Promotion 2013-2014

DIPLÔME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

Présenté devant l'Université de Nantes U.F.R. des Sciences et des Techniques

> par Melle. Astrid POTHION

Etude sur le grenat variété rhodolite, série pyrope-almandin, originaire du Sri Lanka et de l'Afrique de l'Est.

Soutenu publiquement le XX/XX/2018 au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH M. B. RONDEAU M. F. NOTARI M. C. EWELS M. S. KARAMPELAS M. B. LASNIER Professeur Maître de Conférences Directeur, Gemtechlab Chargé de Recherches Chercheur, Gübelin Gemlab Professeur émérite Président Vice-Président Examinateur Examinateur Examinateur Invité

Remerciements,

- A Emmanuel Fritsch et Benjamin Rondeau pour leurs enseignements, soutiens et guidances, ainsi que toute l'équipe de professionnelles de l'Université de Nantes m'ayant épaulée et supervisée,
- à Vincent Pardieu pour m'avoir fait découvrir le Sri Lanka et ouvert les portes de son univers gemmologique,
- aux familles Sammoon et Konnara pour leur accueil et partage,
- à Trystan Lecieux pour avoir été un compagnon de voyage fiable et constant, ses explications géologiques et son soutien,
- à ma famille et amis pour leur soutien, enthousiasme, écoute et compréhension,
- aux membres de la commission d'examen pour avoir pris le temps de lire mon sujet et m'écouter en parler.

Motivation

En 2008, je procède à une reconversion professionnelle dans la gemmologie. Durant mon cursus à l'Institut National de Gemmologie (ING), je rencontre le professeur Emmanuel Fritsch venu faire la promotion du Diplôme d'Université de Gemmologie de l'université de Nantes. Mon intérêt est grand : je souhaite appuyer ma reconversion professionnelle par des connaissances théoriques et pratiques poussées, diplômantes ou non. Octobre 2012, je parviens à réunir tous les éléments nécessaires pour suivre la formation de la rentrée 2013-14.

Fin 2012 début 2013, dans le cadre d'une expédition gemmologique au Sri Lanka menée par Vincent Pardieu, à l'époque Senior field gemmologist au GIA Bangkok, je vois une opportunité pour trouver un sujet et ramener moimême des échantillons à étudier. Notre expédition a démarré par la seconde zone minière du pays : Elahera. Nous avons séjourné chez la famille Konnara : propriétaire terrien, mineur et marchand.



Mon attention s'est portée sur les grenats pourpre de la production de notre hôte, appelés localement rhodolite, Je trouve leur couleur attractive, leur grande pureté, caractéristique du pays et leur prix abordable. Vincent partage un précieux conseil pour ma sélection : choisir des morceaux de bruts préformés (faces parallèles) afin de faciliter la lithopréparation de mes échantillons (Photos 1 et 2).

Photos 1 et 2 : Sélection de l'échantillonnage, Elahera, Sri Lanka.

Benjamin Rondeau me suggère de faire une étude comparative plutôt qu'une monographie sur la variété rhodolite de la série pyrope-almandin, d'Elahera, Sri Lanka. Il peut me prêter des grenats d'Afrique de l'Est pour mon étude. Je suis enthousiaste : je pense détermination d'origine, Gondwana, etc.

Trois pays et trois emplois successifs m'occupent l'esprit pendant un peu plus de trois ans. Quelques rencontres professionnelles avec qui je partage mon sujet, émettent quelques critiques : intérêt moindre du grenat, non-sens de qualifier un gisement secondaire [?].

Je prends du recul, remet les choses en perspectives et me remotive : ce qui est important est que j'apprenne et valide une approche et démarche scientifique en gemmologie : choix d'un sujet, des échantillons, recherches bibliographiques, connaissances et manipulations de machines de laboratoire, lecture et interprétations des résultats, rédaction d'un rapport. Le soutien et la bienveillance de mes professeurs m'aident aussi à retrouver l'impulsion. Je vous présente mon travail de DUG : Etude sur le grenat variété rhodolite, série pyrope-almandin, originaire du Sri Lanka et de l'Afrique de l'Est.

Introduction

Ce rapport présente les grenats de la série pyrope-almandin, variété rhodolite dont seule la couleur semble le définir.

Une comparaison est faite entre les 12 échantillons de cette étude : 9 sri lankais, 1 tanzanien et 2 kenyans, à travers :

- une approche chimique de la série pyrope-almandin,
- une définition des différents contextes géologiques,
- une étude gemmologique avec les outils dits classiques,
- puis avec les outils dits de laboratoire.

En 1993, Koivula J.I. écrit qu'ils sont de plus en fréquents sur le marché depuis 1989 (Koivula et al., 1993). Récemment, des grenats rhodolite issus de nouveaux gisements au Mozambique (photo 3) et Tanzanie (photo 4) sont apparus sur le marché. La couleur des tanzaniens est selon son vendeur « à s'y méprendre avec une améthyste ».



Photo 3 : pyrope-almandin Mozambique (Supharat et al. 2016)



<u>Photo 4</u> : Grenats Tanzanie (crédit pierres et photo : Vter Young, juin 2017)

Les grenats rhodolite d'Elahera ont une couleur attractive, ils sont généralement purs et trouvés dans des dimensions importantes. Les pays d'Afrique de l'Est sont actuellement les pays à plus fort potentiels productifs de gemmes tant en diversités, que qualités.

Table des matières

Motiva	ation	
Introd	uction	
Chapit	re I Les grenats	7
A)	Présentation générale du minéral	7
1.	Morphologie cristalline	9
2.	Structure atomique	9
3.	Composition chimique	
4.	Origine de la couleur	
B)	Le pyrope	
C)	L'almandin	
D)	La variété rhodolite de la série pyrope-almandin	
Chapit	re II Gitologie des grenats	
A)	Les Roches métamorphiques	
B)	Roches plutoniques et volcaniques : roches magmatiques	22
C)	Domaine de stabilité	22
D)	Localités des gisements	
C) A	frique de l'Est - Sri Lanka : la Ceinture du Mozambique	
Chapit	re III Matériaux et méthodes	
A)	Matériaux	
1.	Tableau des échantillons	
B)	Méthodes	
1.	Gemmologie classique	
2.	Lithopréparation	
3.	Micro-Analyse chimique quantitative au Microscope Electronique à Balayage (MEB)	
4.	Spectroscopies	
Chapit	re IV Résultats	
A) G	itologie des échantillons	
1)) Identité gisement Sri Lanka	
2)) Identité gisement Tanzanie	
3)) Identité gisements Kenya	
B)	Gemmologie par méthodes classiques	
1.	Données	
2)) Observations visuelles : couleurs et inclusions	
C)	Gemmologie par méthodes d'analyses de laboratoire	

1.	Analyse chimique	41
2.	Raman	43
3.	Spectres UV Vis	44
4.	Infrarouge	45
Chapitre	V Résumé/Conclusion	46
BIBLIOG	RAPHIE	47

Chapitre I Les grenats A) Présentation générale du minéral



Le grenat est connu depuis l'antiquité : Théophraste l'appelait *antrax* (« *charbon* »), Pline l'ancien *carbunculus* (« *escarboucle* »). Le terme grenat serait un dérivé de l'adjectif latin « granatus » signifiant « abondant en grains » appliqués à la grenade (photo 51) dont les graines sont rouges et rappellent la couleur et l'aspect des cristaux de grenat. C'est à partir du XIV^{ème} siècle que le mot grenat désigne la gemme (Deville, 1995).

Photo 51: Verdura L. Broche Grenade, 1960 (Corbet, Collins, 2002).



Figure 1 : Motif nésosilicate.

Les minéralogistes classent les grenats comme des nésosilicates de structure cristalline cubique et de groupe spatial Ia3d. Leurs formules chimiques générales s'écrivent : $[X_3] [Y_2] (Z_3) O_{12}$, avec (Z) = ou \neq Si.

<u>Nésosilicate</u> (figure 1) : Minéral formé à partir d'un motif élémentaire tétraédrique (SiO₄) indépendant, comportant un atome de silicium au centre et des atomes d'oxygène aux quatre sommets (figure 1). Cet assemblage possède quatre valences libres qui peuvent être utilisées soit pour assurer la polymérisation avec d'autres tétraèdres (SiO₄) ou être saturées par des cations variés afin de constituer un édifice cristallin tridimensionnel, électriquement neutre. La caractéristique des nésosilicates : Si est rarement remplacé par Al et les grands cations monovalents (K, Na) sont généralement absents. (AFG, 1992).

