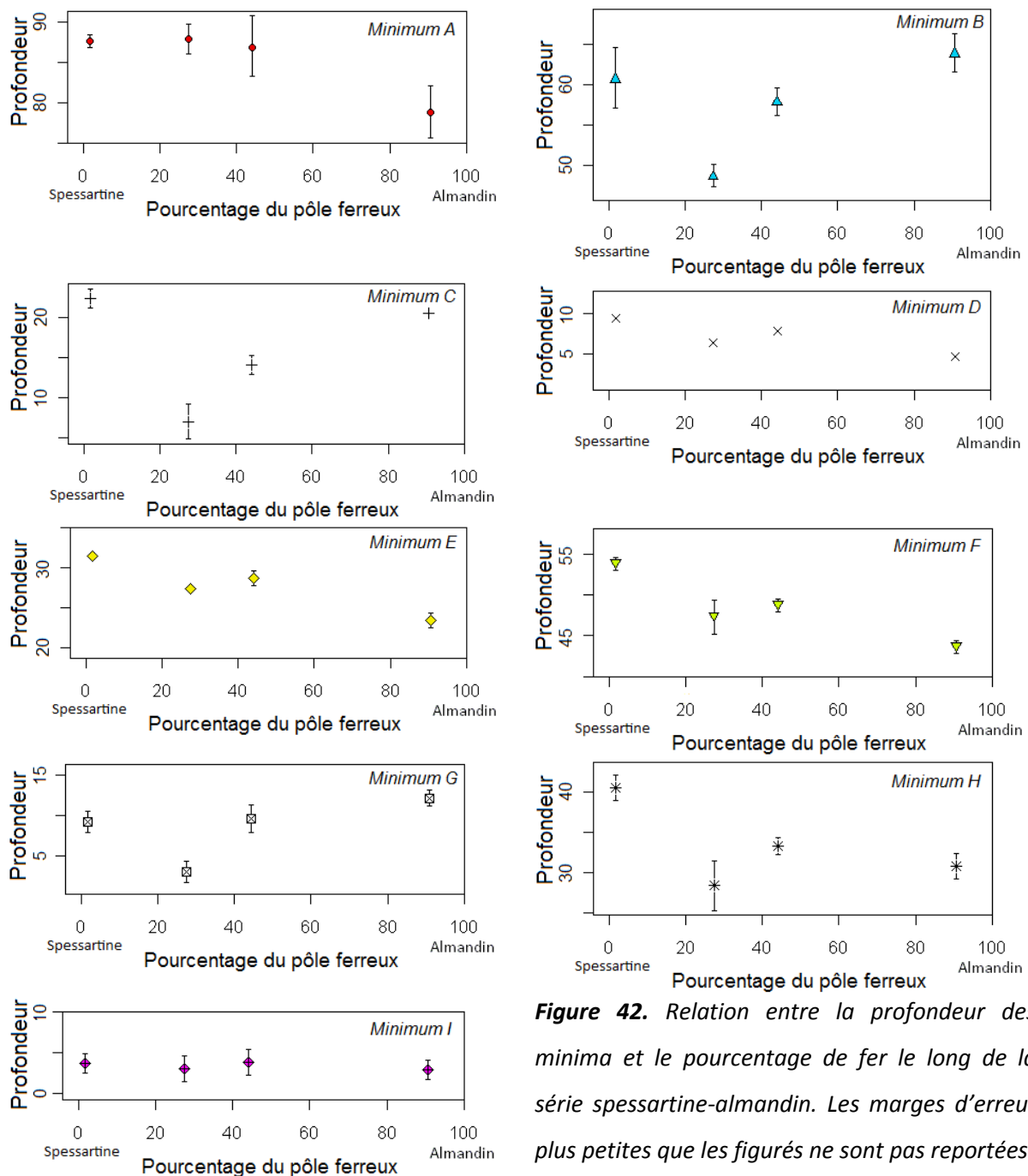


Figure 42. Relation entre la profondeur des minima et le pourcentage de fer le long de la série spessartine-almandin. Les marges d'erreur plus petites que les figurés ne sont pas reportées.

3.2.3. Série spessartine-pyrope

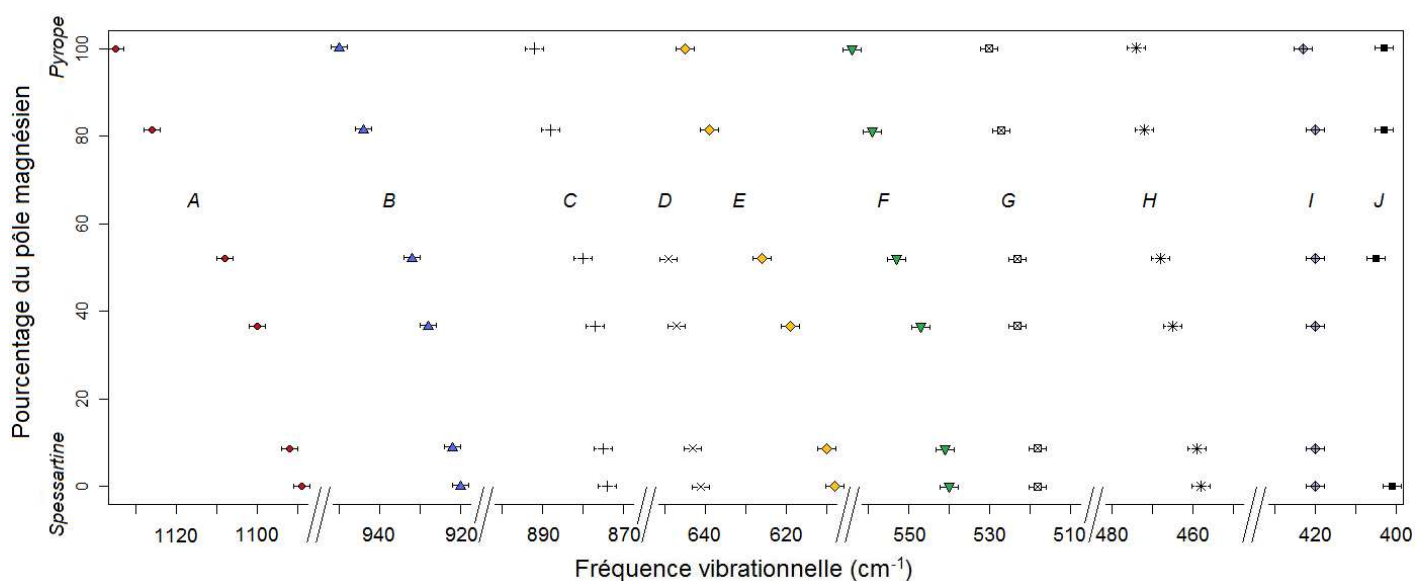


Figure 43. Relation entre pourcentage de magnésium le long de la série spessartine-pyrope et fréquence vibrationnelle des différents minima.

L'ajustement de modèles linéaires sur les fréquences vibrationnelles des différents minima de réflectance est très satisfaisant. De tels modèles expliquent 98% à 99% de la variance. La statistique de Fischer indique que la relation entre fréquence et pourcentage de magnésium est significative au risque de 5%.

Néanmoins, pour le minimum de réflectance C, l'ajustement du modèle linéaire est un peu moins bonne ($R^2=0.95$). En effet, les échantillons FN-3274 et FN-8278 tombent à plus de 2 cm^{-1} sous la droite de régression. On peut les enlever de l'analyse pour améliorer la part de variance expliquée mais le nombre de points est alors trop faible pour inférer une quelconque évolution statistique. Le minimum de réflectance D n'est observé que quatre fois pour les grenats les moins magnésiens.

Le minimum de réflectance I est constant (420 cm^{-1}) à l'exception du pyrope FN-3280 qui présente un nombre d'onde plus élevé (423 cm^{-1}) (cf. remarque p.53).

Pour le minimum J, il n'est perceptible que deux fois lorsque l'on s'approche du pôle magnésien.

La figure 44 expose la profondeur de chacun des minima étudiés.

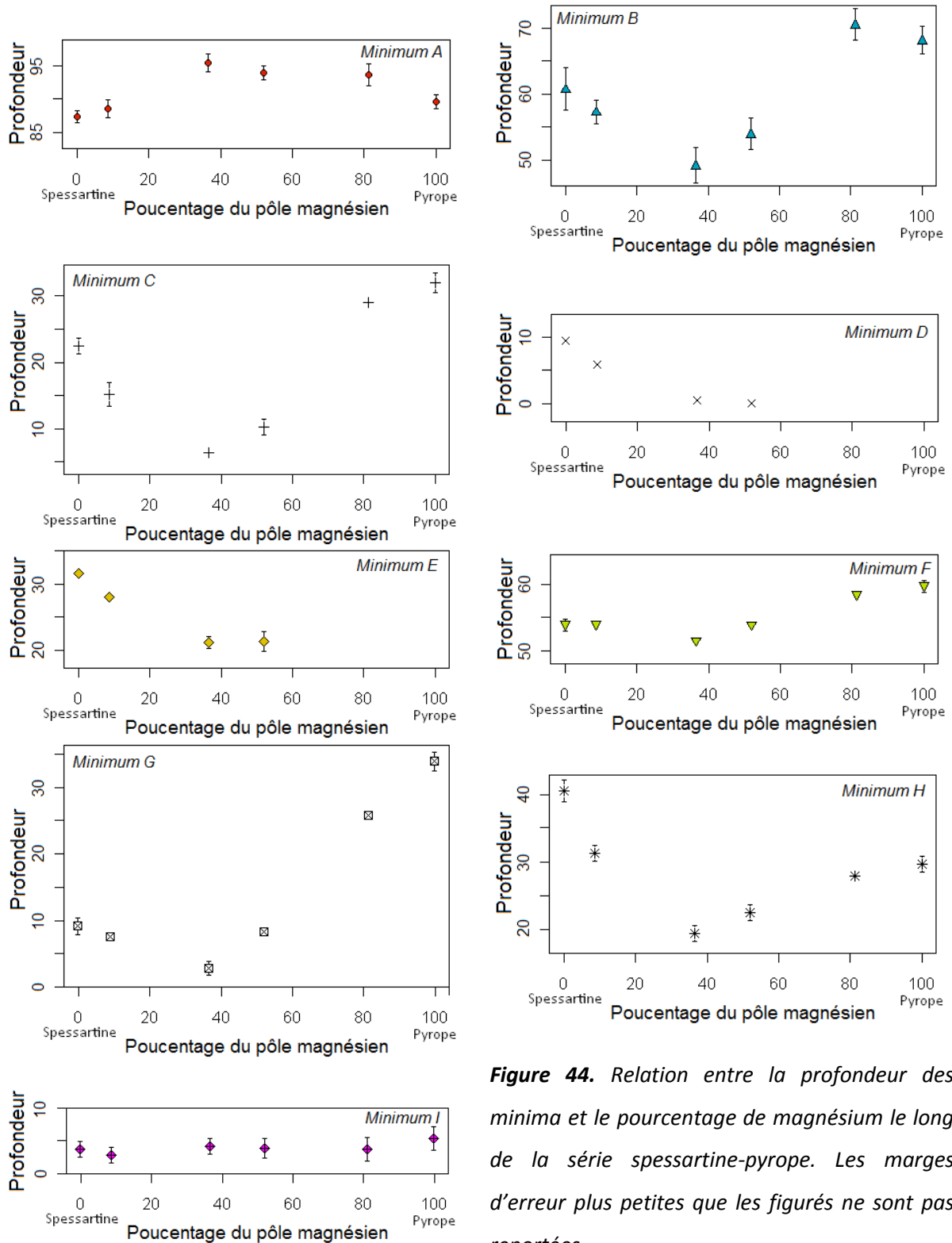


Figure 44. Relation entre la profondeur des minima et le pourcentage de magnésium le long de la série spessartine-pyrope. Les marges d'erreur plus petites que les figurés ne sont pas reportées.

Les profondeurs spectrales au minimum de réflectance A sont d'autant plus grandes que le pourcentage de magnésium le long de la série spessartine-pyrope est proche de 50%.

Les profondeurs des minima C, G et H diminuent lorsque le pourcentage en magnésium s'approche de 45%. Cette évolution est plutôt forte entre 0 et 45% de magnésium puis progresse plus faiblement entre 45 et 100% de magnésium.

La profondeur des minima B et F montre la même tendance sauf pour le pyrope FN-3280. La profondeur est plus faible que celle du pyrope DD-01 pour le minimum B. Pour le minimum F, l'évolution en auge de la profondeur spectrale est faible à travers la série.

Le minimum D n'est observable que quatre fois. Il diminue quand la teneur en magnésium augmente en s'amortissant vers 50%. Par conséquent, la profondeur du minimum E n'est mesurée que quatre fois aussi. Elle montre la même évolution.

Comme pour les autres séries binaires, la profondeur du minimum I ne présente pas de tendance particulière et possède une grande variabilité pour chaque échantillon.

L'ajustement de modèles paraboliques sur les données des minima A, B, C, F, G et H a été tenté mais, au risque de 1%, aucun des coefficients de régression n'est significatif. Nous retiendrons le simple fait que le minimum G est celui dont l'évolution des profondeurs à travers la série spessartite-pyrope s'approche le plus d'une tendance parabolique.

3.3. Evolution de la bande de réflectance liée à ν_4

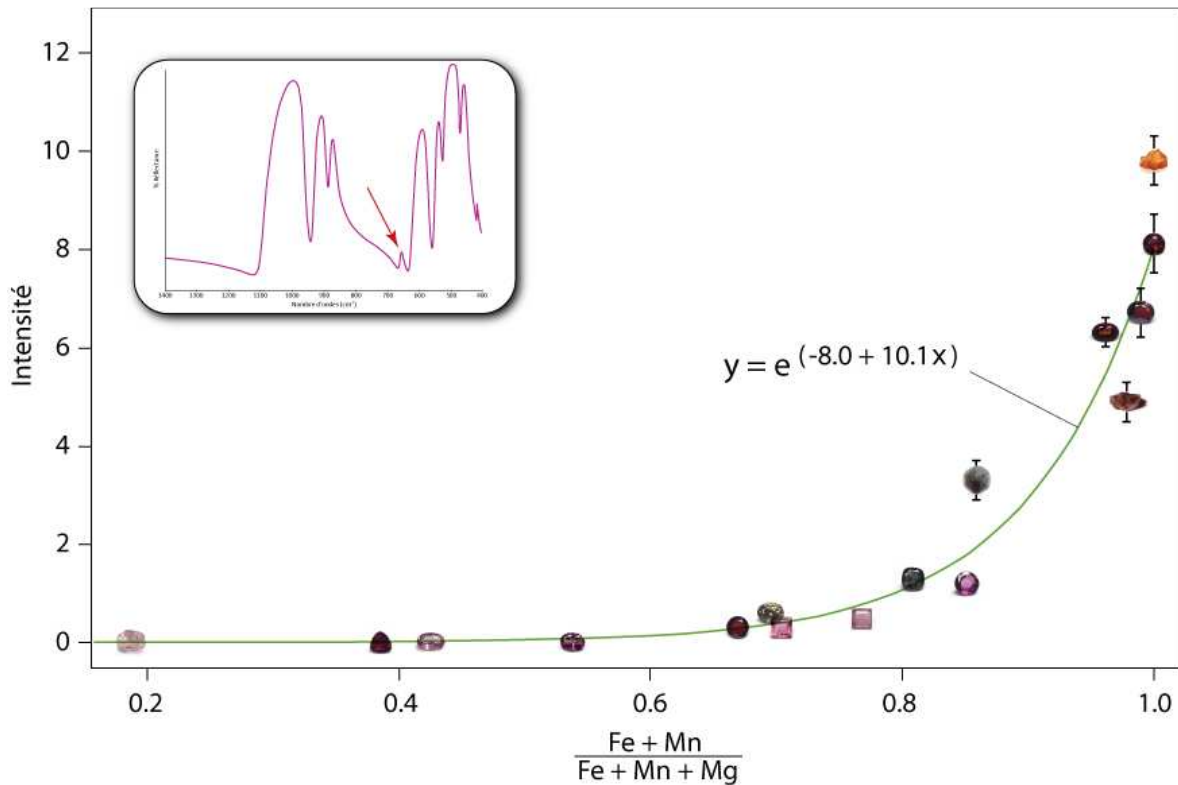


Figure 45. Evolution de l'intensité de la bande de réflectance liée à la première vibration ν_4 . La courbe verte correspond au modèle qui permet d'ajuster au mieux les données. Les marges d'erreur plus petites que les figurés ne sont pas reportées.