Les principaux types (pôles purs – formules chimiques idéales), sont : <u>pyrope</u> : Mg₃Al₂Si₃O₁₂ (incolore, rouge), <u>almandin</u> : Fe₃Al₂Si₃O₁₂ (rouge-brun très foncé), <u>spessartite</u> : Mn₃Al₂Si₃O₁₂ (jaune-orange), <u>grossulaire</u> : Ca₃Al₂Si₃O₁₂ (incolore), <u>andradite</u> : Ca₃Fe₂Si₃O₁₂ (jaune-vert).

Winchell, en 1933, les a répartis en deux groupes, entre lesquels il existe peu de termes intermédiaires, alors qu'à l'intérieur de ceux-ci, les solutions solides (termes intermédiaires) sont communes (figure 2) :

- <u>Les pyralspites, grenats alumineux</u>, Y = Al, X # Ca, et tous les termes intermédiaires : le pyrope, l'almandin, la spessartite. Ils répondent à des formules types x% d'almandin + y% de pyrope + z% de spessartite dans lesquelles x+y+z = 100%. La valeur de ces x, y, z dépendent de la composition chimique des roches, des conditions de températures et de pressions ayant présidées à la cristallisation.

- Les Ougrandites, grenats calciques, {X} = Ca : le grossulaire, l'andradite et les composés intermédiaires.



Figure 2 : Schéma des grenats d'après Mackowsky (Webster, 2002)

Les atomes « métalliques » de chaque groupe ont une dimension relativement similaire et peuvent donc s'interchanger en quantités variables produisant ainsi des séries. La structure cristalline des grenats nécessite 8 molécules, pas moins de 160 atomes sont nécessaires pour la décrire. Les substitutions possibles entre les différents types d'atomes sont multiples, générant une grande variabilité des compositions chimiques, expliquant ainsi la diversité des noms d'espèces et de variétés rencontrées dans cette famille.

Chaque groupe est miscible entre eux. Ils constituent des séries isomorphiques. Par contre il n'existe aucune série isomorphique complète entre les deux groupes (figure 2), la maille des minéraux respectifs est trop différente (tableau 1) (Webster, 2002).

Nom	Formule	Rayon ionique du	Rayon ionique du	Dimension de la
		métal divalent	métal trivalent	maille cristalline
Pyrope	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	Mg ²⁺ : 0.66	Al ³⁺ : 0.51	11.46
Almandin	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	Fe ²⁺ : 0.74	Al ³⁺ : 0.51	11.53
Spessartite	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	Mn ²⁺ : 0.80	Al ³⁺ : 0.51	11.62
Grossulaire	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	Ca ²⁺ : 0.99	Al ³⁺ : 0.51	11.85
Andradite	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	Ca ²⁺ : 0.99	Fe ³⁺ : 0.63	12.05

Tableau 1 : Encombrement ionique relatif à la structure des grenats (Haenni, 1999)

Si l'on cherche à établir des points communs entre les différents types de grenats, on remarque en plus d'une structure cristalline uniforme une « parenté » chimique des ions constitutifs. Toutes les formules contiennent :

- 3 ions divalents (Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)
 - 2 ions trivalents (Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, V³⁺)
- 3 groupes constitutifs SiO₄ (ou Si₃O₁₂) (Haenni, 1999).

Cette étude se concentrera dès à présent sur la variété rhodolite de la série pyrope-almandin.

1. Morphologie cristalline



Selon leurs cations et leurs rayons, ainsi que la dimension de la brique élémentaire, les grenats cristallisent en des formes qui leurs sont tellement communes, qu'elles sont généralement désignées en anglais comme des «garnetohedrons». Les grenats pyrope, almandin, spessartite (respectivement MgAl, FeAl, et MnAl) cristallisent en trapézoèdres; les grossulaires (CaAl) en dodécaèdres rhomboïdals et les andradites (CaFe) en une combinaison des deux groupes précédents. Ils établissent ainsi une série de solutions solides (Figure 3) (Gübelin et Koivula, 2005).



2. Structure atomique

 $[X_3] [Y_2] (Z_3) O_{12}$, avec (Z) = Si.



atomes d'oxygène (coordination 6), généralement occupé par Al, mais aussi Cr³⁺, V³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺ (Flies, 2008).

(Z) à un tétraèdre plus ou moins déformé dans lequel l'ion Z, Si⁴⁺ ou Ti⁴⁺, est entouré de quatre atomes d'oxygène (coordination 4) (figure 4) (Deville, 1995).



La formule chimique générale des grenats silicatés, due à Geller (1967), peut s'écrire sous forme structurale:



Les différents polyèdres s'assemblent soit par leurs sommets, soit par leurs arêtes. Les tétraèdres sont liés par 4 coins aux octaèdres, 4 coins et 2 bords aux dodécaèdres. Les octaèdres sont liés par 6 coins aux tétraèdres et 6 bords aux dodécaèdres. Le dodécaèdre partage 4 coins et 2 bords avec les tétraèdres, 4 coins et 4 bords avec le cube distordu (Geiger, 2004) (figure 5). Les atomes d'oxygène sont communs à plusieurs d'entre eux assurant l'équilibre des charges électriques.

La structure atomique du grenat, présentant les 3 types de coordinations observées dans les gemmes (cube distordu, octaèdre et tétraèdre), est directement impliquée dans la coloration de la gemme.

Figure 5 : Portion de la structure du grenat (Novak et Gibbs, 1971).

3. Composition chimique

Entre le pyrope et l'almandin une série mixte de cristaux existe, les deux groupes FeO et MgO peuvent être présents en n'importe quelles proportions. Cette série mixte a toujours ses constituants divalents interchangeables. Le pyrope contient de 0 à 83 % de molécules pures, l'almandin 2 à 78 %. Aucun ne contient plus que 4 % d'andradite (Stockton et Manson, 1985). Ni les pyropes, ni les almandins purs n'ont été trouvés en qualité gemme. Des pyropes incolores excédant 97% de pyrope ont été trouvé mais pas de qualité gemme (Chopin, 1984) (Figure 6).



<u>Figure 6</u> : Portion du diagramme ternaire montrant les pourcentages moléculaires pour les grenats pyrope, pyrope-almandin et almandin de la collection étudiée : aucun représentant des pôles purs. (Stockton & Manson, 1985)

4. Origine de la couleur

La couleur que nous voyons d'un objet, d'une gemme, est une interaction entre l'œil humain, l'objet et son environnement (lumière). Nous voyons la partie de la lumière qui n'a pas été absorbée (lumière transmise). Pour les pierres transparentes l'absorption a lieu lorsque la lumière traverse la gemme. Les grenats des pôles purs sont des gemmes idiochromatiques, ainsi le pyrope est incolore et l'almandin est rouge-brun, ils sont rares et/ou inconnus en qualité gemme.

Coloration par des ions métalliques

Très peu d'éléments possèdent la capacité d'absorber dans le domaine du visible, les plus communs sont : Titane (Ti), Vanadium (V), Chrome (Cr), Manganèse (Mn), Fer (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni), Cuivre (Cu]. Différentes options sont à considérer : Cr³⁺ (site octaèdral) pour les pyropes chromifères, Fe²⁺ (site cube distordu) pour les pyropes, les pyrope-almandin (rhodolite) et l'almandin. Pour les grenats pyrope magnésiens, l'ion Cr³⁺ est présent en faible concentration et la distance Cr-O est 1.96. Une augmentation de la concentration de Cr³⁺ amène à une augmentation de la distance Cr-O et à une modification de la couleur de rouge à violet (Fritsch & Rossman, 1987).

• Coloration par transfert de charges

C'est un mécanisme permettant le transfert de charge négatif (électron) d'un atome à un autre (Fritsch & Rossman, 1988). Les transferts de charges entre deux ions métalliques de différents éléments chimiques, tels celui de $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ peuvent intervenir de façon secondaire dans la coloration des grenats pyrope-almandin (Flies, 2008).

De manière générale, la coordination atomique de l'élément colorant : Fe²⁺, sa distance d'avec les atomes d'oxygène et sa quantité sont responsables de la couleur des grenats pyrope-almandin. Dans les cas où l'origine de la couleur implique des transferts de charges, ou plus généralement, plusieurs atomes, il est délicat de pouvoir attribuer rigoureusement les causes de la couleur (Fritsch et Rossman, 1988).