Comme l'avait noté Geiger (1998), il n'est pas possible de suivre l'évolution de la bande de réflectance liée à la première vibration ν_4 de SiO_4 rencontrée dans l'infrarouge. Celle-ci a tendance à diminuer et même disparaître lorsque l'on se rapproche du pôle pyrope. Néanmoins, aucune précision supplémentaire n'était apportée sur l'évolution exacte de cette bande. Nous confirmons que son intensité est corrélée positivement à la teneur en fer et manganèse de la pierre. Moins la pierre est riche en magnésium, moins l'intensité de la bande est grande jusqu'à disparaître sous un rapport $\frac{\text{Fe} + \text{Mn}}{\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Mg}}$ de 60%. La relation n'est cependant pas linéaire mais exponentielle (Figure 45). Le modèle ajusté aux données est très significatif et permet d'expliquer 99% de la variance. De la plus faible intensité à la plus grande, nous retrouvons les pyropes, puis les pyropes-almandins et pyropes-spessartines, les almandins et enfin les almandins-spessartines et les spessartines étudiés. Le manganèse influe donc plus amplement sur l'intensité de ce pic en comparaison du fer.

3.4. Déformation du tétraèdre SiO₄

L'étude se portant sur des spectres de réflectance dans l'infrarouge moyen uniquement, la mesure du *site groupe splitting* et du *factor group splitting* ne peut être réalisée. En effet, les composantes optiques transverse et longitudinale divergent fortement entre elles. De ce fait, elles s'éloignent des maxima. Leurs positions précises ne peuvent être obtenues qu'au travers de l'analyse de Kramers-Krönig. Ceci dit, les modes optiques transverses se situant entre maxima et minima, il est possible de se donner une idée de leur évolution à travers une série binaire par l'étude conjointe des points d'inflexion caractéristiques du spectre.

Le minimum A diverge d'autant plus de B et C que la teneur en magnésium est forte le long des séries pyrope-almandin et pyrope-spessartite et ce de manière linéaire. Pour la série spessartite-almandin, aucune évolution franche ne peut être inférée sur la base de notre échantillonnage. La même tendance est observée pour le minimum A dont la position s'écarte d'autant plus des deux minima suivants que la teneur en magnésium est grande.

Les maxima situés entre les minima étudiés varient de façon similaire mais de manière moins prononcée.

Aucun grenat de cette étude ne semble diverger des observations de Moore & White (1971) et Geiger (1998). Plus le grenat est proche du pôle pyrope, plus le tétraèdre SiO₄ est distordu et plus le couplage entre les fréquences d'étirement de la liaison Si-O est faible.

La spessartite biréfringente FN-6504 ne montre pas de comportement paradoxal marqué en ce qui concerne la déformation du tétraèdre SiO₄ en comparaison avec un grenat théorique de cette composition chimique.

VII. Discussion

1. Gemmologie classique : avantages et limites

La seule mesure de l'indice de réfraction et de la masse spécifique permet d'appréhender aisément la quantité de magnésium présente dans les grenats Pyralspites mais dans une moindre proportion de distinguer ceux « s'étirant » vers le pôle spessartite de ceux « s'étirant » vers le pôle almandin ainsi que le long de la série spessartite-almandin (*Figure 46*).

La masse spécifique du grenat FN-3280 est excessivement faible (3.33₃) en regard du pôle théorique. L'encaissant phengitique empêchant de faire une mesure directe, celle-ci a été réalisée sur un fragment du cristal brut. La taille du morceau prélevée étant petite, l'incertitude sur la mesure est très grande. Si nous comparons avec les valeurs mesurées par Guastoni (2001) sur ce même type de matériel, les valeurs sont plus élevées (3.58-3.67) et se rapprochent de la valeur du pôle théorique.

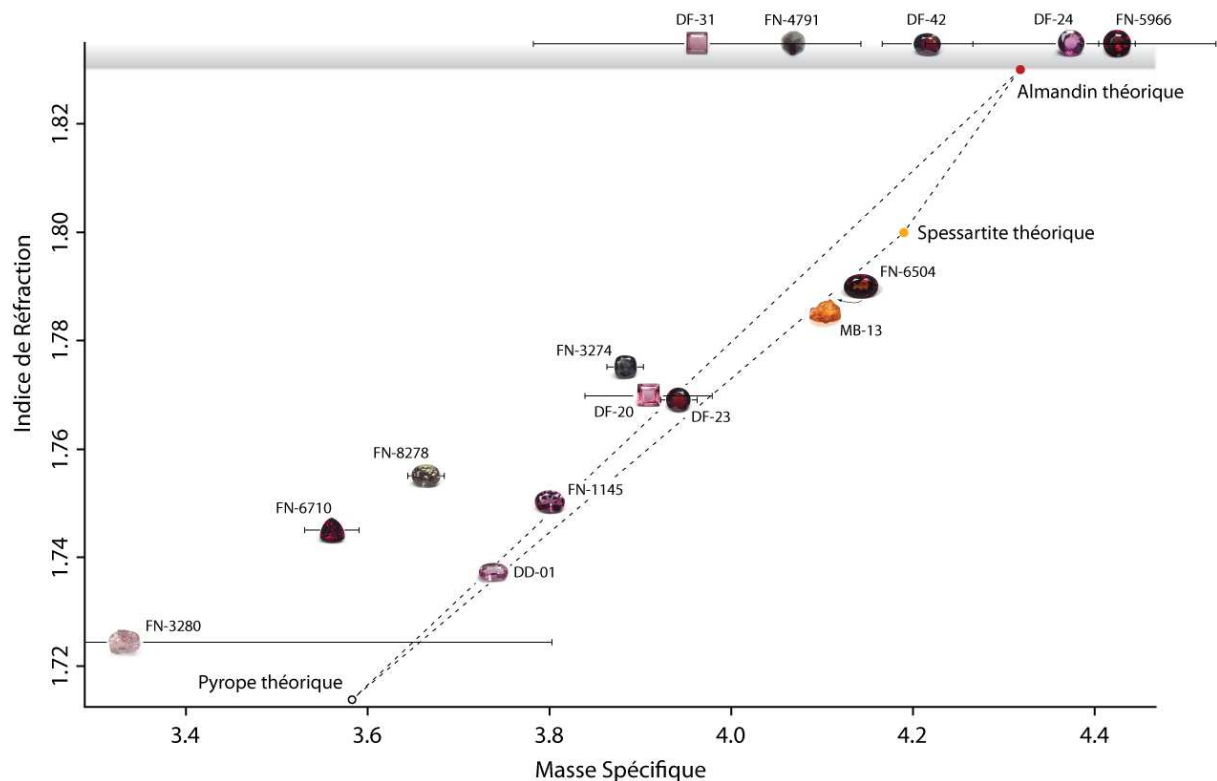


Figure.46. Indice de réfraction en fonction de la masse spécifique des échantillons étudiés (à l'exception du CIT-9968). Les marges d'erreur plus petites que les figurés ne sont pas reportées.

Les valeurs des pôles purs théoriques sont tirées de Hänni (1999).

Le grenat rouge FN-6710 montre un indice de réfraction supérieur à la limite de l'espèce pyrope établie par Manson & Stockton (1985). Sur la seule base de l'indice de réfraction et de la masse spécifique, nous devrions donc le qualifier de pyrope-almandin. Cependant, au spectroscope à main, celui-ci exhibe une large bande d'absorption vers 700 nm. Cette unique bande apparente est liée à deux absorptions très proches, visibles à l'UV-Vis, et positionnées à 673 et 690 nm dans notre étude. Manson & Stockton (1985) précisent que ces pics d'absorption s'observent dans les grenats chromifères (de même qu'une forte absorption sous 440-445 nm, ce que nous observons). En outre, ce grenat est rouge au filtre Chelsea, confirmant ainsi la présence de chrome. Le pôle uvarovite ayant un indice de réfraction (et une masse spécifique) bien plus fort que celui du pyrope (Hänni, 1999), il est facilement compréhensible qu'un pyrope chromifère ait un indice plus grand.

Les « impuretés » présentent dans certains grenats comme le FN-8278 ou le FN-3274 expliquent que les valeurs d'indice de réfraction et de masse spécifique s'éloignent des valeurs théoriques.

La couleur nous offre un critère supplémentaire. La composante pourpre de la teinte du FN-1145, par exemple, justifie sa qualification de rhodolite. Dans la classification de Manson & Stockton (1985), cette variété correspond à un pyrope-almandin. Sur ce constat, le grenat DF-20 aurait pu recevoir le même nom de variété. Comme le reporte Flies (2008), le comportement divergeant des grenats sous "lumière du jour" et lumière incandescente est généralement lié à la présence de deux bandes d'absorption dans la fenêtre du visible. Position et intensité de ces bandes constituent des facteurs prépondérants au phénomène de changement de couleur. La présence de chrome et/ou de vanadium en site octaédrique voire même de fer et de manganèse divalent en site cubique déformé provoque une forte absorption dans le jaune. La présence de manganèse divalent voire de fer trivalent implique une forte absorption dans l'indigo. Comme vanadium et chrome sont des éléments de substitution fréquents dans la série pyrope-spessartite (Schmetzer *et al.*, 1999, 2002 et 2009), les grenats dit *color-change* comme les échantillons FN-8278 et FN-3274 correspondent à des pyropes-spessartites (la présence de chrome du dernier échantillon cité est cohérente avec les observations réalisées au filtre Chelsea).

Les grenats MB-13 et FN-6504 ont un indice de réfraction et une masse spécifique très proche du pôle spessartite théorique. Leur couleur, à composante orange, est aussi un indice pour les qualifier de spessartite.

Enfin, l'indice de réfraction d'un certain nombre de grenats (DF-31, FN-4791, DF-42, DF-24 et FN-5966) est supérieur à la limite autorisée par le réfractomètre (1.81_0). La culasse du grenat DF-31 ayant été coupée dans une précédente étude (Flies, 2008), il possède une faible masse (0.107 ct). Il en résulte, comme dans le cas du pyrope FN-3280, une grande incertitude sur l'estimation de sa masse spécifique. C'est aussi ce qui explique que la valeur calculée par Flies (2008) était plus grande (4.5) que celle obtenue dans cette étude (3.963). Parce que l'almandin CIT-9968 est petit et pris dans son encaissant, peu de tests gemmologiques ont pu être effectués sur celui-ci. La couleur brune chez les grenats étant liée au transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ (Flies, 2008), on peut néanmoins affirmer que ce grenat est riche en fer et en titane.

En théorie, les grenats sont inertes aux ultraviolets. Ici, le pyrope FN-6710 émet une fluorescence rouge aux UV courts. L'analyse chimique réalisée sur ce grenat montre qu'il contient une grande quantité de chrome. Le phénomène de luminescence observé peut être attribué à cet élément.

2. Apport de la spectroscopie infrarouge par méthode de réflectance spéculaire

2.1. Base de données

L'évolution des fréquences vibrationnelles le long des trois séries binaires conforte l'idée que la solution solide des Pyralspites peut être qualifiée d'idéale comme dans les études précédemment menées (Geiger, 1998 ; Hofmeister & Chopelas, 1991 e.g.). Dans l'infrarouge moyen, nous ne percevons néanmoins que l'effet des substitutions entre cations divalents sur la structure silicatée. Du fait du faible échantillonnage pour la série spessartite-almandin, l'hypothèse a été testée *a posteriori*. L'imprécision sur la valeur théorique de l'almandin pour le minimum D est aussi liée au faible nombre de points de mesure de qualité le long de la série pyrope-almandin. Seuls trois échantillons l'exhibaient clairement, les autres avaient été estimés à partir de l'inflexion spectrale observée.

De ce postulat, la création d'une base de données répertoriant les fréquences vibrationnelles de chacun des minima de réflectance pour n'importe quelle chimie théorique est envisageable.

Dans notre étude, la marge d'erreur est comparable à celle obtenue par Hofmeister (1996) sauf pour le chrome où celle-ci est plus faible (environ 7%). Pour la base de données,

nous allons prendre un pas « pratique » et légèrement inférieur : 5%. A l'exception du minimum D que l'on ne peut identifier sur tous les spectres, tous les autres minima sont pris en compte. La base de données contiendra par conséquent 231 chimies associées à 231 combinaisons de 7 fréquences vibrationnelles.

Sous le logiciel R, elle se construit comme suit :

```
x<-seq(0,100,by= 5) # Echantillonnage entre pôles purs (0 à 100%) tous les 5%.
Abis<-function(x){round(1140.178-0.5217706*x,0)} # Calcul des fréquences vibrationnelles le long de la série
pyrope-almandin pour le minimum de réflectance A. Seule
la partie triangulaire supérieure a une réalité physique.
Bbis<-function(x){round(951.8266-0.1701088*x,0)} # Idem pour le minimum B.
Cbis<-rep(891,21) # Idem pour le minimum C.
Ebis<-function(x){round(648.1167-0.2901419*x,0)} # Idem pour le minimum E.
Fbis<-function(x){round(566.5852-0.2475603*x,0)} # Idem pour le minimum F.
Gbis<-function(x){round(530.8326-0.08486465*x,0)} # Idem pour le minimum G.
Hbis<-function(x){round(475.4075-0.1617441*x,0)} # Idem pour le minimum H.

Ater<-matrix(NA,21,21) # Boucle de programmation permettant de
for (i in 1:21) # générer les fréquences des minima A entre la
{Ater[,i]<-round(Abis(x)[i]-(Abis(x)[i]-1087)/100*x,0)} # série pyrope-almandin et le pôle spessartite.
# Pour les minima suivant, il suffit de remplacer 1087 par les valeurs du pôle pur théorique spessartite soit
dans l'ordre : 921, 874, 608, 540, 518 et 458.

DataBase<-matrix(NA,231,10)
colnames(DataBase)<-c("Pyrope","Almandin","Spessartite","A","B","C","E","F","G","H")
# La base de données est une matrice de 231 lignes et 10 colonnes. Chaque ligne correspond à une
combinaison de fréquences vibrationnelles pour une chimie théorique donnée.

Pyrope<-
c(seq(x[21],x[1],by=5),seq(x[20],x[1],by=5),seq(x[19],x[1],by=5),seq(x[18],x[1],by=5),seq(x[17],x[1],by=5),seq(x[16],x[1],
by=5),seq(x[15],x[1],by=5),seq(x[14],x[1],by=5),seq(x[13],x[1],by=5),seq(x[12],x[1],by=5),seq(x[11],x[1],by=5),seq(x[10],x
[1],by=5),seq(x[9],x[1],by=5),seq(x[8],x[1],by=5),seq(x[7],x[1],by=5),seq(x[6],x[1],by=5),seq(x[5],x[1],by=5),seq(x[4],x[1],
by=5),seq(x[3],x[1],by=5),seq(x[2],x[1],by=5),seq(x[1],x[1],by=-5))
# Pourcentage du pôle pyrope pour les 231 possibilités envisagées.
# L'opération doit être répétée pour les pôles almandin et spessartite.

DataBase[,1]<-Pyrope # Remplissage des colonnes de la base de données avec les pourcentages
DataBase[,2]<-Almandin # molaires des différents pôles.
DataBase[,3]<-Spessartite
```

```

DataBase[1:21,4]<-Ater[1,1:21];DataBase[22:41,4]<-
Ater[2,1:20];DataBase[42:60,4]<-Ater[3,1:19];DataBase[61:78,4]<-
Ater[4,1:18];DataBase[79:95,4]<-Ater[5,1:17];DataBase[96:111,4]<-
Ater[6,1:16];DataBase[112:126,4]<-Ater[7,1:15];DataBase[127:140,4]<-
Ater[8,1:14];DataBase[141:153,4]<-Ater[9,1:13];DataBase[154:165,4]<-
Ater[10,1:12];DataBase[166:176,4]<-Ater[11,1:11];DataBase[177:186,4]<-
Ater[12,1:10];DataBase[187:195,4]<-Ater[13,1:9];DataBase[196:203,4]<-
Ater[14,1:8];DataBase[204:210,4]<-Ater[15,1:7];DataBase[211:216,4]<-
Ater[16,1:6];DataBase[217:221,4]<-Ater[17,1:5];DataBase[222:225,4]<-
Ater[18,1:4];DataBase[226:228,4]<-Ater[19,1:3];DataBase[229:230,4]<-
Ater[20,1:2];DataBase[231,4]<-Ater[21,1:1]
# Remplissage des colonnes de la
base de données avec les fréquences
vibrationnelles du minimum de
réflectance A.
# L'opération doit être répétée pour les diverses minima de réflectance.

```

Cette base de données peut être écrite dans un éditeur de texte quelconque tel que le bloc note. Une fois réalisée, il suffira simplement de la copier-coller dans R pour que celui-ci la génère automatiquement.

Pour appréhender la façon dont évoluent les fréquences dans leur globalité quand les atomes se substituent les uns aux autres dans les sites cubiques déformés, on peut passer par une analyse en composantes principales. Dans le plan principal obtenu, plus les distances sont grandes, plus les spectres de réflectance sont différents (sur la base des fréquences vibrationnelles uniquement) (Figure 47).

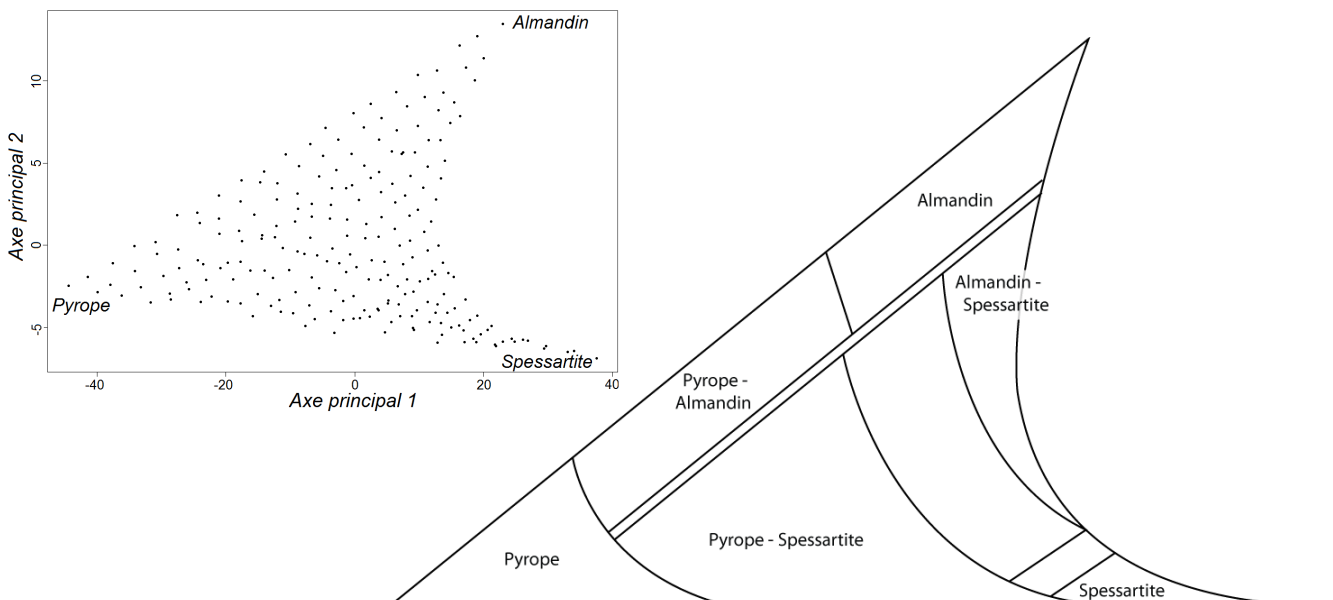


Figure 47. Visualisation du diagramme de Manson & Stockton (1985) dans le plan principal. L'encadré en haut, à gauche, est le résultat graphique de l'analyse en composantes principales. L'hétérogénéité des points est liée au fait que les valeurs théoriques sont arrondies à l'unité.

Le premier constat est que le diagramme, originellement triangulaire, est déformé. Le maximum de variance fréquentielle est absorbé par le premier axe principal ($\approx 93\%$). La distinction entre le pôle magnésien et les deux autres pôles sera donc maximale par méthode de réflectance spéculaire en infrarouge. La discrimination est quelque peu meilleure le long de la série pyrope-spessartite en comparaison avec la série pyrope-almandin. C'est ici le point fort de la méthode en comparaison avec le diagramme indice de réfraction/masse spécifique (*Figure 46*). La mesure de la position des minima A et E est celle qui nous offrira, en priorité, la meilleure ségrégation chimique. Le deuxième axe principal enregistre bien moins de variance ($\approx 7\%$). Ainsi s'explique la compression verticale du diagramme triangulaire. Exprimé autrement, il sera plus difficile d'observer l'influence de la substitution des atomes de fer et de manganèse sur les fréquences des minima de réflectance. Selon cet axe principal, le minimum de réflectance C offre la meilleure discrimination (suivi de A et B en bien moindre proportion). Ces observations sont cohérentes avec la masse et le rayon des différents ions (voir tableau 1). Manganèse et magnésium sont les plus dissemblables entre eux. Le fer et le manganèse sont en revanche très proches.

Le deuxième point remarquable est la courbure que revêt la jonction entre les pôles spessartite et almandin. Il apparaît que lorsque les sites cubiques déformés tendent à être occupés à 50% par Fe^{2+} et à 50% par Mn^{2+} , les fréquences vibrationnelles dans leur globalité sont plus proches du pôle pyrope.

2.2. Déduction de l'espèce sur la base des fréquences vibrationnelles

La base de données établie, il est de rigueur de tester sa solidité.

Cette étape consiste à mesurer la position des minima de réflectance et à les intégrer dans un vecteur nommé *Mesure*.

```
Mesure<-c(à compléter) # Placer les valeurs des minima mesurées dans un vecteur, chaque valeur étant  
séparée par une virgule
```

Pour comparer mesures et base de données, nous nous appuyons sur la méthode des moindres carrés. L'analyse consiste donc à réduire la somme des carrés des écarts entre les valeurs de la base de données et nos mesures. Pour cela, il suffit de recopier les lignes de code suivantes :

```
Result<-(Mesure[1]-DataBase[,4])^2+(Mesure[2]-DataBase[,5])^2+(Mesure[3]-DataBase[,6])^2+(Mesure[4]-
DataBase[,7])^2+(Mesure[5]-DataBase[,8])^2+(Mesure[6]-DataBase[,9])^2+(Mesure[7]-DataBase[,10])^2
```

Méthode des moindres carrés

```
DataBase[which.min(Result),1:3] # Le logiciel renvoie le pourcentage molaire de pyrope, almandin et
spessartite sur la base des fréquences vibrationnelles.
```

Le logiciel nous retourne alors la composition chimique du grenat à partir de la base de données établie (Figure 48).

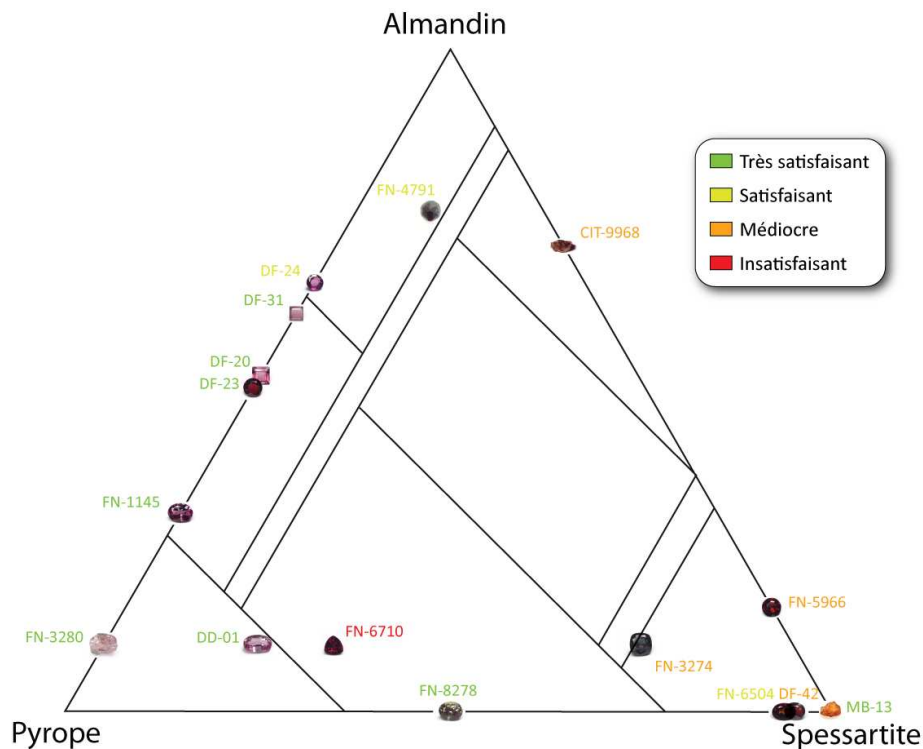


Figure 48. Positionnement des grenats étudiés sur la base des fréquences vibrationnelles mesurées dans un diagramme chimique où sont reportées les limites définies par Manson & Stockton (1985). Les échantillons DF-20 et DF-23, de même que FN-6504 et DF-42, devraient être confondus mais ont été décalés à des fins purement visuelles. Est considéré comme très satisfaisant un écart entre le positionnement chimique et fréquentiel inférieur à 5%, comme satisfaisant un écart compris entre 5 et 10%, comme médiocre un écart de plus de 10% et comme insatisfaisant une très forte incohérence entre chimie et spectre infrarouge.

Sur les seize grenats étudiés, il est possible d'inférer la chimie de onze grenats de manière satisfaisante voire très satisfaisante. Quatre se positionnent médiocrement et un donne un résultat insatisfaisant. Plus nous nous approchons de la série binaire spessartite-almandin, plus les résultats basés sur les fréquences vibrationnelles s'éloignent de ceux obtenus avec le détecteur à dispersion d'énergie PGT dont est équipé le microscope électronique à balayage.

Le pyrope-spessartite FN-3274 tombe à droite de la ligne de démarcation pyrope-spessartite/spessartite. Le spessartite-almandin FN-5966 se situe dans le champ des spessartites et l'almandin CIT-9968 se positionne dans le domaine spessartite-almandin.

Deux points sont à mettre en exergue. Initialement, la chimie de ces grenats est relativement proche d'une limite de zone. Une faible marge d'erreur conduit à les faire franchir cette limite. Deuxièmement, comme vu précédemment, la discrimination fréquentielle est faible le long de l'axe spessartite-almandin. L'erreur est donc plus grande. En outre, cet axe est le moins contraint de l'étude. La proportion du pôle ferreux des grenats CIT-9968, FN-5966 et DF-42 est systématiquement revue à la baisse. C'est ce qui explique que la spessartite DF-42, bien que proche de la limite haute du champ des spessartites, ne change pas de zone. Sa qualification reste donc celle établie sur la base de l'analyse chimique. L'almandin CIT-9968 étant encore dans son encaissant adamellitique, il a été délicat de déterminer avec précision la position du premier minimum de réflectance. Le signal du quartz vient en effet souvent se superposer au signal du grenat. Or, ce minimum est celui dont la variance est la plus grande le long de la série spessartite-almandin. Une faible erreur de mesure sur cette valeur engendrera une plus grande déviance d'inférence chimique à partir des fréquences vibrationnelles.

Le grenat pyrope FN-6710 se positionne de façon insatisfaisante en regard des résultats MEB. Or, celui-ci intégrant du calcium et du chrome, l'écart est imputable à ces deux éléments. En comparaison, le grenat FN-8278 possède plus de calcium mais l'écart en regard du modèle linéaire est faible. On peut donc supposer que le chrome a une influence plus grande sur les fréquences vibrationnelles et tend à les diminuer. La base de données n'étant fondée que sur la distinction de trois éléments de substitution, la méthode des moindres carrés ajustera les faibles fréquences vibrationnelles mesurées par l'ajout de manganèse et de fer. Il est possible de contraindre ce résultat en observant simplement que la bande de réflectance entre les minima D et E est absente. Si le pyrope contenait fer et manganèse comme le suggère l'analyse spectrale, cette bande liée à ν_4 serait visible.

L'intérêt d'un laboratoire de gemmologie étant de statuer sur une gemme donnée dans un laps de temps relativement court, la question est de savoir quelle précision peut-on obtenir en routine. Avec une résolution de 4 cm^{-1} et un temps d'acquisition équivalent à 20 "scans", les résultats sont très proches de ceux établis. Seuls trois échantillons qualifiés de "très satisfaisant" passent dans la catégorie "satisfaisant".

2.3. Double réfraction anormale

La quasi-totalité des grenats étudiés montre une double réfraction anormale. Cette anomalie optique n'altère cependant en rien le spectre de réflectance dans l'infrarouge moyen.

Notons que la particularité du grenat DF-42 est de présenter une extinction partielle. Tandis qu'un côté semble isotrope, l'autre s'éteint et s'allume tous les 45° lorsque la pierre effectue une rotation sur elle-même. Ce second secteur laisse apparaître un plan plus sombre lorsqu'il est en position d'allumage. Ce plan se développe de la table vers la culasse.

L'échantillon le plus riche d'enseignements à ce sujet est la spessartite FN-6504. Celle-ci présente des lamelles exhibant des couleurs d'interférence formant entre elles un angle comparable à celui de faces opposées {112} d'un tétragonotrioctaèdre comme observé par Schmetzer *et al.* (2002). A la jonction de ces deux familles de plan se situe une fracture cicatrisée discernable uniquement entre polariseurs croisés. L'imagerie en électrons rétrodiffusés (MEB) ne révèle aucun zonage de nuance de gris, suggérant une chimie homogène. Nous pouvons rejeter l'idée d'ordonnance de cations dans les sites octaédriques ou cubiques déformés comme source de cette anomalie optique tel que suggérée par McAloon & Hofmeister (1993). De même, la substitution d'atomes par des terres rares semble difficilement défendable. L'EDXRF possède une très bonne limite de détection pour ces éléments. Le lanthane n'est repérable qu'à partir de 120 ppm mais dès le prométhium, la limite de détection chute à 30 ppm pour ensuite avoisiner les 9 ppm. Nous n'en avons point détecté. Le maclage ne soutient point le fait que ces lamelles soient orientées selon les faces du tétragonotrioctaèdre. Nous pourrions ici tester l'hypothèse de Rossman & Aines (1986) selon laquelle une distribution nonisométrique des radicaux OH⁻ dans la structure pourrait générer des contraintes suffisantes à l'origine de cette double réfraction anormale. En réalité, une autre hypothèse est envisageable. L'origine des contraintes pourrait être extérieure et provenir d'une déformation syngénétique du minéral à haut grade. La distorsion des tétraèdres de SiO₄ le constituant reste faible et le couplage des fréquences d'étirement de la liaison Si-O n'est pas significativement différent d'un grenat isotrope théorique de cette composition. Par conséquent, l'hypothèse d'une déformation à grande échelle (c'est-à-dire à plus grande échelle que la maille cristalline) pourrait se défendre sur ces constatations.

2.4. Evolution des profondeurs spectrales

Le thème est absent de la littérature scientifique traitant de spectroscopie vibrationnelle en infrarouge des grenats.

L'étude révèle que la profondeur des minima de réflectance liés aux modes internes de SiO_4 est minimale lorsque, le long d'une série binaire, les sites cubiques déformés tendent à être occupés à 50% par le cation définissant un des deux pôles purs (à l'exception du minimum F le long de la série pyrope-almandin). Or, plus le changement dipolaire est grand et plus les bandes de réflectance sont développées (Farmer, 1974). La mesure des profondeurs étant ici faite entre deux maxima de réflectance, cela signifie que les vibrations du tétraèdre SiO_4 sont d'autant plus intenses que les sites cubiques déformés sont occupés par les mêmes cations. Geiger (1998) proposait l'hypothèse selon laquelle l'incorporation de magnésium dans la structure silicatée d'un grenat du groupe d'espace $1a\bar{3}d$ se fait préférentiellement à proximité des tétraèdres SiO_4 . En revanche, il ne précise pas si, au milieu d'une série binaire, la structure tend à s'homogénéiser chimiquement ou si l'ordonnance à faible échelle des atomes de magnésium est conservée. Dans ce dernier cas, nous pourrions supposer que les tétraèdres puissent tous vibrer amplement comme dans le cas des pôles purs. L'intensité moyennée sur la surface excitée par le faisceau infrarouge resterait dans ce cas élevée. Si l'on confronte cette hypothèse aux résultats obtenus, cela infirmerait la possibilité d'une ordonnance à faible échelle, tout du moins pour les grenats étudiés.