B) Le pyrope

• Composition chimique

Sa formule chimique Mg₃Al₂(SiO₄)₃ ne contient jamais plus de 80% de molécules pures : SiO_{2 :} 40%, Al₂O_{3 :} 21 à 24 %, FeO : 6 à 20 %, MgO : 12 à 20 %, CaO : 5 à 8 % (pas de MnO). Le fer ferreux (Fe²⁺) remplace souvent le magnésium. Ceux contenant de 3 à 8 % de Cr₂O₃ sont communs. Son altération donne de la chlorite et de la kyphélite (Deville, 1995).

• Propriétés optiques

<u>Caractère optique</u> : isotrope, <u>Polariscope</u> : ne rétablit pas ou anomalies (fréquentes, elles seraient liées aux contraintes de croissance (Hofmeister, 1996), <u>Indice de réfraction</u> : 1.714 à 1.742 (Stockton et Manson, 1985) / 1.73 à 1.76 (Deville, 1995) / 1.72 à 1.756 (Sinkankas, 2008 citant GIA, 1998) / 1.72 à 1.76 (Gem-A, 2002) / 1.73 à 1.75 (Webster, 2002) / 1,74 à 1,76 (AFG, 20013), <u>Biréfringence</u> : nulle, <u>Dispersion</u> : 0,022, <u>Pléochroïsme</u> : nul, <u>Filtre Chelsea</u> : pas de modification, <u>UVL/UVC</u> : inerte (AFG, 2013). <u>Spectre optique (Cr)</u> : doublet à 687 et 685 nm, d'autres lignes (rares) peuvent être vues à : 671 et 650 nm, une large bande (environ 100 nm) à 570 nm et une 505 nm et une absorption du violet vers 440 nm. <u>Spectre optique (Mg)</u> : identique à celui de l'almandin avec 3 aborptions principales vers 575, 527, 505 nm (Webster, 2002).

Propriétés physiques

<u>Densité</u> : +/- 3.78 (Stockton et Manson, 1981), 3.60 à 3.8 (Deville, 1995), 3.7 à 3.8 (Gem-A), 3.65 à 3.80 (Webster, 2002), 3.60 à 3.90 (AFG, 2013), <u>Dureté</u> : 7,5 (Deville, 1995), <u>Cassure</u> : conchoïdale, Clivage : aucun, Résistances chimique, mécanique, thermique : bonnes (AFG, 2013).

• Couleurs

Incolore (si chimiquement pur), rouge, rouge-orange à brun, rouge sombre, pourpre (AFG, 2013). L'incolore persiste plus ou moins s'il ne contient que 10 à 40 % d'almandin (Deville, 1995).

• Phénomène optique

pyrope-spessartite : souvent changement de couleur (AFG, 2013).

• Origines

Afrique du sud, Australie, Brésil, Chine, Inde, Madagascar, Myanmar, Russie, Sri Lanka, Suisse, Tanzanie, Tchéquie (Bohême), USA, Zimbabwe (AFG, 2013).

Spectres UV-Vis

Pour le pyrope pur (incolore) aucune figure d'absorption n'est visible dans le spectre visible. La plupart des grenats à forte teneur en pyrope (figure 14) varient considérablement dans leurs couleurs et figures spectrales. Certains montrent des figures communes à celles de l'almandin (figure 15), de la spessartite ou bien des deux (Stockton et Manson, 1985).



Figure 14 : Spectre UV-Vis d'un pyrope rouge, pyrope chromifère (Cr³⁺) (*GRR 1055* - Rossman, 2017).

Lorsque sa couleur est liée à un autre élément chromogène son spectre devient alors semblable à celui de l'almandin (figure 15).





• Spectre Raman

Tous les spectres Raman des pyralspites sont dominés par un pic intense entre 900 et 930 cm⁻¹ (AFG, 1992), comme l'illustre la bande à 927 cm⁻¹ (autres bandes du spectre : 1041, 869, 840, 824, 806, 667, 651, 639, 563, 363 et 209 cm⁻¹) de la figure 17 et celle à 920 cm⁻¹ de la figure 16.



Figure 17 : Spectre Raman d'un pyrope (AFG, 1992)



Figure 16: Spectre Raman d'un pyrope (R 050446 - Ruff, 2017)

• Spectre Infra-Rouge

16 modes de vibrations pourraient être observés dans un spectre de pyrope. Mg a l'amplitude vibrationnel la plus grande (Geiger, 2004). La plupart des caractéristiques spectrales des grenats pyrope-almandin se situent à partir de 100 cm⁻¹ jusqu'à 1100 cm⁻¹: faible pic vers 750 cm⁻¹ (commun ou groupe des grenats), un pic supplémentaire vers 500 et 510 cm⁻¹ pour tous les types intermédiaires contenant du pyrope (entre 18 et 68 mol%). Des pics supplémentaires à 815, 292 et 178 cm⁻¹ peuvent être observés dans les spécimens contenant un fort % de Ca. (Hofmeister et al., 1996). La figure 18 illustre un exemple de spectre infrarouge pour le grenat pyrope.



Figure 18 : Spectre Infrarouge d'un pyrope (R 050446 - Ruff, 2017)

• Inclusions

Les grenats pyropes, comparativement aux autres membres de la famille, sont quasiment exempts d'imperfections internes. Les inclusions sont pour la plupart des petits cristaux arrondis ayant peu de relief. Photos 5 à 9 : catalogue des inclusions du pyrope (Gübelin, Koivula 2005).



C) L'almandin

• Composition chimique

Le grenat almandin qualité gemme ne contient jamais plus de 78 % de molécules pures, autrement il serait trop foncé (Stockton et Manson, 1985). Il accuse une teneur élevée en fer, avec présence de magnésium, de manganèse, parfois de titane : SiO_{2 :} 36 à 38 %, Al₂O₃ : 20 à 22 %, FeO : 30 à 36 %, MgO : 1 à 5 %, Mn : 1 à 7 % (pas de CaO). Il s'altère en chlorite, épidote, hématite et limonite (Deville, 1995).

• Propriétés optiques

<u>Caractère optique</u> : isotrope, <u>Polariscope</u> : ne rétablit pas ou anomalies (fréquentes, elles seraient liées aux contraintes de croissance (Hofmeister, 1996), <u>Indice de réfraction</u> : 1.785 à 1.830 (Stockton et Manson, 1985) / 1.775 à 1.830 (Deville, 1995) / 1.79 à > (Sinkankas, 2008 citant GIA, 1998) / 1.76 à 1.81 (Gem-A, 2002) / > 1.78 (Webster, 2002) / 1,750 à 1,830 (généralement 1.785 à 1.83) (AFG, 20013), <u>Biréfringence</u> : nulle, <u>Dispersion</u> : 0,027, <u>Pléochroïsme</u> : nul, <u>Filtre Chelsea</u> : pas de modification, <u>Spectre optique</u> : 3 bandes d'absorptions principales vers 576, 527 et 505 nm, d'autres bandes peuvent être vues à 617, 476, 462, 438, 404 et 393 nm (Webster, 2002).

• Propriétés physiques

<u>Densité</u> : +/- 4.08 (Manson, Stockton, 1981), 3.94 à 4.32 (Deville, 1995), > à 3.95 (Webster, 2002), 3.80 à 4.2 (Gem-A, 2002), 3.95 à 4.30 (généralement 4.10 à 4.20) (AFG, 2013), <u>Dureté</u> : 7 à 7,5, <u>Cassure</u> : subconchoidale, <u>Clivage</u> : aucun, <u>Résistances chimique, mécanique, thermique</u> : bonnes (AFG, 2013).

Couleurs

Pourpre à brun rouge (AFG, 2013).

• Phénomène optique

Parfois astérisme 4 ou 6 branches (AFG, 2013).

• Origines

Afghanistan, Brésil, Inde, Madagascar, Mozambique, Sri Lanka, Suède, Thaïlande, USA, Vietnam, Zambie (AFG, 2013).

• Spectre UV-Vis

L'almandin, à forte teneur, montre des fortes bandes, dites « le drapeau » en français, à environ 504, 520 et 573 nm, et de plus faibles à 420, 460, 610 et 680-690 nm (figure 19) (Stockton & Manson, 1985).



Figure 19 : Spectre UV-Vis d'un almandin, origine probable Inde (Rossman, 2017)

• Spectre Raman

Tous les spectres Raman des pyralspites sont dominés par un pic intense entre 900 et 930 cm⁻¹(AFG, 1992), comme l'illustre la bande de la figure 21 à 917 cm⁻¹ (autres bandes du spectre : 1040, 865, 635, 558, 501, 372, 344, 217, 168 cm⁻¹) et celle à 919 cm⁻¹ de la figure 20.



Figure 21 : Spectre Raman d'un almandin (AFG, 1992)



Figure 20: Spectre Raman d'un almandin (*R 040076* - Ruff, 2017).

• Spectre Infra-Rouge :

17 modes de vibrations peuvent être observés dans un spectre d'almandin. Fe²⁺ a l'amplitude vibrationnel la plus grande (Geiger, 2004). La figure 22, illustre un exemple de spectre infrarouge pour le grenat almandin.



Figure 22 : Spectre infrarouge d'un almandin (*R 040076* - Ruff, 2017).

Inclusions

Catalogue des inclusions des grenats almandins (photos 10 à 21) (Gübelin, Koivula 1997 et 2005).



Photo 10: Cristaux d'apatite. De dimensions variables, ils accompagnent habituellement les aiguilles de rutiles en réseau 3D. Photo x65.



Photo 11 : Cristaux de zircons avec cerne d'éclatement. Caractéristiques des grenats almandins du Sri Lanka et de la Vallée d'Umba en Tanzanie. Photo x32.



Photo 12 : Inclusion de zircon et ses halos de tensions, il semble être plus commun dans les grenats almandins du Sri Lanka en faisant une caractéristiques premières de cette variété. Grossissement x100.



Photo 15 : Inclusion de monazite hôte d'une apatite et de petits cristaux noirs d'ilménite. Grenat du Sri Lanka. Grossissement x40.



Photo 13 : La présence de graphite indique un haut grade de métamorphisme des roches encaissantes. Il s'agit donc d'une inclusion fréquente du grenat. Grossissement x 66.



Photo 16: Cristaux de rutile trapus. Grossissement x100.



Photo 14 : Cristal de Quartz accompagné

d'aiguilles de rutile. Grenat du Sri Lanka.

Grossissement x60.

cristaux de quartz. Grenat almandin du Sri Lanka. Grossissement x66.



Photo 18 : La paragenèse de l'Ilménite, de la phlogopite et de la pyrite montre le haut degré de métamorphisme du grenat hôte. Photo x6.



Photo 19 : Aiguilles de rutile. Arrangées parallèlement aux 4 directions du rhombodécaèdre. Plus rarement, elles peuvent être orientées d'après les arêtes de l'octaèdre ou du cube et ne pas s'allonger d'après leur axe principal mais à angle droit d'une face pyramidale. Entre filtres polariseurs croisés, une extinction à 30° est imitée (perceptibles). Grossissement x65.



Photo 20 : Un cristal d'apatite, très souvent joue le rôle de point de nucléation (catalyseur) d'aiguilles de rutiles se croisant, ici dans un grenat almandin du Sri Lanka. Grossissement x64.



Photo 21 : Présence d'ilménite d'aspect déchirées et cassées. Astérisme à 6 branches généré par les d'abondantes aiguilles de rutile (trop fines pour être vues). Grenat almandin du sri lanka. Grossissement x8



Photo 17: Plagioclase pris entre deux

D) La variété rhodolite de la série pyrope-almandin

Le terme rhodolite a été donné par Hidden et Pratt (1898) après avoir examiné et décrit un grenat rose-rouge trouvé dans les graviers de Mason branch, Madison County, Caroline du Nord, U.S.A. (Sinkankas, 2008). Sa couleur ressemblait à celle des fleurs de rhododendron locales (Smithonian Institute, 2017) (photos 22 à 24).



Photos 22, 23, 24: Les différentes couleurs des fleurs de rhododendron (Wikipédia et Gerbeaud, 2017).

Par la suite, des pierres similaires ont été trouvées au Zimbabwe, en Inde (Orissa) (Fritsch, Rondeau 2013), à Madagascar, au Sri Lanka, au Kenya et en Tanzanie, en conséquence le nom d'un site particulier n'a pas été accepté pour qualifier ce grenat intermédiaire. Son nom vient du grec « rhodon » signifiant rose et «lithos » pierre. Plusieurs appellations ont été proposées : pyralmandite par Fermor, rhodomacon par Campbell, umbalite ou pyrandine par Anderson, aucunes n'ont suscité l'approbation mondiale (Webster, 2002). Il est d'usage en gemmologie et dans le commerce de parler de la variété rhodolite de la série pyrope-almandin. Les pétrologues et les minéralogistes lui préfèrent le nom de pyralspite (Deville, 1995). On peut aussi les trouver dans le commerce sous le nom de « grape garnet » (Gem-A, 2002).

• Composition chimique

Selon les analyses d'Hidden et Pratt (1898), la composition peut être exprimée par 2 molécules de pyrope pour une d'almandin, le plaçant ainsi en terme intermédiaire entre ces deux pôles purs de la série. L'analyse a aussi montré un peu de calcium, indiquant ainsi que la molécule grossulaire était presque absente. [...] par la suite les autorités ont utilisé la couleur de la rhodolite de Caroline du Nord comme critère pour appeler les grenats de compositions et couleurs similaires « rhodolite ». (Sinkankas, 2008). D'autres sources décrivent la composition chimique comme :

- contenant de 10 à 25% d'almandin. Sa couleur rose, pourpre, due au fer divalent (ferreux) conforte son nom, mais elle est aussi rouge, violet-rouge clair. (Deville, 1995).
- D'après Stockton et Manson (1985), pour définir une série intermédiaire le ratio des deux pôles purs est de 30%.

Le grenat rhodolite fait le lien entre le pyrope et l'almandin, sa teneur en fer et magnésium est équilibrée, mais peut oscillée de l'un à l'autre. SiO₂, AL₂O₃, FeO, MgO, MnO, CaO : dans la série continue pyrope-almandin (Deville, 1995).

• Propriétés optiques

<u>Caractère optique</u> : isotrope, <u>Polariscope :</u> ne rétablit pas, anomalies (fréquentes, elles seraient liées aux contraintes de croissance (Hofmeister, 1996), <u>Indice de réfraction</u> : 1,75 à 1,78 (Webster, 2002) / 1.75 à 1.76 5 (Gem-A, 2002) / 1.74 à 1.77 (Sinkankas, 2008 citant GIA, 1998) / 1.742-1.785 (Stockton et Manson, 1985), <u>Biréfringence</u> : nulle, <u>Dispersion</u> : 0,027, Pléochroïsme : nul, <u>Filtre Chelsea</u> : pas de modification, <u>UVL/UVC</u> : inerte, <u>Spectre optique</u> : idem almandin (AFG, 2013).

• Propriétés physiques

<u>Densité</u> : 3,80 à 3,95 (Webster, 2002, Gems-A, 2002), +/- 3.84 (Stockton et Manson, 1981), <u>Dureté</u> : 7 à 7,5, <u>Cassure</u> : subconchoidale, <u>Clivage</u> : aucun, <u>Résistances chimique, mécanique, thermique</u> : bonnes (AFG, 2013).

Couleurs

Rhodolite est l'appellation commerciale pour un grenat rose à pourpre (pourpre : mélange de violet et de rouge) du au fer divalent (ferreux) (AFG, 2013).

• Phénomène optique

Parfois astérisme (4 à 6 branches) (AFG, 2013, Webster, 2002).

Origines

Afghanistan, Brésil, Inde, Madagascar, Mozambique, Sri Lanka, Suède, Thaïlande, USA, Vietnam, Zambie (AFG, 2013).

• Spectre UV-Vis

Spectre identique à celui décrit pour l'almandin. (Stockton et Manson, 1985).



Figure 23 : Spectre UV-vis d'un pyrope, variété rhodolite, coloré rose par Fe²⁺ (GR 131 - Rossman, 2017)

• Spectre Raman

Tous les spectres Raman des pyralspites sont dominés par un pic intense entre 900 et 930 cm⁻¹(AFG, 1992), comme l'illustre la bande de la figure 25 à 920 cm⁻¹ (d'autres bandes à 1052, 863, 639, 558, 505, 486, 373, 354, 316 et 207 cm⁻¹) et celle à 924 cm⁻¹ de la figure 24.