VIII. Conclusion

L'étude de seize grenats Pyralspites par méthode de réflectance spéculaire dans l'infrarouge moyen supporte la qualification de cette solution solide d'idéale (Geiger, 1998 e.g.). Les fréquences vibrationnelles des minima de réflectance, liées aux modes internes de SiO_4 , varient linéairement le long des trois séries binaires définissant ce groupe. Celles-ci sont d'autant plus faibles que les sites cubiques déformés sont occupés par un cation de faible rayon ionique. Bien que la masse intervienne (Hofmeister & Chopelas, 1991), ce facteur est secondaire en regard de la taille du cation. Sur la base des minima de réflectance, les spectres diffèrent plus pour la série pyrope-spessartite puis pyrope-almandin que pour la série spessartite-almandin.

La profondeur spectrale des minima de réflectance s'affaïsse au milieu des différentes séries, suggérant que l'amplitude des vibrations de la structure silicatée est moindre lorsque l'occupation des sites cubiques déformés est mixte. L'échantillonnage restreint n'a pas permis d'ajuster avec certitude un modèle de régression simple. En revanche, l'évolution de l'intensité de la première bande de réflectance liée à ν_4 à travers les Pyralspites a été établie. Elle augmente exponentiellement avec la teneur en Fe+Mn.

Les anomalies optiques observables dans les grenats n'influencent en rien le spectre de réflectance. Le grenat spessartite FN-6504 permet de proposer une hypothèse alternative sur l'origine de la biréfringence dans les grenats. Le mécanisme de déformation syngénétique pourrait être à l'origine de la biréfringence orientée observée. Des informations géologiques sur les déformations locales subies par la roche mère manquent néanmoins pour étayer cette thèse.

L'étude permet de proposer une méthode rapide de discrimination chimique sur la base des fréquences mesurées, utilisable par n'importe quel laboratoire équipé d'un spectromètre infrarouge. La position des minima de réflectance permet d'estimer la chimie d'un grenat Pyralspite avec une marge d'erreur inférieure à 10% voire même 5% (selon la résolution choisie) en comparaison avec un détecteur à dispersion d'énergie. Néanmoins, la faible différence de rayon ionique entre Mn^{2+} et Fe^{2+} offre un faible pouvoir discriminant pour des gemmes très pauvres en magnésium.

Dans la même optique, il est possible d'envisager le degré de discrimination fréquentielle entre d'autres néosilicates formant des solutions solides. La distinction des pôles fayalite et

forstérite pour l'olivine par exemple sera satisfaisante. Cependant, la composition chimique du manteau terrestre étant relativement homogène en éléments majeurs ($FO_{90}Fa_{10}$) et les synthèses non fantaisistes exhibant la même chimie que les naturels (Nassau, 1994), l'application pratique apparaît moins pertinente. La question que soulève une telle étude est de savoir si le comportement vibratoire de la structure silicatée est semblable entre les différentes classes de silicate. Les feldspaths dont tous les tétraèdres sont liés les uns aux autres par un sommet (tectosilicate) ou encore pour le couple jadéite-kosmochlor dont les tétraèdres s'organisent en chaînes (inosilicate) pourraient être des supports appropriés pour aborder ce thème.

BIBLIOGRAPHIE

AINES R.D., ROSSMAN G.R. (1984) The hydrous component in garnets: pyrospites. *American Mineralogist* **69** : 1116-1126.

ATKINS P.W. (2000) *Chimie Physique*. De Boeck Université, Paris : 1015 pp.

BONNET M. (2006) *Le grenat spessartine*. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes : 44 pp.

BESAIRIE H., ABADIE C. (1948) Notice explicative, carte géologique Madagascar (1/200 000), feuille Ampanihy FG.60-61 (604). Imprimerie Nationale, Paris : 15 pp.

BURNS G. (1985) *Solid state physics*. Academic Press, Londres : 775 pp.

CHANG I.F., MITRA S.S. (1968) Application of a modified random-element-isodisplacement model to long wavelength optic phonons of mixed crystals. *Physical Review* **172** : 924-933.

CLARK R.N. (1999) Chapter 1 : Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. Dans *Remote Sensing for the Earth Sciences*. 3^{ème} édition. Volume 3. John Wiley and Sons, New York : 3-58 pp.

DEANGELIS B.A., NEWNHAM R.E., WHITE B.W. (1972) Factor group analysis of the vibrational spectra of crystals: a review and consolidation. *American Mineralogist* **57** : 255-268.

DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J. (1992) Garnet group. Dans *The rock-forming minerals*. 2^{nde} édition. Longman Scientific & Technical, Harlow : 31-46 pp.

DEVILLE J. (1995) Les grenats. *Minéraux & fossiles*. Hors série n°1 : 1-67.

DUROC-DANNER J.M. (1984) On the identification of a light pink pyrope garnet and a kornorupine. *Journal of Gemmology* **19**(4) : 311-316.

FARRINGTON O.C. (1903) *Gems and gem minerals*. A.W. Mumford, Chicago : 252 pp.

FARMER V.C., (1974) *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, Londres : 539 pp.

FLIES D. (2008) *La couleur dans les grenats*. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes : 141 pp.

GEIGER C.A. (2004) Spectroscopic investigations relating to the structural, crystal-chemical and lattice-dynamic properties of $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet : a review and analysis. *EMU Notes in Mineralogy* **6** : 589-645.

GEIGER C.A. (1998) A powder infrared spectroscopic investigation of garnet binaries in the system $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. *European Journal of Mineralogy* **10** : 59-69.

GIESTING P.A., HOFMEISTER A.M. (2002) Thermal conductivity of disordered garnets from infrared spectroscopy. *Physical Review B* **65** : 1-16.

GRIFFEN D.T., HATCH D.M., PHILLIPS W.R., KULAKSIZ S. (1992) Crystal chemistry and symmetry of a birefringent tetragonal pyrope₇₅-grandite₂₅ garnet. *American Mineralogist* **77** : 399-406.

GUASTONI A., PEZZOTTA F., SUPERCHI M., DEMARTIN F. (2001) Pyrope from the Maira Dora Massif, Italy. *Gems & Gemology* **37**(3) : 198-204.

GUINEL M.J-F., NORTON M.G. (2006) The origin of asterism in almandine-pyrope garnets from Idaho. *Journal of materials science* **41**(3) : 719-725.

GUINEL M.J-F., NORTON M.G., BAHR D.F. (2005) A microscopy study on the origin of asterism in almandine-pyrope garnets. *Microscopy and microanalysis* **11**(2) : 1776-1777.

HAINSCHWANG T., NOTARI F. (2008) Specular reflectance infrared spectroscopy – a review and update of a little exploited method for gem identification. *Journal of Gemmology* **17**(3) : 23-29.

HANNEMAN W.W. (2000) *Naming gem garnets*. Hanneman Gemological Instruments, Washington : 103 pp.

HANNEMAN. W.W. (1997) A unified system for classifying garnets. *Journal of Gemmology* **25**(7) : 471-473.

HANNEMAN. W.W. (1983) A new classification for red-to-violet garnets. *Gems & Gemology* **19**(1) : 37-40.

HANNI H.A. (1999) Les grenats gemmes. *Revue de gemmologie A.F.G* **138/139** : 50-54.

HOFMEISTER A., CHOPELAS A. (1991) Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets. *Physics and Chemistry of Minerals* **17** : 503-526.

HOFMEISTER A.M., FAGAN T.J., CAMPBELL K.M., SCHAAL R.B. (1996) Single-crystal infrared spectroscopy of pyrope-almandine garnets with minor amounts of Mn and Ca. *American Mineralogist* **81** : 418-428.

JOBBS E.A., SAUL J.M., STATHAM P.M., YOUNG B.R. (1978) Studies of a gem garnet suite from the Uмба river, Tanzania. *Journal of Gemmology* **16**(3) : 161-171.

KRZEMNICKI M.S., HANNI H.A., REUSSER E. (2001) Colour-change garnets from Madagascar : comparison of colorimetric with chemical data. *Journal of Gemmology* **27**(7) : 395-408.

LIDE D.R. (2001-2002) *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Florida : 1100 pp.

LIND T., HENN U. (2000) A new find of spessartine garnets in Nigeria. *Journal of Gemmology* **27**(3) : 129-132.

LIND T. (1999) Les grenats du millénaire. *Revue de gemmologie A.F.G.* **138/139** : 45-49.

LU R., JACKSON K.D., HOFMEISTER A.M. (1993) Infrared spectra from solid solutions of spessartine and yttrium aluminium garnet. *Canadian Mineralogist* **31** : 381-390.

MACALOON B.P., HOFMEISTER A.M. (1993) Single-crystal absorption and reflection infrared spectroscopy of birefringent grossular-andradite garnets. *American Mineralogist* **78** : 957-967.

MANSON D.V., STOCKTON C.M. (1985) A proposed new classification for gem-quality garnets. *Gems & Gemology* **21**(4) : 205-218.

MANSON D.V., STOCKTON C.M. (1984) Pyrope-spessartine garnets with unusual color behaviour. *Gems & Gemology* **20**(4) : 200-207.

MANSON D.V., STOCKTON C.M. (1983) A response to "A new classification for red-to-violet garnets". *Gems & Gemology* **19**(1) : 41-42.

MANSON D.V., STOCKTON C.M. (1981) Gem garnets in the red-to-violet color range. *Gems & Gemology* **17**(4) : 191-204.

MOENCH R.H., MEYROWITCH R. (1964) Goldmanite, a vanadium garnet from Laguna, New Mexico. *American Mineralogist* **49** : 644-655.

MOORE R.K., WHITE B.W. (1971) Vibrational spectra of the common silicates: I. The garnets. *American mineralogist* **56** : 54-71.

NASSAU K. (1994) Synthetic forsterite and synthetic peridot. *Gems & Gemology* **30**(2) : 102-108.

NEWTON R.C., WOOD B.J. (1980) Volume behaviour of silicate solid solution. *American Mineralogist* **65** : 733-745.

NOGUES J.M. (1999) *Diccionari de Gemmologia*. Editions de l'Université de Barcelone, Barcelone : 385 pp.

NOVAK G.A., GIBBS G.V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnet. *American Mineralogist* **56** : 791-825.

OMORI K. (1971) Analysis of the infrared absorption spectrum of almandine-pyrope garnet from Nijosan, Osaka Prefecture, Japan. *American Mineralogist* **56** : 841-849.

PISTORIUS A.M.A., DEGRIP W.J. (2004) Deconvolution as a tool to remove fringes from an FT-IR spectrum. *Vibrational Spectroscopy* **36**(1) : 89-95.

ROSSMAN G.R., AINES R.D. (1986) Birefringent garnet from Asbestos, Quebec, Canada. *American Mineralogist* **71** : 771-780.

ROUSE J.D. (1986) *Garnet*. Butterworths, Boston : 134 pp.

ROUSSEAU D.L., BAUMAN R.P., PORTO S.P.S. (1981) Normal mode determination in crystals. *Journal of raman spectroscopy* **10** : 253-290.

SCHMETZER K., BERNHARDT H-J. (1999) Garnets from Madagascar with a color change of blue-green to purple. *Gems & Gemology* **35**(4) : 196-201.

SCHMETZER K., BERNHARDT H-J., BOSSHART G., HAINSCHWANG T. (2009) Colour-change garnets from Madagascar: variation of chemical, spectroscopic and colorimetric properties. *Journal of Gemmology* **31**(5-8) : 235-282.

SCHMETZER K., HAINSCHWANG T., KIEFERT L., BERNHARDT H-J. (2002) New chromium- and vanadium-bearing garnets from Tranoroa, Madagascar. *Gems & Gemology* **38**(2) : 148-155.

SCHMETZER K., HAINSCHWANG T., KIEFERT L., BERNHARDT H-J. (2001) Pink to pinkish orange malaya garnets from Bekily, Madagascar. *Gems & Gemology* **37**(4) : 296-308.

SEIFERT A.V., HYRSL J. (1999) Sapphire and garnet from Kalalani, Tanga Province, Tanzania. *Gems & Gemology* **35**(2) : 108-120.

SCHLUTER J., WEITSCHAFT W. (1991) Bohemian garnet – Today. *Gems & Gemology* **27**(3) : 168-173.

STOCKER H., JUNDT F., GUILLAUME G. (2007) *Toute la physique*. 2nd édition. Dunod, Paris : 1190 pp.

THE GEMOLOGICAL INTITUTE OF AMERICA (1992) Gem property chart A & B.

WALCOTT A.J. (1937) Asterism in garnet, spinel, quartz, and sapphire. *Geological series of Field Museum of Natural History* **7**(3) : 39-57.

ZYLBERMANN N. (1999) Un nouveau grenat pyrope-spessartine malgache à changement de couleur. *Revue de gemmologie A.F.G.* **138/139** : 72-73.

BIBLIOGRAPHIE SUPPORT INTERNET

ABREAL A. (2004) *Les grenats*. Format PDF. 29 pp.

<http://toutsurlesgrenats.free.fr/fichierspdf/proprietes.pdf>

BOURNEL A. (2006) *Chapitre 2 – Vibrations du réseau cristallin : Phonons*. Format PDF. Institut d'Électronique Fondamentale, Université Paris-Sud 11, Paris : 6 pp.

http://www.ief.u-psud.fr/~bournel/PDF_enseignement/Phonons.pdf

Free Form Artists. Noms commerciaux et nom de fantaisie pour pierres précieuses.

<http://www.free-form.ch/fantasief.html> (consulté le 07.04.10)

GIASSON R. (2002) *Chapitre 2 : Spectroscopie infrarouge*. Format PDF. Université de Montréal, Montréal : 13-28 pp.

<http://www.chimie.umontreal.ca/CHM1312/partie2.pdf>

GUILLAUME F., COUZI M. (2008) *Les vibrations et les phonons. Quelles techniques en complément de la diffusion neutronique*. Power Point format PDF. Université Bordeaux 1, Bordeaux : 34 diapositives.

<http://www.sfn.asso.fr/JDN/JDN16/coursET/Presentation-5.pdf>

HELM L. (2003) *Chimie minérale I, chapitre 1. Symétrie moléculaire*. Power Point format PDF. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne : 85 diapositives.

http://scgc.epfl.ch/load/cours_chim/lhelm_cm1_sym-mol.pdf

HELM L. (2003) *Chimie minérale I, chapitre 2. Application à la spectroscopie vibrationnelle*. Power Point format PDF. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne : 76 diapositives.

http://scgc.epfl.ch/load/cours_chim/lhelm_cm1_vib-mol.pdf

KUYPERS E. Le monde des pierres précieuses.

<http://www.gemmology.org/pierres.html/> (consulté le 07.04.10)

NICKEL E.H., NICHOLS M.C. (2009) IMA/CNMNC List of mineral names. Format PDF.

http://rruff.info/rruff_1.0/uploads/MINERAllist.pdf

POISSON H., BARBIER C. (1952) *Le cinquantenaire de l'académie malgache*. Format PDF. Imprimerie officielle, Tananarive : 330 pp.

http://bibliotheque.mu.auf.org/livres_upload/cinquantenairedelacademiemalgache.pdf

REMERCIEMENTS

A mes parents, pour les nombreux trajets effectués chaque jour de la semaine, pour la longue et fastidieuse relecture de ce mémoire et les conseils apportés. A ma sœur et Noël pour leur aide technique sous Word.

Toute ma gratitude au charismatique Franck NOTARI, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir concédé une espace de travail plus qu'appréciable. Je le remercie pour son enseignement rigoureux, pour le partage de sa longue expérience et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Une pensée particulière pour mes enseignants, le Dr Benjamin RONDEAU et le Dr Emmanuel FRITSCH, pour leur enseignement de qualité, pour leur aide efficace, claire et précise ainsi que pour leur bonne humeur et leur plaisante compagnie.