Figure 25 : Spectre Raman d'un rhodolite (AFG, 1992)



Figure 24 : Spectre Raman d'un pyrope, variété rhodolite (R 060445 - Ruff 2017)

• Inclusions

Ses principales inclusions sont les cristaux d'apatite, de graphite, d'hématite, de monazite et zircon. Le pourcentage d'almandin est souvent conséquent et apportent avec lui des aiguilles de rutiles (TiO₂), des soies de rutiles peuvent être observées. Photos 26 à 33 : catalogue des inclusions de la variété rhodolite (Gübelin, Koivula 2005).



<u>Photo 26</u> : Cristaux d'apatite dans un grenat rhodolite du Sri Lanka. Photo x100.



<u>Photo 29</u> : Aiguilles de rutile dans un grenat rhodolite Indien, résultant d'exsolution. Grossissement x35.



<u>Photo 27</u> : Minuscule groupe de cristaux de quartz et de pyrite dans un grenat rhodolite du Sri Lanka, grossissement x25.



<u>Photo 30</u> : Fibre de rutile dans un grenat rhodolite du Mozambique.



<u>Photo 28</u> : Cristaux de titanite ou sphène dans un grenat indien. Grossissement x40.



<u>Photo 31</u>: Aiguilles de rutiles et fractures partiellement « guéries », inclusions fluides d'un grenat rhodolite de Tanzanie.



<u>Photo 32</u>: Accumulation de gouttelettes fluides en forme de croissant dans un grenat rhodolite du Sri Lanka. Caractéristique rare. Grossissement x20.



<u>Photo 33</u>: dislocations dissoutes, ayant été remplis par des minéraux aciculaires partiellement dissout, sont en partie remplies de limonite suivant les bords des faces {110} du rhombodécaèdre, dans un grenat rhodolite du Sri Lanka. Grossissement x32.

En 1985, C. M. Stockton et D. V. Manson ont proposé une nouvelle classification des grenats dont le principe est le suivant : dérivée des données chimiques, la classification ne nécessite que la détermination de l'indice de réfraction, la couleur et les caractéristiques spectrales. Hormis l'analyse chimique, il s'agit de gemmologie dite classique à la portée des personnes l'ayant étudiée. En 2004 J.M. Arlabosse définit la méthode de Stockton et Manson comme étant une « méthode limite » liée aux limites même des équipements de gemmologie classique, à la difficulté d'utilisation d'un spectroscope à prisme et aux coûts de ces instruments.

Chapitre II Gitologie des grenats

Les grenats sont relativement répandus dans les roches métamorphiques, fréquents dans les roches plutoniques et plus rares dans les roches volcaniques. On les retrouve principalement dans les roches métamorphiques de contact : cipolins, marbres à minéraux, quarzites et cornéennes ou dans le métamorphisme régional : micaschistes, gneiss, migmatites, amphibolites, pyroxénites. (Deville, 1995). L'almandin est présent dans les roches du métamorphisme régional de sédiments argileux (surtout les micaschistes et les gneiss alumineux) ou dans celle métamorphisées dans les conditions du faciès des granulites ou du faciès des écogites. Le pyrope est le grenat typique des sénolithes de roches inclus dans des kimberlites, roches connues parfois pour receler du diamant, bien que les écoglites et les péridotites à pyrope puissent parfois en contenir. Le grenat rhodolite se forme par métasomatose impliquant la désilicification de gneiss et pegmatoïdes par un corps ultrabasique (Simonet, 2000).

A) Les Roches métamorphiques

Elles sont issues de la transformation des roches magmatiques ou des roches sédimentaires sous l'effet de variations des pressions ou des températures (tableau 11). Ces variations sont dues soit à l'intrusion de corps magmatiques dans un encaissant plus froid (métamorphisme de contact), soit au mouvement d'enfouissement et de remontée des roches dans la lithosphère (métamorphisme régional).

Roches métas	sédimentaires			Roches iss	ues de roches	magmatiques	
Roche métamo	rphique Roche initiale	Minéralogie	Conditions PT		Roche initiale	Minéralogie	Conditions PT
Marbre	Calcaire	Calcite Micas, Olivine, Pyroxènes, Epidotes	Toutes	Gneiss	Roche acide	Quartz, Micas, FK Silicates d'alumine	Toutes
Quartzite	Grès	Quartz	Toutes	Schiste Vert	Roche basique	Chlorite, mica blanc,	P < 7 kbar
Schiste	Roche argilo -gréseuse	Quartz, Micas, Silicates d'alumine,	Toutes P, T <c.800°c< td=""><td></td><td></td><td>épidote, actinote, plagioclase</td><td>300 < 1 < 500°C</td></c.800°c<>			épidote, actinote, plagioclase	300 < 1 < 500°C
	J. J	Staurotide, Cordiérite Grenats	9,	Schiste Bleu		Glaucophane, phengit épidote, plagioclase, lawsopite, parfois iadéite	e, 7 < P < 14 kbar 250 < T<500°C
Gneiss		Quartz, Micas, FK Silicates d'alumine, Cordiérite, Grenats	Toutes P, T>c.800°C	Eclogite		Clinopyroxène sodique (omphacite), grenat, epidote, phengite	e P > 12 kbar T > 450°C
Migmatite		Roche ayant subi une fusion partielle	Toutes P, e T>c.800°C	Amphibolite		Hornblende, plagioclase, grenat	P < 12 kbar 500 < T< 750°0
		Quartz, Micas, FK Cordiérite, Grenats		Granulite		Orthopyroxène, clinopyroxène, grenat, plagioclase	P < 12 kbar T > 750°C

Tableau 11 : tableau descriptif des différentes roches (CRPG Nancy, 2017)

Les grenats ayant subi un métamorphisme régional et ayant lentement cristallisé durant la déformation de la roche, sont qualifiés de « syncinématique » (figure 7) montrant souvent une microtexture en hélice, hélicitique, témoignage de la rotation régulière qu'ils ont effectués sur eux-mêmes en réponse au cisaillement de la terre (Pomerol et al., 2011).



Figure 7 : formation syncinématique d'un grenat hélicitique (Pomerol et al., 2011).

B) Roches plutoniques et volcaniques : roches magmatiques

Les roches plutoniques se forment au cours d'un long refroidissement du magma dans les profondeurs de la croûte terrestre. La faible vitesse de ce processus permet alors aux roches de mieux se cristalliser, ce qui leur confère une texture grenue. A l'inverse, les roches volcaniques qui proviennent de l'épanchement en surface du magma et présentent des textures de refroidissement rapide (CRPG Nancy, 2017).

C) Domaine de stabilité



L'almandin ne peut exister que dans des températures d'environ 400°C à 1000°C (figure 8). À pression fixée, l'augmentation progressive de la température enrichit un grenat en almandin et pyrope. Le pyrope, pour une composition correspondant au pôle pur, est stable à très haute pression, au-dessus de 15×106 hPa, en présence d'eau. (Guitard et Krishnan, 2017). De manière générale, tous les grenats alumineux sont stables à haute pression et températures (Geiger, 2004).

Figure 8 : domaine restreint de stabilité du grenat almandin (Guitard, Krishnan, 2018)

D) Localités des gisements

Les gisements pyrope-almandin : productions commerciales et non commerciales (en italique dans le texte) (Carte 1)

	AFRIQUE
AFRIQUE DU SUD	Deville, 1995
ERITREE. Asmera—Sciumagalle	Sigley et al. et références incluses, 2000
ETHIOPIE. Sidamo - Agere Maryam, chumba	Sigley et al. et références incluses, 2000 et 2010
KENYA	Sigley et al. et références incluses, 1990, 2000 et 2010
Coast - Chawia, Kamtonga, Kissoli, Kuranze, Mangane, Manoa, Mgama, Mukongon Taita Taveta, Rift Valley—Lodwar: Lokirima, Kajiado	yi, Mwachango, Kambanga, Mgama-Mindi: GG, Gitshure, Lualenyi, Minkeno, Scorpian -
MADAGASCAR	Sigley et al. et références incluses, 1990, 2000 et 2010
Antanavario – Betato, Sahatany Valley, Fianarantsoa - Ambosilra, Ambrovombre, A Ambatondrazaka, Andreba, Marolombo, Toliara - Ambovombe, Ampanihy, Bekily, I	nkaditany, Ihosy, Ilakaka, Ranohira, Mahajanga —Maevatanana, Mahajanga, Toamasina - Betioki, Betroka, Fotodrevo, Gogogogo , Itrongay, Sakaraha, Taolanaro, Tranoroa
MALI. Kayes—Diakon	Sigley et al. et références incluses, 2000
MOZAMBIQUE	Sigley et al. et références incluses, 1990 et 2010
Cuamba District, Niassa - Cuamba:Cuamba	
NAMIBIE	Sigley et al. et references incluses, 2000 et 2010
Kaokoveld—Hartmann Mountains: Kunene River, Karibib—Usakos: Usakos, Outjo–	-Damara Mountains Sigley et al. et références incluses 2000
	Sigley et al. et references incluses, 2000
IANZANIE Arusha—Kangala: Loiborsoit, Lelatema: Lelatema Mountains, Komolo, Merelani Hil	SIGIEY ET AL. ET REFERENCES INCLUSES, 1990, 2000 ET 2010
Hedaru, Mwembe, Lindi—Luisenfelde, Nambunju, Ruangwa, Namungo, Manyara - Mountains, Mtwara – Namaputa, Ruvuma - Mtetesi River, Muhuwesi River, Tundu	- Lelatema Mountains, Morogoro - Mahenge, Magogoni, Matombo, Mvuha Uluguru ru, Tanga - Handeni, Kalani, Kigwase, Mwakinjembe, Umba Valley, Usambara Mountains
ZAMBIE	Sigley et al. et références incluses, 2000
Central—Serenje, Eastern—Lundazi, Nyimba, Southern—Gwembe ; Mazabuka: Ne	ega Nega
ZIMBABWE	Webster, 2002
	ASIE
AFGHANISTAN. Kunar - Dra-i-Pech	Sigley et al. et références incluses, 2010
AZERBAIJAN. Caucasus Mountains—Dashkesan	Sigley et al. et références incluses, 2000
CHINE	Sigley et al. et références incluses, 1990 et 2000
 Jiangsu—Donghai, Qinghai—Qui Lien Mountains, Xinjiang Uygur—Altai Mountains	: Cocoktau, Qibeiling, Yunnan
	ASIE
INDE	Sigley et al. et références incluses, 1990, 2000 et 2010
Andhra Pradesh—Araku Valley, Bhadrachalam, Chittoor, Khaman , Krishna River, V Pradesh—Bastar: Dampaya, Kuchnur ; Betul: Bisighat, Chunabhuru, Deobhog: Jago Subarnupur, Rajasthan - Ajmer, Bendria, Bhilwara, Chittaurgarh , Jaipur, Jodhpur, U Salem, Tiruchchirappalli	ishakhapatnam, Karnataka—Hassan, Mysore , Kerala—Ernakulam, Travancore, Madhya dalpur , Orissa - Angul, Balangir, Deogarh, Kalahandi, Koraput, Phulabani, Sambaipur, Jdaipur, Kataoria, Sangwa, Sarwad, Tonk, Udaipur, Tamil - Nadu - Karur, Madurai, Nilgiri,
KAZAKHSTAN. Qaraghandy	Sigley et al. et références incluses, 1990 et 2000
MYANMAR	Sigley et al. et références incluses, 2000 et 2010
Kachin—Putao: Sankawng, Kayah—Bawlake: Bawlake River, Mandalay—Mogok: K Namhkan, Mong Hsak	yat-Pyin , Sagaing—Pyawbwe: Pyawbwe East, Shan—Lai Hka, Mong Kang , Mong Mit,
NEPAL	Deville,1995
PAKISTAN Gilgil Regions : Dusso and Singhus district. Northwest Frontier—Neelum Valley. Sw	Sigley et al. et références incluses, 1990 et 2000 at Valley: Jambil
RUSSIE	Siglev et al. et références incluses. 2000 et 2010
Far East—Chukot Peninsula: Tavmatey; Kamchatka Penninsula: Chechatvayam; Prir Shuyeretskoye: Terbe Island, Sortavia: Kileskoe, Middle Ural Mountains—Asbest: Ufalev: Karkodino, Poldnevaya, Siberia— Akhtaragda–Viluy Rivers: Chernyshevsky,	morski Krai: Dalnegorsk, Primorski Krai: Sinerechenskoye, Karelia—Lake Ladoga: Kitelya; Bazenovskoye; Perm: Saranovskoye, Nizhniy Tagil: Bobrowka—Bolshaya Rivers; Verhnij Southern Ural Mountains—Zlatoust: Akhmatovskaya
SRI LANKA Central—Badulla: Haputale, Passara; Kegalla: Avissawella; Nuwara Eliya: Hatton, K Hambantota: Ambalantota, Lunu-gamwehera, Paskema, Ridiyagama; Kalu-tara: Ho Kataragama, Okkampitiya; Ratnapura: Balangoda, Rakwana	Sigley et al. et références incluses, 1990, 2000 et 2010 uruwitenna, Maskeliya; Polonnaruwa: Elahera, Kaluganga Valley, Kongahawela, Southern— rana; Polonnaruwa, Matara: Akuressa, Morawaka; Monaragala: Athiliwewa, Embilipitiya,
VIETNAM. Yen Bai—Luc Yen	Sigley et al. et références incluses, 2000
AUSTRALIE. Northern Territory—Harts Range	Sigley et al. et références incluses, 2000
	22

EUROPE

FRANCE : productions non commerciales

Deville, 1995

Finistère - Massif granitique de Saint Renan, lle de Batz, Suc, Port Léogan, Cap Coz, C Vallée de l'Evel, Brouel (île aux Maines), île de Graix, Bernelin, Bétabon, Bourgerel, C	Gerscao-en-Plovenez, Kéramoine-en-Trégot, Côtes d'Armor - Ile de la petite Roche, Morbihan - aët-Surbo, la Corderie, Er Reg. Kerbourbon, Kergrignon, Porb-Costic, Port Haligen, Porb							
Morvil, Priziac, Quily, le Roho, Saint-Clair, Saint-Nolff, Sarzeau, Spernec, Stanvrec, Talhoët, trec'h, Trévenaste, Tréhiguier,, Loire-Atlantique - Pedpain, saint-Philibert de Granlieu,								
La Maronière, la Gerbaudière, lle-et-Vilaine - Anse des Métairies orès de Saint-Enogat., Vosges - La Petite Liepvre et colline de Hubel, près de Bonhomme, Saint-Sabine,								
Charmes, Grandfontaine, Champdray, Tholy, Jussarupt, Houx., Massif Central - Vela	y, Pradelles, Limandres, Saint-Privat-d'Allier, Chassoles-en-Apchat, Saint-Germain-l'Herm, Moncourn Portiggu, Pic Pétard							
ΔITEMAGNE	Noncaup, Fortigaa, Fic Fecara Neville 1995							
	Siglev et al. et références incluses 2010							
GRECE								
NORVEGE. Selvik	Deville, 1995							
ROUMANIE	Deville, 1995							
SUISSE	Deville, 1995							
REPUBLIQUE TCHEQUE. Bohemia—Bohemian Hills: Podsedice,								
Trebenice	Sigley et al. et références incluses, 2000							
<u>SUEDE.</u> Fahlun.	Deville, 1995							
(DCEANIE							
Ile Solomon								
Malaita	Sigley et al. et références incluses, 2010							
AMERI	QUE DU NORD							
CANADA	Sigley et al. et références incluses, 1990, 2000 et 2010							
Colombie Britanique - Passmore: B-Q Claim , British Columbia—McDame, Quebec-	-Asbestos: Jeffrey, Black Lake, Nunavut - Baffin Island							
ETATS UNIS								
Alaska - Wrangell Mountains: Wrangell	Sigley et al. et références incluses, 1990, 2000 et 2010							
Arizona - New Mexico, California—Ramona: Little Three, San Juan County, Georgia								
- Cherokee County, Kansas, Maine, South Dakta - Custer County, Washington -	Sinkankas (2008)							
Snohomish County, Wyoming : productions non commerciales	SITKATIKAS (2006)							
Caroline du Nord - Macon County, Burke county	Sinkankas (2008)							
Groeiand - Upernivik, Peninsule de Svartenhuk, lie de Storo, Base d'aviation Bluie W benewah: Emerald Creek, New York - Warren County, Pennsylvanie. <i>Montana - Ma</i>	jest base, Alert Harbor, Ganet Island, Baffinland,Ale'n Harbour, Baffin Island, Idaho - dison County, Missoury River (Helena)							
AMER	IQUE DU SUD							
22201								