A l'admirable et chaleureuse équipe du laboratoire GemTechLab.

A Candice CAPLAN, pour toutes ses explications, sa patience et sa gentillesse.

A Axel RESPINGER, pour ses conseils techniques et pratiques, pour l'appréciation de mes conclusions concernant la graduation de mes grenats.

A Thomas NOTARI, pour ses renseignements, ses avis et sa gaîté quotidienne.

Je remercie les gemmologues qui m'ont permis d'étoffer à ma convenance mon échantillonnage grâce à leurs prêts : Martial BONNET, Dominique FLIES et Jean-Marie DUROC-DANNER. De même, ma reconnaissance va au Dr Georges R. ROSSMAN pour m'avoir fait don d'un almandin proche du pôle théorique.

Mes plus sincères remerciements au Dr Anne HOFMEISTER pour l'intérêt porté à mon sujet, pour ses réponses (incroyablement rapides et précises) et ses précieux conseils.

Pour les précisions apportées et les références bibliographiques, mes pensées vont au Dr Charles GEIGER.

Je remercie le patient Daniel SCHIFFERLE pour les longues heures passées au téléphone à discuter du fonctionnement de l'EDXRF. De même, merci à Fritz GLOOR pour toutes les informations complémentaires qu'il m'a apporté sur ce sujet.

Une pensée particulière à Nicolas EMMENEGGER, le lapidaire, pour avoir poli les facettes supplémentaires du grenat FN-4791.

Merci à Denis GRAVIER pour s'être investi dans la recherche désespérée d'un grenat spessartite automorphe biréfringent de Tranoroa.

Je remercie également les personnes m'ayant proposé de venir étudier les grenats de la collection de leur institut de recherche, à savoir le Dr Nicolas MEISSER et le Dr Benoît GIBERT.

Merci aux personnes qui répondent à leurs e-mails qu'ils aient ou non des réponses à mes questions tel que le Dr Francesco DEMARTIN, le Dr François FARGES, la Dr Eloïse GAILLOU, le Dr Richard GIASSON, Thomas HAINSCHWANG, le Dr Federico PEZZOTA et le Dr Michel RAKOTONDRAZAFY.

Je remercie également le Dr Mikhail OSTROUMOV pour m'avoir aiguillé sur les premiers articles de spectroscopie vibrationnelle et qui m'ont permis de démarrer ce piquant sujet.

Je n'oublie pas les bibliothécaires de l'Université de Nantes et de Genève ainsi que le litholamelleur et le responsable du MEB de Nantes pour leur compétence et leur sympathie.

A la cuvée nantaise 2009/2010 de gemmologues : Iris BOUTIN, Wan BRESSON, Jérémy BRIAN, Catherine DEYMIER, Philippe-Jérôme GIRAUD, David GOUBERT, Pierre HEMON, Alexis LEICHER, Chantal MAILLY, Martine PHILIPPE, Hervé REZEAU, Karin SCHMOCKER, Olivier SEGURA, Myriam SOUMARE et Emmanuel THOREUX. Aux souvenirs partagés ...

A mes amis Seb, Tom et Jojo, au Fanfoué le chimiste en herbe (et autres substances illicites), à Christophe, le businessman suisse et à ma lapine Renée.



ANNEXES

Minimum	FN-3280	FN-6710	FN-1145	DF-23	DF-20	DF-31	DF-24	FN-4791	CIT-9968	FN-5966	DF-42	MB-13	FN-6504	FN-3274	FN-8278	DD-01
A	1135	1119	1125	1114	1114	1110	1106	1100	1102	1092	1090	1089	1092	1100	1108	1126
B	950	941	946	943	945	943	941	937	933	929	926	920	922	928	932	944
C	892	886	892	890	894	891	891	889	887	882	878	874	875	877	880	888
D	-	-	-	649°	649°	647°	649	648	644	643	642	641	643	647	649	-
E	645	635	640	634	634	630	628	621	616	613	610	608	610	619	626	639
F	564	557	559	554	555	553	550	547	543	542	540	540	541	547	553	559
G	530	526	529	526	526	526	526	524	523	520	520	518	518	523	523	527
H	474	471	471	468	468	466	464	463	460	459	458	458	459	465	468	472
I	423	420	420	420	419 ^b	420 ^b	420	420	420	420 ^b	420	420 ^b	420	420	420	420
J	403	405	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	405	403

^a Le minimum D n'étant pas encore individualisé, il s'agit ici de la position de l'épaule.

Tableau A. Position des minima de réflectance.

Minimum	FN-3280	FN-6710	FN-1145	DF-23	DF-20	DF-31	DF-24	FN-4791	CIT-9968	FN-5966	DF-42	MB-13	FN-6504	FN-3274	FN-8278	DD-01
A	89.7	95.8	90.4	88.7	90.3	83.2	87.4	86.7	78.8	86.8	87.9	87.6	88.7	95.5	94.1	93.8
σ_A	1.2	1.0	1.3	2.9	1.4	4.1	1.8	3.5	3.2	3.7	1.8	0.9	1.4	1.5	1.2	1.7
B	68.0	57.2	63.3	56.3	52.7	54.9	60.6	63.3	63.9	57.9	48.7	60.7	57.3	49.3	54.0	70.3
σ_B	2.1	2.0	2.0	3.5	3.1	5.8	4.9	3.6	2.4	1.7	1.4	3.7	1.8	2.7	2.4	2.4
C	31.9	10.2	20.8	12.8	11.1	12.8	16.6	19.2	20.5	14.1	7.0	22.4	15.2	6.5	10.3	28.9
σ_C	1.5	1.2	2.6	1.5	1.6	3.7	5.6	3.2	0.7	1.4	2.2	1.2	1.8	0.6	1.1	0.9
D	-	-	-	-	-	-	0.9	2.7	4.7	7.8	6.3	9.4	5.9	0.6	0.1	-
σ_D	-	-	-	-	-	-	0.1	0.8	0.4	0.6	0.6	0.5	0.3	0.1	0.2	-
E	67.3 ^a	65.1 ^a	65.3 ^a	16.4 ^b	17.2 ^b	19.1 ^b	16.0	20.1	23.4	28.7	27.3	31.4	27.9	21.1	21.3	66.1 ^a
σ_E	0.4 ^a	0.7 ^a	1.0 ^a	2.0 ^b	1.0 ^b	2.1 ^b	0.5	1.5	1.0	0.8	0.6	0.5	0.7	0.9	1.5	0.5 ^a
F	59.9	52.9	56.2	52.0	51.2	49.0	49.4	48.7	43.8	48.9	47.5	54.1	54.1	51.7	54.0	58.5
σ_F	0.9	0.6	1.2	1.6	0.8	1.7	1.1	2.6	1.1	0.7	2.2	0.9	0.4	0.5	0.6	0.3
G	33.9	12.2	27.0	15.5	14.2	17.7	19.7	15.8	12.1	9.6	3.0	9.1	7.6	2.8	8.3	25.7
σ_G	1.4	0.8	1.7	1.8	3.0	2.6	1.8	1.9	0.8	1.7	1.2	1.3	0.7	1.1	0.6	0.5
H	29.7	19.4	25.0	22.2	20.0	23.7	27.3	29.3	30.8	33.3	28.4	40.5	31.3	19.4	22.4	27.9
σ_H	1.1	1.7	2.8	1.1	1.8	2.4	3.0	2.7	1.3	1.0	3.1	1.6	1.1	1.2	1.3	0.8
I	5.3	4.6	5.0	4.1	1.8	2.1	2.1	2.9	2.8	3.7	2.8	3.6	2.8	4.1	3.8	3.6
σ_I	1.8	1.4	1.6	1.9	0.9	1.3	1.0	1.9	1.1	1.7	1.5	1.2	1.1	1.2	1.5	1.7

^a Ligne de référence prise horizontalement en raison de l'absence du minimum D (données non prises en compte dans l'étude); ^b Mesurée par rapport à l'épaule.

Tableau B. Profondeur et écart-type des minima de réflectance.

Echantillon	Intensité moyenne	Ecart-type
FN-3280	0.0	-
FN-6710	0.0	-
FN-1145	0.0	-
DF-23	0.3	0.1
DF-20	0.3	0.1
DF-31	0.5	0.1
DF-24	1.2	0.1
FN-4791	3.3	0.4
CIT-9968	4.9	0.4
FN-5966	8.1	0.6
DF-42	6.7	0.5
MB-13	9.8	0.5
FN-6504	6.3	0.3
FN-3274	1.3	0.1
FN-8278	0.6	0.1
DD-01	0.0	-

Tableau C. Valeurs moyennes d'intensité et écart-type de la bande de réflectance liée à la première vibration de v_4 .

Dans cette première d'annexe est expliqué comment trouver théoriquement le nombre et le type de vibration d'un cristal en prenant pour exemple le cas des grenats.

1. Méthode du groupe facteur : dénombrement des modes vibratoires

La méthode du groupe facteur consiste à considérer une seule maille (primitive) du cristal et à la traiter comme une molécule polyatomique. Elle prend en compte tous les atomes du solide puisqu'elle regarde l'effet de chaque opération de symétrie sur chaque type d'atome de la maille élémentaire.

La première étape est de définir une base pour décrire la molécule. On peut choisir une base de $3N$ coordonnées cartésiennes (x, y, z) puisque le nombre total de coordonnées nécessaires pour spécifier la position de N atomes est égal à $3N$.

La deuxième étape consiste à déterminer le groupe ponctuel de la molécule considérée, c'est-à-dire un groupe contenant les opérations de symétrie qui laissent invariante sa morphologie et ses propriétés physiques. Pour les grenats, le groupe ponctuel pour la maille est O_h (plus précisément même O_h^{10}).

L'étape suivante consiste en la réduction de la représentation dans la base choisie en une représentation irréductible. Pour cela, il faut calculer le caractère de la matrice représentant l'effet de chaque opération de symétrie sur la base. Cette étape se fait en deux temps.

Premièrement, on détermine le nombre d'atomes non déplacés par chaque opération de symétrie du groupe.

Prenons l'exemple du tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$ isolé définissant la charpente de tous minéraux silicatés dont les grenats. La figure 1 montre les différents types d'opérations de symétrie dans l'espace.

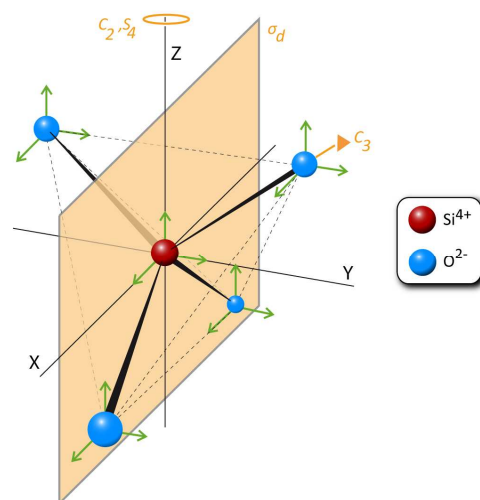


Figure 1. Types de symétries du tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$. D'après Atkins, 2000.

En synthétisant les résultats dans un tableau :

Opérations de symétrie R^1 du groupe ponctuel T_d	E	C_3	C_2	S_4	σ_d
Nombre d'atomes non déplacés $U_{(R)}$	5	2	-1	1	3

Deuxièmement, on calcule la contribution au caractère de la représentation de chaque atome non déplacé selon la relation suivante :

$$\chi_{(R)} = U_{(R)} \cdot \chi_{T(R)} \quad \text{sachant que :}$$

Opérations de symétrie R du groupe ponctuel T_d	E	σ	i	C_n	S_n
Contribution au caractère χ_T	3	1	-3	$1+2\cos(2\pi/n)$	$-1+2\cos(2\pi/n)$

Pour notre tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$ isolé, on obtient ainsi :

Opérations de symétrie R du groupe ponctuel T_d	E	C_3	C_2	S_4	σ_d
Nombre d'atomes non déplacés $U_{(R)}$	5	2	-1	1	3
Contribution au caractère $\chi_{T(R)}$	3	0	-1	-1	3
Caractère de la représentation réductible $\chi_{(R)}$	15	0	-1	-1	3

La quatrième et dernière étape consiste à réduire la représentation selon l'expression :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum (\chi_{(R)} \cdot g_{(R)} \cdot n_{(R)}) \quad \text{où } \left\{ \begin{array}{l} h \text{ est l'ordre (nombre total d'opération d'un groupe)} \\ n_{(R)} \text{ est le nombre d'opérations de symétrie d'un type} \\ g_{(R)} \text{ est le caractère de la représentation irréductible} \end{array} \right.$$

(cf. Table des caractères 1)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Règles de sélection
A_1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	-1	1	-1	-1	
E	2	0	2	0	0	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \sqrt{3}\alpha_{xx} - \sqrt{3}\alpha_{yy})$
F_1	3	1	-1	1	-1	R
F_2	3	-1	-1	-1	1	T $(\alpha_{xy}^z, \alpha_{yz}^x, \alpha_{xz}^y)$

Table 1. Table des caractères pour le groupe ponctuel T_d .

D'après Rousseau et al., 1981.

¹ E : opération identité ; C_3 : rotation de $2\pi/3$; C_2 : rotation de π ; S_4 : rotation de $\pi/2$ suivie d'une inversion ; σ_d : opération de réflexion dièdre

D'où :

$$A_1 = \frac{1}{24} (15 \times 1 \times 1 + 0 \times 8 \times 1 + (-1) \times 1 \times 3 + (-1) \times 1 \times 6 + 3 \times 1 \times 6) = 1$$

$$A_2 = \frac{1}{24} (15 \times 1 \times 1 + 0 \times 8 \times (-1) + (-1) \times 1 \times 3 + (-1) \times (-1) \times 6 + 3 \times (-1) \times 6) = 0$$

$$E = \frac{1}{24} (15 \times 1 \times 2 + 0 \times 8 \times 0 + (-1) \times 2 \times 3 + (-1) \times 0 \times 6 + 3 \times 0 \times 6) = 1$$

$$F_1 = \frac{1}{24} (15 \times 1 \times 3 + 0 \times 8 \times 1 + (-1) \times (-1) \times 3 + (-1) \times 1 \times 6 + 3 \times (-1) \times 6) = 1$$

$$F_2 = \frac{1}{24} (15 \times 1 \times 3 + 0 \times 8 \times (-1) + (-1) \times (-1) \times 3 + (-1) \times (-1) \times 6 + 3 \times 1 \times 6) = 3$$

La représentation irréductible des 15 mouvements (3N) de la molécule s'écrit alors :

$$\Gamma_{15} = A_1 + E + F_1 + 3F_2$$

La table des caractères 4.1.6 indique que les translations se développent suivant F_2 et les rotations suivant F_1 d'où :

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{15} + \Gamma_{\text{T+R}}$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + E + F_1 + 3F_2 - (F_1 + F_2)$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + E + 2F_2$$

Les 9 vibrations internes de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ sont décrites par la représentation irréductible $A_1 + E + 2F_2$. En passant par les notations standards de Herzberg, A_1 est associé ν_1 (étirement symétrique), E à ν_2 (pliage hors plan) et F_2 à ν_3 (étirement asymétrique) et ν_4 (pliage dans le plan). On peut alors se représenter les mouvements de la molécule (Figure 2).

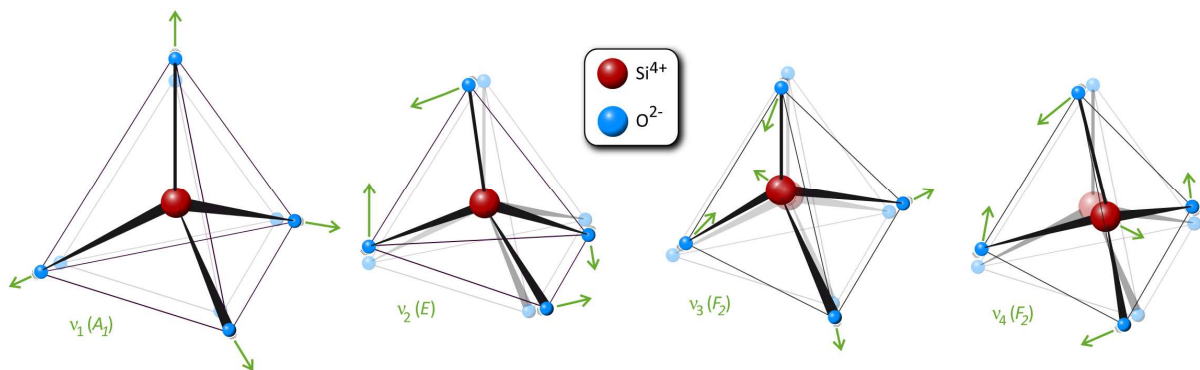


Figure 2. Les différentes vibrations du tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$. D'après P.W. Atkins, 2000.