BRESIL Bahia

Sigley et al. et références incluses, 1990, 2000 et 2010

Minas Gerais—Galiléia: Barra do Cuieté, São José da Safira: Poaia, Rio Grande do Norte - Camauba dos Dantas: Marimbondo, Carnaúba dos Dantas: Pedra Bonita, Tacotins - Peixe: Fazenda Balisto, Tocantins—Valério: Balisto





C) Afrique de l'Est - Sri Lanka : la Ceinture du Mozambique

Le terme de Ceinture du Mozambique (CM) est généralement employé pour décrire un ensemble géologique traversant l'Afrique de l'Est du Nord vers le Sud, ainsi que les événements métamorphiques et structuraux qui lui sont associés, événements postérieurs à environ 1100 Ma (Mosley, 1993). L'événement panafricain est lié à de nombreuses ceintures métamorphiques en Afrique, mais aussi en Antarctique, Inde, Sri Lanka et Amérique du Sud, c'est à dire dans tout le Gondwana (figure 9). Kröner (1991) a reconnu que les granulites de Sri Lanka ne sont pas reliées aux granulites archéennes de l'Inde mais au Panafricain et que le Sri Lanka correspond à la partie orientale de la CM. Cette liaison est à mettre en parallèle avec la richesse en gemme commune au Sri Lanka et à l'Afrique de l'Est. Les grenats pyralspite ont été reconnus dans les roches de la CM ou dans les roches sédimentaires qui en sont dérivées (Simonet, 2000).



Figure 9 : Carte de reconstruction du Gondwana proposée par Kröner (1991)

Les rhodolites d'Afrique de l'Est sont des gemmes du Néoprotérozoïque, période s'étendant de 1000 à 542 millions d'années. (Rondeau et Fritsch, 2013). « Peu, si ce n'est aucune, zone du monde aujourd'hui ne présente plus de potentiel que le Kenya et la Tanzanie. » (Keller, Sinkankas, 1992).

Chapitre III Matériaux et méthodes

A) Matériaux

1. Tableau des échantillons

J'ai sélectionné 12 fragments de cristaux qui représentent l'éventail des couleurs définissant le grenat rhodolite (rose à pourpre (AFG, 2013)) avec quelques couleurs extrêmes tirant vers le brun-rouge (AP07 à AP09), leur homogénéité de pureté (inclusions mineures, tableau 14) et dimensions (tableau 2). D'après mon contact local et fournisseur, l'échantillon AP04 a la parfaite couleur du grenat rhodolite d'Elahera. Le nombre d'échantillons suit les recommandations des professeurs.

N° Echantillon Photo (c		Masse (carat)	Taille	Dimensions (Lxlxh) en mm	Origine
AP01		1,476	Brut	8,25 x 6.12 x 2,64	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA
AP02	6	1,013	Brut	10.02 x 7,74 x 1,11	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA
AP03	АРОЗ		Brut	10,59 x 9.88 x 4,27	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA
AP04		3,937	Brut	11,09 x 10,55 x 2.24	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA
AP05		2,908	Brut	12.44 x 8,55 x 2,23	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA
AP06		2,776	Brut	11,93 x 8,34 x 2,60	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA
AP07		0,408	Brut	7,14 x 3,07 x 1,34	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA
AP08	0	2,017	Brut	13,74 x 6,10 x 2,23	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA
AP09		1,25	Brut	12,20 x 6,35 x 1,22	Thorapitiya, Kaluganga Elahera, SRI LANKA

AP10		4,026	Brut	11,81 x 7,57 x 3.68	Lengusso, TANZANIE
AP11	C	Image: 1,3BrutImage: 0,8Brut		7,46 x 5.62 x 1.42	Kisoli, KENYA
AP12				5,79 x 4,50 x 2,45	Twiga, KENYA

Tableau 2 : Présentation et données générales des échantillons de cette étude

B) Méthodes

1. Gemmologie classique

Les photos ont été prises avec un appareil photographique LEICA DFC 280, positionné sur un microscope D-Scope HRD, optique SZ 40 équipé d'une loupe grossissante Olympus 110 AL 2x VD 38. La balance électronique TOLEDO C8603 et une installation hydrostatique m'ont permis d'obtenir le carat et la masse en immersion des échantillons pour ensuite appliquée la formule consacrée à l'obtention de la densité : Poids sec / (poids sec - poids en immersion). Le caractère optique a été observé sur un polariscope, System Eickhorst, College. Les indices de réfraction (I.R.) ont été obtenus avec un refractomètre MEIJI Techno Japan allant jusqu'à 1.80 et une source lumineuse au sodium, longueurs d'onde 589.0 nm et 589.6 nm. Le liquide de contact utilisé (iodure de methylène saturé en soufre) dont l'I.R. est 1,79 définit les limites du réfractomètre. La lumière utilisée pour observer la couleur des pierres est une lampe D65, couramment utilisée pour évaluer la couleur des diamants. Les outils dits de gemmologie classique appartiennent à l'Institut de Gemmologie du HRD Antwerp à Anvers, Belgique. La préparation des échantillons ainsi que les études spectroscopiques et chimiques ont été réalisés grâce aux instruments de l'Institut des Matériaux de l'Université de Nantes (IMN Jean Rouxel).

a. Description de la couleur

La description de la couleur d'une gemme est une combinaison de sa couleur principale (due à l'absorption et la transmission d'une partie du spectre visible), sa tonalité : sombre ou claire et sa saturation : intensité. Les grenats de couleurs saturées sont connus pour être sombres. Si le ton est sombre la couleur principale peut être délicate à déterminer. Les couleurs chaudes (rouge, orange et jaune) ayant une faible intensité semblent marron et les couleurs claires (pourpre, violet, bleu et vert) semblent grises. La couleur d'une gemme est souvent une combinaison de plusieurs (GIA, 2002).

2. Lithopréparation

Les 12 échantillons ont été polis en lames parallèles pour obtenir des résultats d'analyses précis. Les bruts ont d'abord été groupés par épaisseurs de façon à pouvoir les travailler simultanément (Photo 34). Après avoir sélectionné les supports et cales correspondantes à leur différentes épaisseurs, je les ai collé (colle : Lake side, crystal bound 120°) sur les supports puis positionnés sur une plaque chauffante « HOTPLATE SH2D » de la marque Stuart Scientific (photo 35) dont la température atteindra 130°C. Le processus dure environ 5 minutes ainsi que le temps de refroidissement de la colle. Atelier de polissage (photo 36) : les disques diamantés (MD-Piano, 250

cm de diamètre) se fixent magnétiquement sur un disque relié à une meule. La taille des grains (diamants) du disque permet d'affiner le polissage, j'ai utilisé par ordre successif 80/220/500/1200/2000. Pour préparer et polir 12 échantillons en lames parallèles j'ai eu besoin de 5h30 (photo 37). Problème rencontré au résultat final et non envisagé préalablement : diminution assez conséquentes des épaisseurs des échantillons AP02, AP09 et AP11.



3. Micro-Analyse chimique quantitative au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB permet d'obtenir, de manière non destructive, une image agrandie de la surface d'un échantillon épais, opaque et d'en analyser sa composition chimique d'éléments majeurs.







Conditions : Tension 15 KV, Courant : 0.3 nano ampères, Distance de travail : 15 millimètres.

<u>Figure 10</u> : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (Wikipédia, 2017)

Photo 38 : Le MEB JEOL JSM-5800 LV, Université de Nantes.

Il est constitué d'une source d'électrons, de lentilles électromagnétiques et d'un détecteur d'électrons. Sous vide, le faisceau est produit, accéléré puis concentré sur l'échantillon grâce aux lentilles (figure 10 et photo 38). L'échantillon émet des électrons secondaires (électrons arrachés à des atomes de l'échantillon) qui sont ensuite détectés. Le nombre d'électrons détectés dépend des variations de la surface de l'échantillon.

- En balayant le faisceau et en détectant la variation du nombre d'électrons diffusés, on peut ainsi reconstituer la topographie de la surface (figure 11).
- Le faisceau d'électrons peut aussi ioniser les atomes pour qu'ils émettent des rayons X. En balayant à nouveau le faisceau et en détectant l'énergie des rayons X émis ont obtient la nature chimique du composé (figure 11).



Figure 11 : Profondeur de pénétration des électrons au MEB (Université du Mans, 2017)

Préparation échantillons :

Préalablement à l'analyse chimique au MEB, les échantillons doivent recevoir un dépôt de carbone sur leur surface les rendant ainsi conducteurs (photo 39) et permettant l'analyse quantitative (le carbone pourra se retrouver dans le spectre).