Pour l'ensemble des atomes constituant la maille du grenat, on peut décomposer le calcul en s'intéressant à la symétrie de chaque ion dans son site. Pour connaître quel ion occupe quel site, des tables recensent l'ensemble de tous les sites des 32 groupes ponctuels. Ce type de table nous est par exemple livré par Geiger (2004) (Table 2).

Site	Point symmetry	Atomic coordinates			Site coordination	Wyckoff position
X	222	1/8	0	1/4	8	24c
Y	$\bar{3}$	0	0	0	6	16a
Z	$\bar{4}$	3/8	0	1/4	4	24d
O	1	x	y	z	4	96h

Table 2. Résumé des caractéristiques cristallographiques d'un grenat $X_3Y_2(ZO_4)_3$ (Geiger, 2004). Nous voyons que les 96 oxygènes occupent les sites notés h de symétrie C_1 (1), les 24 atomes trivalents X occupent les sites c de symétrie D'_2 (222), les 16 atomes divalents Y occupent les sites a de symétrie S_6 ($\bar{3}$) et les 24 atomes tétravalents Z occupent les sites d de symétrie S_4 ($\bar{4}$).

On réitère alors les trois premières étapes de la méthode du groupe facteur pour chaque site et on somme l'ensemble comme le montre la table de Moore & White (1971) (Table 3). Rappelons que la maille est cubique centrée, ce qui implique de diviser par 2 les caractères de la représentation réductible obtenue.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
site a, S_6	E	C_3, C_3^2	-	-	-	I	-	S_6^5, S_6	-	-
$U_{(R)}$	16	4	0	0	0	16	0	4	0	0
site d, S_4	E	-	-	-	C_2	-	S_4, S_4^3	-	-	-
$U_{(R)}$	24	0	0	0	8	0	8	0	0	0
site c, D'_2	E	-	$C_{2(z)}, C_{2(y)}$	-	$C_{2(x)}$	-	-	-	-	-
$U_{(R)}$	24	0	8	0	8	0	0	0	0	0
site h,	E	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$S_6 U_{(R)}$	96	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma U_{(R)}$	160	4	8	0	16	16	8	4	0	0
$\chi_{T(R)}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
$\chi_{(R)}$	480	0	-8	0	-16	-48	-8	0	0	0
$\Gamma_{REDUCTIBLE}$	240	0	-4	0	-8	-24	-4	0	0	0

Table 3. Table des caractères pour le groupe d'espace du grenat $Ia3d, O_h^{10}$.

D'après Moore & White, 1971.

Pour la dernière étape, on se reporte à la table des caractères du groupe O_h (Table 4).

O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	Règles de sélection		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \sqrt{3}\alpha_{xx} - \sqrt{3}\alpha_{yy})$	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1			
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1			
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0			
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0			
F_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	1		R	
F_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	-1		T	
F_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1			$(\alpha_{xy}^z, \alpha_{yz}^x, \alpha_{xz}^y)$
F_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1			

Table 4. Table des caractères du groupe O_h (Rousseau et al., 1981).

De là, on peut écrire que le site c contribue aux modes de vibration tel que :

$$\Gamma_X = A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u + 3F_{1g} + 3F_{1u} + 2F_{2g} + 2F_{2u}$$

De même,

$$\Gamma_Y = A_{1u} + A_{2u} + 2E_u + 3F_{1u} + 3F_{2u}$$

$$\Gamma_Z = A_{1u} + A_{2g} + E_g + E_u + 2F_{1g} + 3F_{1u} + 3F_{2g} + 2F_{2u}$$

$$\Gamma_O = 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 6E_g + 6E_u + 9F_{1g} + 9F_{1u} + 9F_{2g} + 9F_{2u}$$

Le nombre total de branches optiques est donc :

$$\Gamma_{X_3Y_2(ZO_4)_3} = 3A_{1g} + 5A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 8E_g + 10E_u + 14F_{1g} + 17F_{1u} + 14F_{2g} + 16F_{2u}$$

La branche acoustique quant à elle se réduit à F_{1u} .

Ce résultat est cohérent avec celui exposé par Geiger (1998 et 2004), Hofmeister & Chopelas (1991).

La table des caractères du groupe O_h (Table 4) renseigne sur les règles de sélection (cf. Encart A).

Les modes A_{1g} , E_g et F_{2g} sont actifs en Raman et seul F_{1u} est actif en infrarouge. Les autres modes sont dits inactifs. Par conséquent, pour un grenat, 17 modes vibratoires sont observables en infrarouge et 25 en Raman (Geiger, 2004 et Hofmeister & Chopelas, 1991).

Encart A: Règles de sélection

La règle de sélection générale pour l'activité infrarouge dit que le mouvement correspondant à un mode normal doit s'accompagner d'une variation de moment dipolaire, c'est-à-dire une variation du barycentre des charges positives par rapport au barycentre des charges négatives. Dans le cas du Raman, c'est l'inverse (Figure 3).

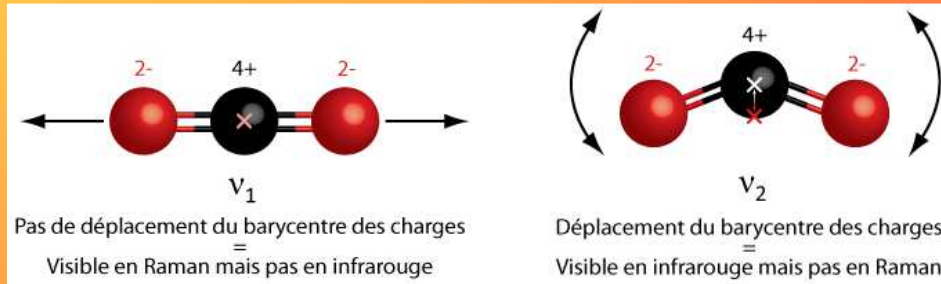


Figure 3. Illustration des règles de sélection avec la molécule de CO_2 .

L'étirement v_1 de la molécule se verra en Raman, son pliage dans le plan v_2 en infrarouge.

Les résultats de l'analyse par méthode du groupe facteur sont résumés dans la première partie du tableau de Hofmeister & Chopelas (1991) (Tableau 1).

Symmetry analysis of garnet, $\text{X}_3^{2+} \text{Y}_3^{3+} (\text{SiO}_4)_3$

Structure: O_h^0 or $Ia3d$ with $Q=2$ Total number of vibrations is 240

Factor Group Analysis

Atom	Site	Symmetry	A_{1g}	A_{2g}	E_g	F_{1g}	F_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	F_{1u}	F_{2u}
X^{2+}	24c	$D_2(12)$	0	1	1	3	2	0	1	1	3	2
Y^{3+}	16a	$S_6(8)$	0	0	0	0	0	1	1	2	3	3
Si	24d	$S_4(12)$	0	1	1	2	3	1	0	1	3	2
O	96h	$C_1(48)$	3	3	6	9	9	3	3	6	9	9
Total			3	5	8	14	14	5	5	10	18	16
Acoustic											1	
Optical			3 ^b	5	8 ^b	14	14 ^b	5	5	10	17 ^c	16

Site Symmetry Analysis											Total ^a	
Internal SiO_4	v_1		v_1	v_1		v_1		v_1	v_1		v_1	12
	v_2	v_2	$2v_2$	v_2	v_2	v_2	v_2	v_2	$2v_2$	v_2	v_2	24
		v_3	v_3	$2v_3$	$3v_3$	v_3		v_3	$3v_3$	$2v_3$	v_3	36
		v_4	v_4	$2v_4$	$3v_4$	v_4		v_4	$3v_4$	$2v_4$	v_4	36
Rotation SiO_4		0	1	3	2	0		1	1	2	3	36
Translation SiO_4		0	1	1	2	3	1	0	1	3-1	2	33
Translation X		0	1	1	3	2	0	1	1	3	2	36
Translation Y		0	0	0	0	0	1	1	2	3	3	24

^a Degeneracies included in total

^b Raman active

^c Infrared active

Tableau 1. Dénombrement et détermination des modes de vibrations des grenats.

D'après Hofmeister & Chopelas, 1991.

Encart B : Nombre total de vibration

Toute molécule composée de N atomes possède $3N$ modes vibratoires. En considérant la maille d'un cristal comme une molécule polyatomique, le nombre de modes vibratoires s'obtient par division du nombre de nœud par maille. Un grenat de maille cubique centrée montrera donc 240 modes vibratoires ($\frac{3 \times 160}{2}$).

1.1. 2. Méthode des corrélations : identification des modes vibratoires

La méthode des corrélations se base sur le "téléscopage" des groupes de symétrie lorsque l'on passe de l'échelle de l'atome à l'échelle de la maille (*Figure 4*). On part du dénombrement des vibrations de la molécule isolée. Le groupe de site étant un sous-groupe du groupe ponctuel de symétrie de la molécule isolée, on obtient par corrélation le dénombrement des modes de vibration de la molécule dans son site, c'est-à-dire lorsqu'elle est soumise à des déformations dues au champ cristallin. Le groupe de site étant lui-même un sous-groupe, une corrélation supplémentaire nous conduit aux modes de vibrations des différentes molécules constituant la maille élémentaire.

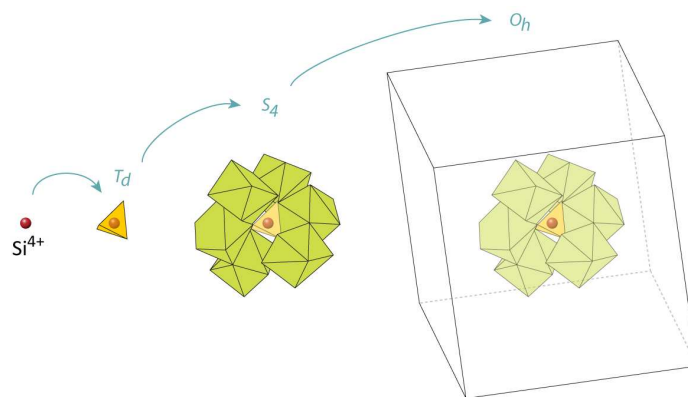
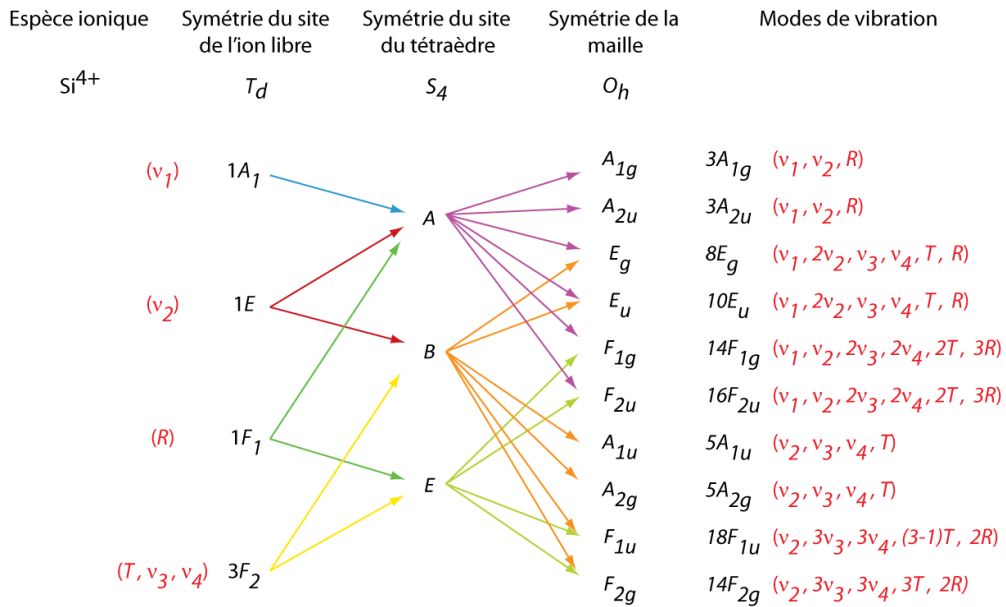


Figure 4. "Téléscopage" des groupes de symétrie pour l'atome de silicium Si^{4+} dans le cas du grenat.

Reprenons le cas du groupement moléculaire $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La symétrie du site du tétraèdre dans la maille du grenat est S_4 mais la symétrie du site du silicium Si^{4+} est T_d (*Figure 4*). Il existe des tables de corrélation entre chaque groupe ponctuel et ses sous-groupes (dans Rousseau *et al.*, 1981 e.g.). Ici, les colonnes S_4 des tables de corrélation des groupes ponctuels T_d et O_h nous permettent de figurer le diagramme de corrélation ci-après.



Il suffit de faire suivre les modes vibratoires observés pour l'ion libre le long des flèches qui relient les symétries à différentes échelles pour connaître ceux se développant pour la représentation irréductible calculée. L'opération est réalisée pour les différents atomes de la maille. Comme le souligne Omori (1971), tandis qu'un tétraèdre isolé montrera une fréquence spécifique pour chaque mode, incorporé dans un réseau un même mode provoquera plusieurs bandes de plusieurs fréquences différentes.

En outre, la méthode des corrélations nous permet de savoir quels modes vibratoires nous observerons dans un grenat en infrarouge et en Raman (respectivement colonne F_{1u} et colonnes A_{1g} , E_g , F_{2g} dans le *Tableau 1*).

Numéro échantillon : DD-01

Espèce : Pyrope

Provenance géographique : Sri Lanka

Référence : DUROC-DANNER J.M. (1984)

Poids : 2.47₃ ct

Taille : Ovale facetté Dimensions (mm) : 10.04 x 6.41 x 4.22

Couleur : Pourpre rosé pâle PR/RP 2/1, 1895C (lumière du jour)

Rose à sous teinte pourpre stpR 3/3, 238C (lumière à incandescence)

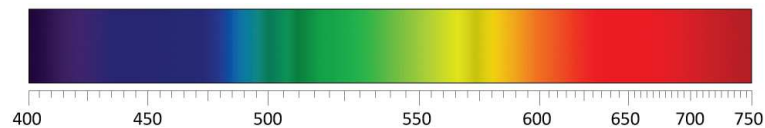


Indice de réfraction : 1.73₇

Masse spécifique : 3.73₈

Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :



Microscopie : Pure

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : FN-3280

Espèce : Pyrope (dans son encaissant phengitique)

Provenance géographique : Massif de Maira Dora, Italie

Gîtologie : Quartzite schisteuse HP/LT, dérivée de leucogranite (Guastoni *et al.*, 2001)

Poids : 43.611 ct

Taille : Brut

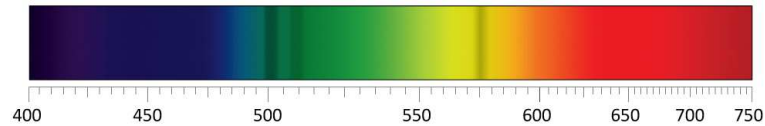
Couleur : Rose pâle n.d., 196C

Indice de réfraction : 1.724

Masse spécifique : 3.333

Filtre Chelsea : Pas de réaction

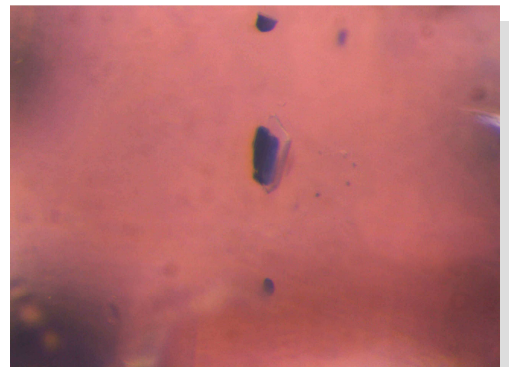
Spectroscopie à main :



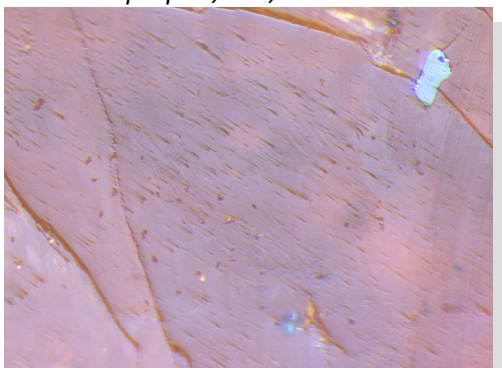
Microscopie :



*Rutiles prismatiques et autres
Fibres optiques, x25, 3.45x2.57 mm²*



*Inclusions couplées
Fibres optiques, x100, 1.12x0.84 mm²*



*Stries de polissage
Lumière rasante, x50, 2.20x1.65 mm²*

Observations polariscope : -

Luminescence UV : Inerte

Imagerie MEB :

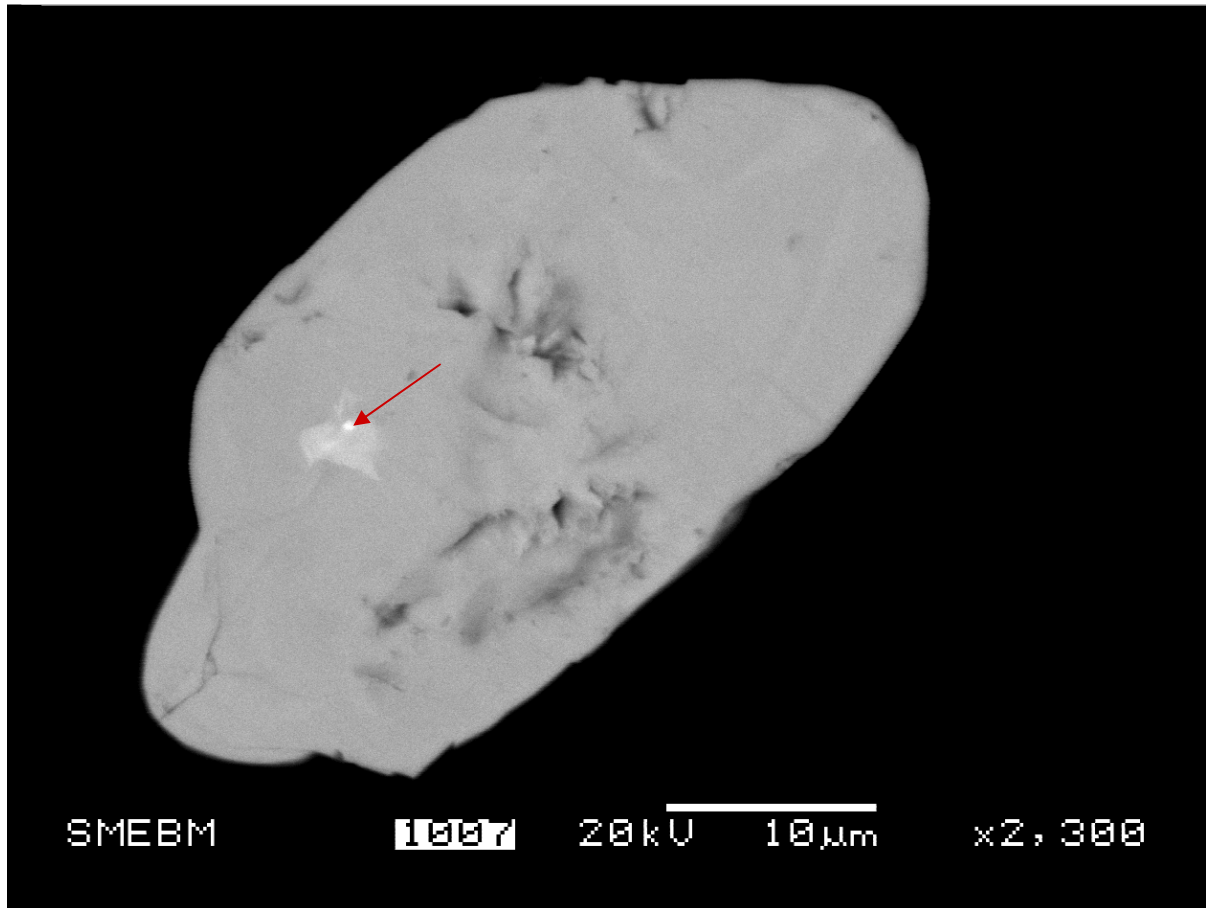


Figure A. Inclusion de thorite (flèche rouge) dans une inclusion d'apatite dans le pyrope de Dora Maira (FN-3280). Notons que la thorite n'est pas mentionnée par Guastoni et al. (2001).

Numéro échantillon : MB-13

Espèce : Spessartite

Provenance géographique : Nigeria

Référence : BONNET M. (2006)

Poids : 3.92₃ ct

Taille : Brut

Couleur : Orange à sous teinte jaune $\gamma_0 4/4, 157c$

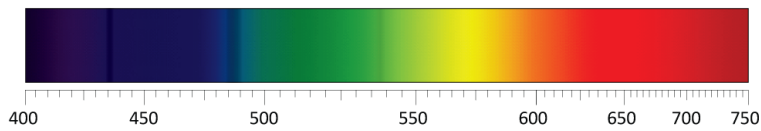


Indice de réfraction : 1.78₅

Masse spécifique : 4.10₃

Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :



Microscopie : Voile traversant la pierre

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : CIT-9968

Espèce : Almandin (dans son encaissant adamellitique)

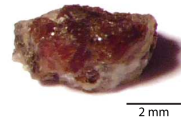
Provenance géographique : Est du Tahquitz Peak, Etats-Unis

Gitologie : Monzonite quartzique (= adamellite) (Rossman, communication personnelle)

Poids : 0.415 ct

Taille : Brut

Couleur : Brun orangé n.d., n.d.



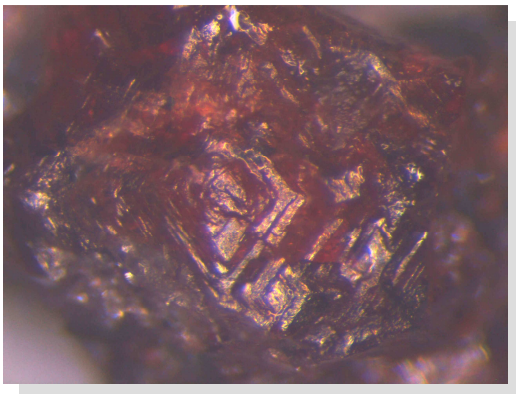
Indice de réfraction : -

Masse spécifique : -

Filtre Chelsea : -

Spectroscope à main : -

Microscopie :



Détail cristallographique de surface

Episcopie, x63, 1.75x1.31 mm²

Observations polariscope : -

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : FN-6710

Espèce : Pyrope

Provenance géographique : Arizona, USA

Poids : 0.727 ct

Taille : Trillant Dimensions (mm) : 5.51-5.56 x 3.53

Couleur : Rouge sombre s_{lp}R 8/3, 208C

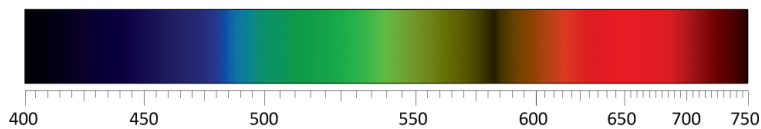


Indice de réfraction : 1.746

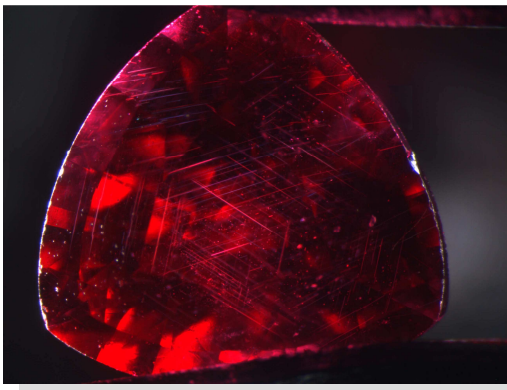
Masse spécifique : 3.557

Filtre Chelsea : Intensification du rouge

Spectroscope à main :

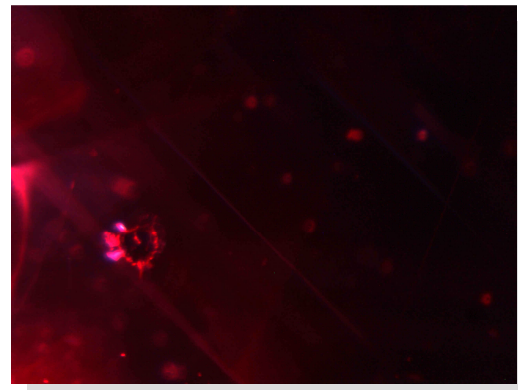


Microscopie :



Aiguilles de rutile orientées selon [111]

Fond noir, x16, 6.78x5.09 mm²



Inclusion noire avec fente de tension

Fond noir, x100, 1.12x0.84 mm²

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte aux UV longs

Rouge modéré de distribution homogène aux UV courts

Numéro échantillon : FN-1145

Espèce : Pyrope-Almandin Variété : Rhodolite

Provenance géographique : Inde

Poids : 1.81₀ ct

Taille : Ovale facetté Dimensions (mm) : 8.95 x 7.06 x 4.10

Couleur : Pourpre rosé PR/RP 4/3, 244C

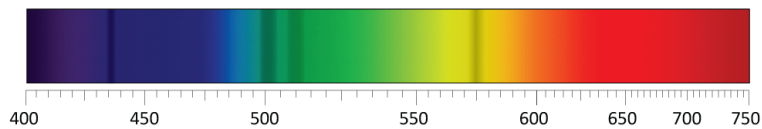


Indice de réfraction : 1.75₀

Masse spécifique : 3.80₀

Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :



Microscopie : + Aiguille de rutile



Petits cristaux en gouttelettes

Fond noir, x80, 1.37x1.03 mm²

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : DF-23

Espèce : Pyrope-Almandin

Provenance géographique : Inconnue

Référence : FLIES D. (2008)

Poids : 1.34₀ ct

Taille : Rond brillant (culasse coupée) Dimensions (mm) : 7.00-7.03 x 2.71

Couleur : Brun à sous teinte rouge _{ro 8/3, 484C} (lumière du jour)

Rouge orangé _{RO/OR 8/2, 201C} (lumière à incandescence)

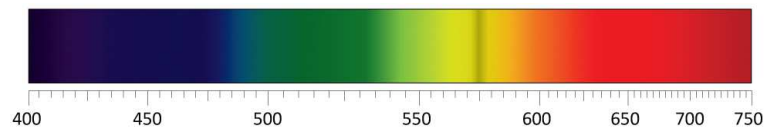


Indice de réfraction : 1.76₉

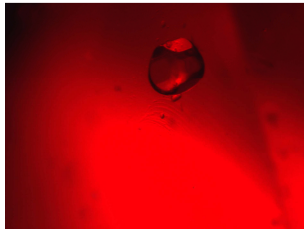
Masse spécifique : 3.94₁

Filtre Chelsea : Pas de réaction

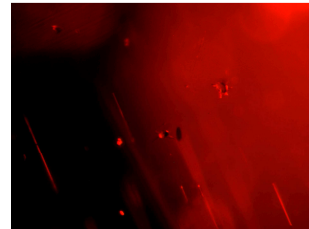
Spectroscope à main :



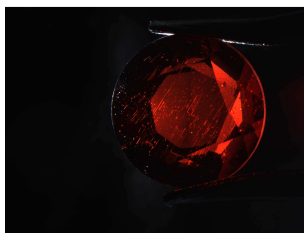
Microscopie :



*Apatite automorphe et cristaux en gouttelettes
Fond noir, x100, 1.12x0.84 mm²*



*Zircons avec fente de tension discoïde
Fond noir, x100, 1.12x0.84 mm²*



*Aiguilles de rutile orientées selon [111]
Fond noir, x8, 11.6x8.7 mm²*

Observations polariscope : Extinction totale (isotrope)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : DF-20

Espèce : Pyrope-Almandin

Provenance géographique : Inconnue

Référence : FLIES D. (2008)

Poids : 0.39₈ ct

Taille : Princesse (culasse coupée) Dimensions (mm) : 4.00 x 4.00 x 1.98

Couleur : Rose à sous teinte pourpre R 5/1, 1905C

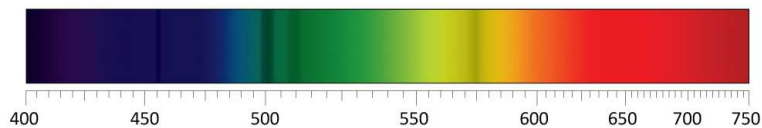


Indice de réfraction : 1.77₀

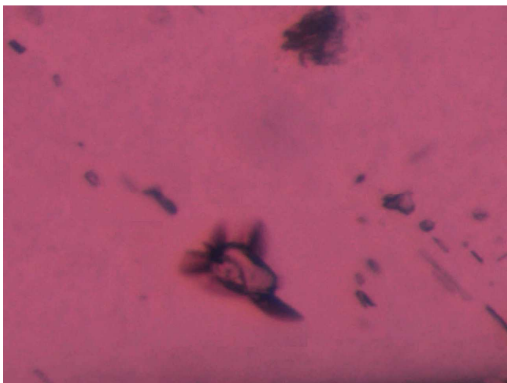
Masse spécifique : 3.90₉

Filtre Chelsea : Pas de réaction

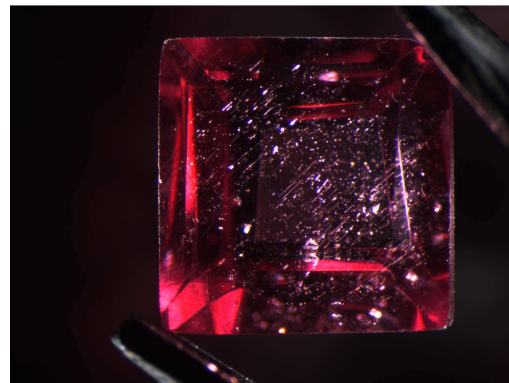
Spectroscope à main :



Microscopie : + Apatites automorphes et autres inclusions indéterminées



Zircon avec fente de tension
Diascopie, x100, 0.61x0.84 mm²



Aiguilles de rutile orientées selon [111]
Fond noir, x16, 6.78x5.09 mm²

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : DF-31

Espèce : Pyrope-Almandin

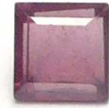
Provenance géographique : Inconnue

Référence : FLIES D. (2008)

Poids : 0.107 ct

Taille : Princesse (culasse coupée) Dimensions (mm) : 2.56 x 2.61 x 1.11

Couleur : Pourpre rosé $R_{3/2}$, $2365C$

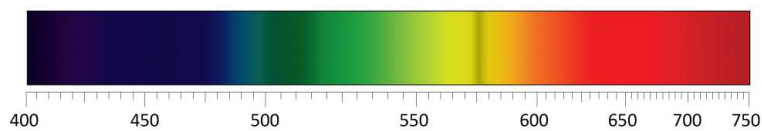


Indice de réfraction : Haut indice (>1.81_o)

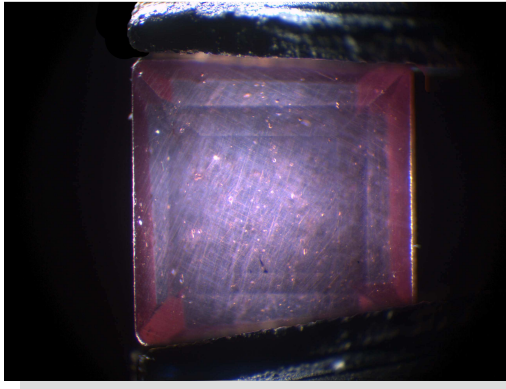
Masse spécifique : 3.96₃

Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :



Microscopie :



Cristaux incolores

et aiguilles de rutile orientées selon [111]

Fond noir, x50, 2.20x1.65 mm²

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : DF-24

Espèce : Almandin

Provenance géographique : Idaho, Etats-Unis

Référence : FLIES D. (2008)

Poids : 0.29₄ ct

Taille : Rond brillant (culasse coupée) Dimensions (mm) : 4.03-4.15 x 1.64

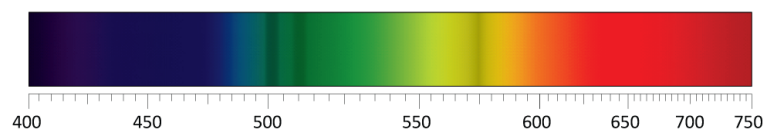
Couleur : Pourpre rP 5/3, 2385C

Indice de réfraction : Haut indice (>1.81₀)

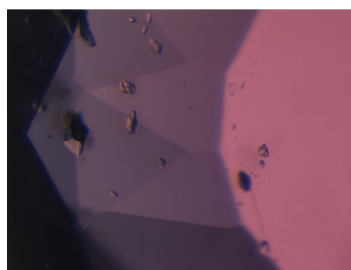
Masse spécifique : 4.37₃

Filtre Chelsea : Pas de réaction

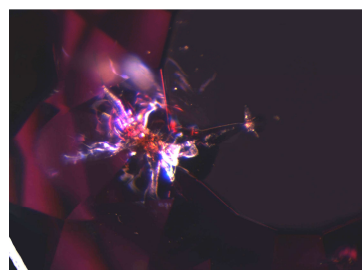
Spectroscopie à main :



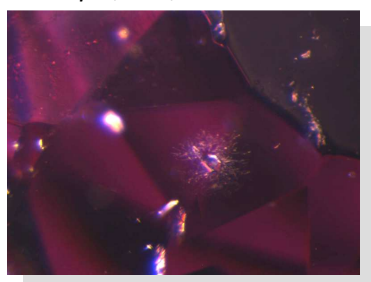
Microscopie :



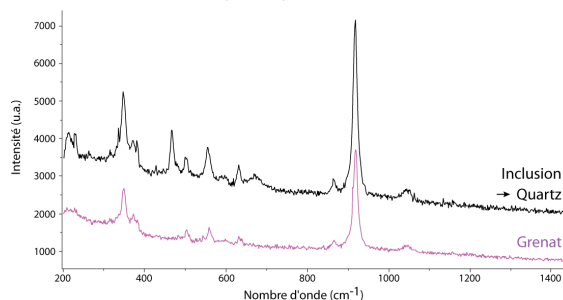
Quartz
Diascopie, x63, 1.75x1.31 mm²



Eclat de polissage sur inclusion indéterminée
Fond noir, x63, 1.75x1.31 mm²



Quartz « chevelu »
Fond noir, x50, 1.10x0.83 mm²



Résultats micro-Raman sur l'inclusion de quartz
figurée à gauche

Observations polariscopie : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : FN-4791

Espèce : Almandin

Provenance géographique : Fort Wrangell, Alaska, USA

Gitologie : Schistes métamorphiques (Aines & Rossman, 1983)

Poids : 105.14₆ ct

Taille : Brut automorphe

Couleur : Rouge sombre n.d., 192C

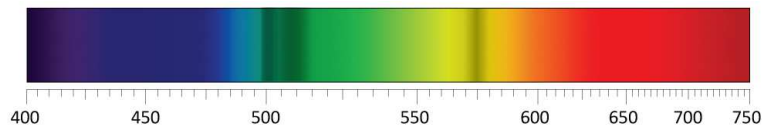


Indice de réfraction : Haut indice (>1.81₀)

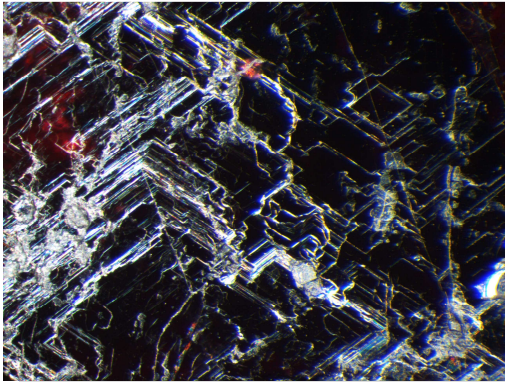
Masse spécifique : 4.06₈

Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :

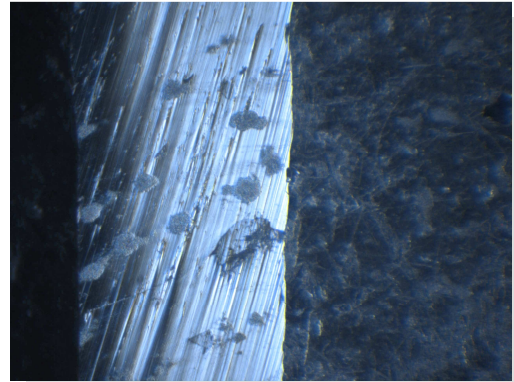


Microscopie :



Détail des figures de croissance d'une face {110}

Episcopie, x20, 5.55x4.16 mm²



Face polie et face brute

Episcopie, x31, 2.75x2.05 mm²

Observations polariscope : -

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : FN-8278

Espèce : Pyrope-Spessartite

Provenance géographique : Ampanihy, Bekily, Madagascar

Gîtologie : Ceinture métamorphique (catazone) de Bekily (Schmetzer *et al.*, 2001)

Poids : 1.19₄ ct

Taille : Ovale facetté Dimensions (mm) : 6.81 x 5.49 x 4.19

Couleur : Vert jaune _{YG/GY 2/1, 577C} (lumière du jour)

Rose à sous teinte jaune _{RO/OR 3/4, 177C} (lumière à incandescence)

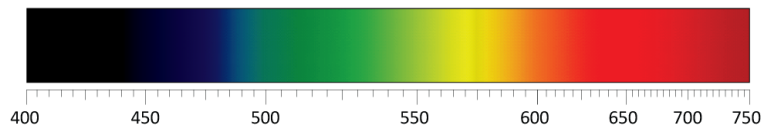


Indice de réfraction : 1.75_s

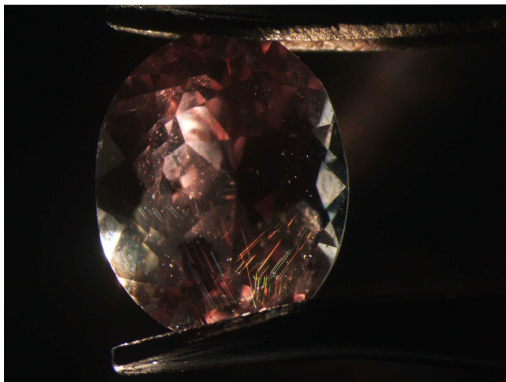
Masse spécifique : 3.66₃

Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :

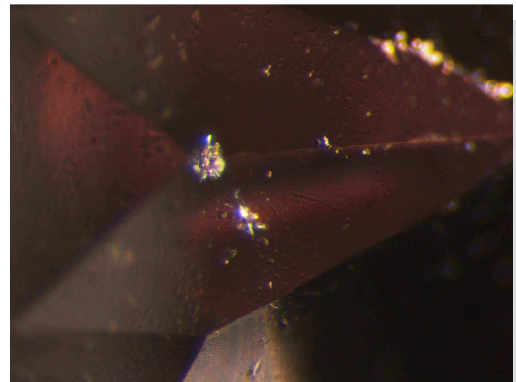


Microscopie :



Aiguilles de rutile orientées selon [111]

Fond noir, x10, 11.0x8.25 mm²



Zircons et fentes de tension

Fond noir, x63, 1.75x1.31 mm²

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte aux UV longs

Rouge modéré de distribution homogène aux UV courts

Numéro échantillon : FN-3274

Espèce : Pyrope-Spessartite

Provenance géographique : Sri Lanka

Poids : 1.114 ct

Taille : Coussin carré Dimensions (mm) : 5.63-5.83 x 3.91

Couleur : Vert sombre _{bG 7/3, 328C} (lumière du jour)

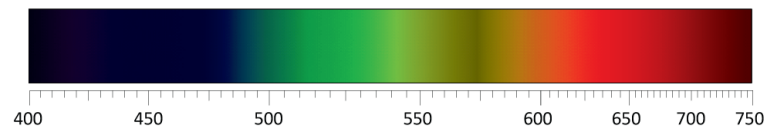
Rose _{PR/RP 4/3, 243C} (lumière à incandescence)

Indice de réfraction : 1.77₅

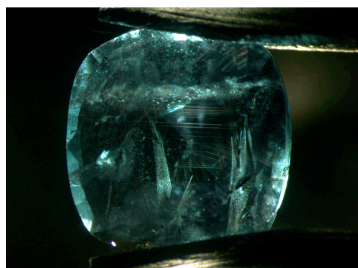
Masse spécifique : 3.88₂

Filtre Chelsea : Rouge

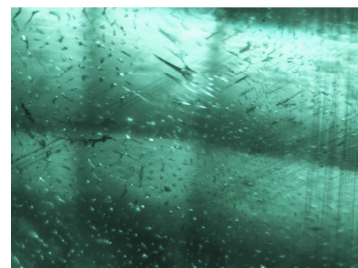
Spectroscope à main :



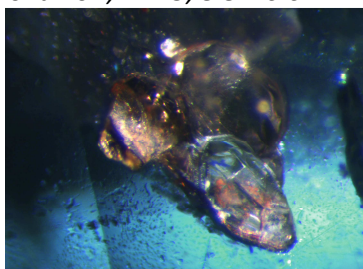
Microscopie :



*Aiguilles de rutile orientées selon [111]
et givre de guérison
Fond noir, x12.5, 8.82x6.62 mm²*



*Fractures cicatrisées reprenant les aiguilles de rutile
Fond noir, x80, 1.37x10.3 mm²*



*Inclusion prise dans un givre de guérison
Fond noir, x80, 1.37x10.3 mm²*

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : FN-5966

Espèce : Spessartite-Almandin

Provenance géographique : Afrique

Poids : 2.02₂ ct

Taille : Rond taille à degré

Dimensions (mm) : 7.64-7.79 x 4.36

Couleur : Rouge sombre à sous teinte orangée RO/OR 6/4, 200C

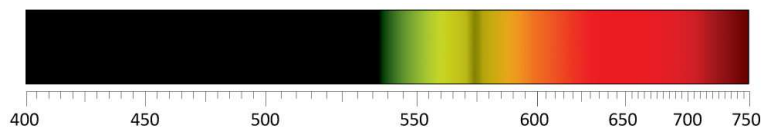


Indice de réfraction : Haut indice (>1.81₀)

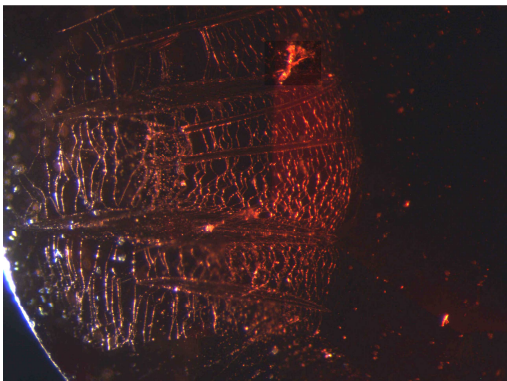
Masse spécifique : 4.42₅

Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :

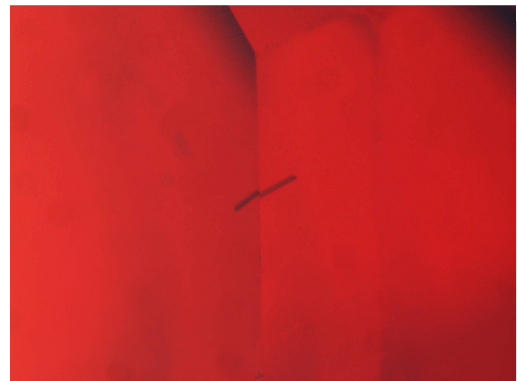


Microscopie :



Réseau de fractures en « toile d'araignée »

Fond noir, x32, 3.36x2.52 mm²



Tubule

Diascopie, x50, 2.20x1.65 mm²

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction ondulante peu intense)

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : DF-42

Espèce : Spessartite

Provenance géographique : Inconnue

Référence : FLIES D. (2008)

Poids : 0.50₃ ct

Taille : Ovale facetté (culasse coupée) Dimensions (mm) : 5.13 x 4.18 x 2.27

Couleur : Brun o 8/2, 1815C (lumière du jour)

Rouge orangé RO/OR 6/4, 1807C (lumière à incandescence)

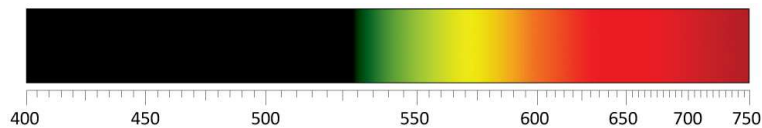


Indice de réfraction : Haut indice (>1.81₀)

Masse spécifique : 4.21₈

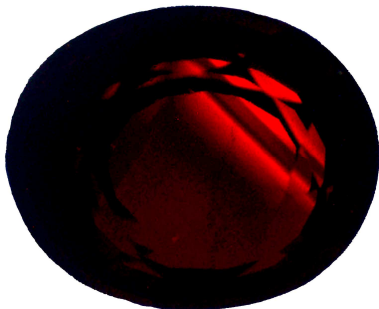
Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :



Microscopie : Pure

Observations polariscope : Double réfraction anormale (extinction intense en zone)



Hétérogénéité de distribution de la couleur

laissant apparaître un plan.

Diascopie, x12.5, 8.82x6.62 mm²

Luminescence UV : Inerte

Numéro échantillon : FN-6504

Espèce : Spessartite

Provenance géographique : Tranoroa, Madagascar

Gîtologie : Ceinture métamorphique (catazone) du groupe d'Ampanihy (Besairie, 1948)

Poids : 8.532 ct

Taille : Ovale facetté Dimensions (mm) : 14.50 x 10.28 x 6.60

Couleur : Brun rouge $n_D 4/5$, 172c (lumière du jour)

Orange rouge $n_D 6/5$, 1788c (lumière à incandescence)

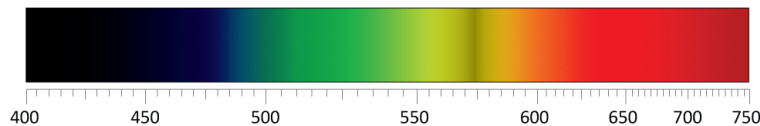


Indice de réfraction : 1.786-1.789 (indice variable selon les facettes en raison des contraintes internes)

Masse spécifique : 4.116

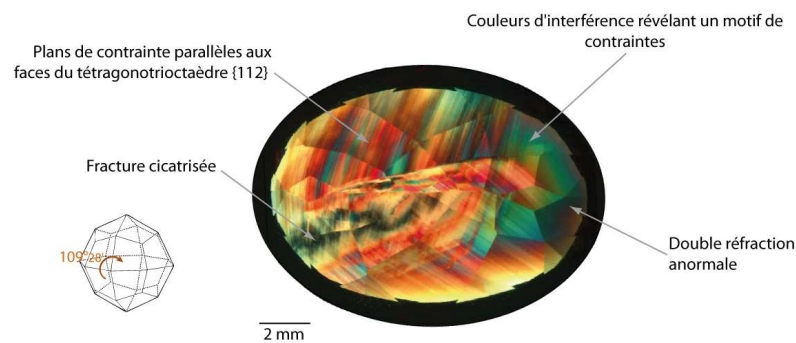
Filtre Chelsea : Pas de réaction

Spectroscope à main :

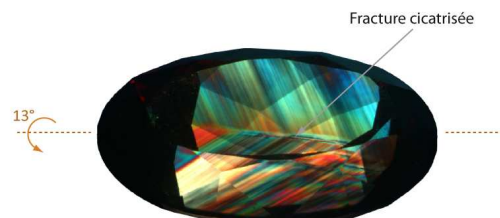


Microscopie : Pure

Observations polariscope :



Observation des structures et phénomènes optiques entre polariseurs croisés



Lorsque la table est inclinée de 13°, la fracture se matérialise par une droite bissectrice des faces {112} du tétragonotrioctaèdre

Luminescence UV : Inerte