• Les échantillons sont collés sur un plot avec la laque d'argent Agar Scientific, Silver Paint – Silver in Methyl Isobutyl Ketone, afin de recevoir le dépôt d'un film conducteur de carbone par métallisation.

• La machine CED 030 de la marque BALZERS réalise dans une cloche sous vide un fort chauffage d'un fil imprégné de carbone (Agar Scientific, Carbon Fibre, 07 g/m, 1 mm x 1m) par passage d'un courant intense.

<u>Photo 39</u> : Installation pour la métallisation des échantillons, Université de Nantes. La collection métallisée de cette étude est visible à gauche.

La première étape de mon travail consiste à pratiquer une analyse chimique quantitative avec la méthode MEB sur les 12 échantillons sélectionnés afin de déterminer la formule chimique pour chaque échantillon.

4. Spectroscopies

a) UV VIS NIR

Cette méthode est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le spectre UV ou visible ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient. Les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible sont sa longueur d'onde d'absorption maximale (Imax) et son coefficient d'absorption (emax) à Imax donné. Précisons que la Imax correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et emax l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde. Ces deux valeurs caractérisent un absorbeur (« défauts », centre coloré) dont la structure possède l'aptitude à absorber les électrons UV ou visible. Ce site s'appelle un chromophore.



Spectromètre d'absorption optique Perkin Elmer 1050 avec accessoires, 150 mm InGaAs Integrations Sphere (photo 40). Détecteur UV/Vis : PMT R6872 Conditions : de 350 nm à 1000 nm, Résolution : 2 nm, vitesse d'acquisition : 176.08 nm/min

Photo 40 : Spectromètre Perkin, Université de Nantes.

J'utilise cette méthode afin d'observer l'origine de la couleur du volume échantillonné.

b) Spectroscopies vibrationnelles

1. Raman

La méthode, non destructive, de spectroscopie Raman fournit des informations sur les vibrations des molécules dans un réseau cristallin. Ces vibrations sont identifiées par différentes fréquences de la lumière visible ou ultraviolette émises. Elles dépendent de la cristallochimie du minéral, en partie de sa géométrie moléculaire, fournissant ainsi des indications sur l'état de cristallinité du matériel étudié, sur son degré d'ordre et parfois sur sa composition chimique.

	Intern	al			External			
	(Si-O)bead		(Si-O)str		X ²⁺	T(SiO ₄)	R(SiO ₄)	
	v ₂ (E)	v ₄ (F ₂)	$\nu_I(A_1)$	v ₃ (F ₂)				
A _{1g} Eg F _{2g}	1 2 1	- 1 3	1 1 -	$\frac{-}{1}{3}$	- 1 (z) 2(x, y)	- 1 (z) 3(x, y, z)	1 (z) 1 (z) 2(x, y)	

Tableau 3 : Bandes Raman des grenats (Koselov & Geiger, 1998)

La structure silicate, relativement complexe des grenats, offre un spectre simple grâce à la forte symétrie du système cubique (tableau 3). Théoriquement 25 bandes Raman sont présentes, en pratique la littérature s'accorde pour dire qu'une douzaine de bandes peuvent être mises en évidence, dont les 3 bandes vers 927 cm⁻¹, 564 cm⁻¹ et 365 cm⁻¹. Entre 1100 et 800 cm⁻¹ (zone des hautes fréquences), il s'agit de vibrations d'élongations symétriques et antisymétriques des liaisons (Si-O) de la structure, entre 800 et 250 cm⁻¹ ce sont « encore » des

vibrations internes des liaisons (Si-O) des tétraèdres et des bandes exprimant des phénomènes de rotation et de translation des tétraèdres, en dessous de 250 cm⁻¹ se sont les modes de vibrations liés aux dodécaèdres.

Dans une solution solide, un atome remplace un autre, comme Mg par Fe²⁺ dans la série pyrope-almandin. Un échange d'atome dans un site provoque de légers changements dans les distances et angles de liaisons de toute la structure cristalline. Ainsi de nombreux pics peuvent se déplacer. La bande principale et sa position permettent d'annoncer : si le nombre d'ondes de la bande principale est plus grand que 880 cm⁻¹ et que l'autre bande vers 551 cm⁻¹ est plus grande que cette dernière, alors le grenat étudié est alumineux. La géométrie des tétraèdres est influencée par les cations voisins, ainsi le nombre d'ondes de la bande principale des grenats alumineux varie de 920, 917, 906 et 880 cm⁻¹, respectivement quand le cation divalent est Mg, Fe²⁺, Mn²⁺ et Ca (AFG, 1992).



Fourier Transform Raman BRUKER, MultiRAM (photo 41)

Conditions : mesure/Mode signal : simple faisceau, Échelle automatique : 100 à 4000 cm⁻¹ Puissance du laser Raman : 1000 mW, Résolution : 4 cm⁻¹, Nombre de scans : 200.

Photo 41 : Spectromètre FTRaman, Université de Nantes.

La méthode Raman me permettra d'obtenir des spectres vibrationnels et vérifier la chimie des échantillons.

2. Infra-rouge

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour le groupe des grenats afin de déterminer la présence des groupements OH- et leurs concentrations. 17 bandes pour l'almandin et 16 pour le pyrope peuvent être observées dans leurs spectres, ils sont similaires aux modes analogues vus avec le Raman : élongation du tétraèdre SiO₄ vers 800 and 1100 cm⁻¹, déformation angulaire située entre 400 and 650 cm⁻¹. En contraste avec l'analyse raman, les modes actifs observables en infrarouge concernent toutes les vibrations présentent entre 240 et 500 cm⁻¹. Parce que tous les modes infrarouge ont la même symétrie, l'association des modes est possible (Geiger, 2004). Un pourcentage mineur d'impuretés chimique (< 10 mol%) a un impact négligeable sur la valeur des fréquences. Pour les pyrope-almandin la différence de masse entre Mg et Fe peut générer deux comportements des modes si les pics propres au pyrope et à l'almandin sont bien séparés. La disparition d'une paire de mode à 221 cm⁻¹ pour le pyrope et 158 cm⁻¹ pour l'almandin est compatible avec ce comportement des deux modes. Tous les autres pics suivent un comportement de mode si les pics du pyrope et de l'almandin sont peu distincts ou bien par le manque de participation de Mg et Fe dans la vibration (Hofmeister et al, 1996). Cette technique permet d'observer les fondamentaux.



FTIR Vertex 70 (photo 42). Conditions : logiciel : Opus, Résolution : 4 cm⁻¹, Echelle spectrale : 400 à 4000 cm⁻¹. <u>Photo 42</u> : Spectromètre Infrarouge à transformé de Fourrier, Université de Nantes.

Chapitre IV Résultats A) Gitologie des échantillons 1) Identité gisement Sri Lanka



AP01 à AP09 sont des échantillons que je me suis procurée en décembre 2012. Ils proviennent tous du gisement alluvionnaire localisé à Thorapitiya, Kalunganga Elahera au Sri Lanka (Latitude 7°38'39.51'N, Longitude 80°49'36.80''E) (carte 3 et photo 43). Je n'ai pas sélectionné les échantillons sur site mais au domicile du mineur parmi ses réserves (photos 1 et 2 page 3). Je suis allée sur place le lendemain de mon achat. Les autres cristaux récoltés sur ce site sont principalement des saphirs jaunes, notamment étoilés, et quelques bleus.

Photo 43 : Gisement alluvionnaire de Thorapitiya, Kalunga Elahera au Sri Lanka.

Elahera avec Ratnapura sont considérées comme les principales régions d'exploitations gemmifères du Sri Lanka. Régions où affleurent des roches du groupe des Highlands qui se caractérise par l'association de roches métasédimenaires et charnockites acides à basiques (carte 2) (Munasinghe et Dissanayake, 1981).



<u>Carte 2</u> : Géologie simplifiée du Sri Lanka (Dissanayake et Rupasinghe, 1995).



<u>Carte 3</u> : Géologie de la zone gemmifère d'Elahera (Dissanayake et Rupansinghe, 1986)

D'après Heilman et Henn (1986), la paragenèse des gneiss à grenat de la région d'Elahera est à quartz, feldspath alcalin, biotite, grenat riche en pyrope, silimanite, graphite.

D'après le Global Investment Center (2013) : « Bien que l'almandin soit abondamment trouvé sur l'île, la plupart sont des mix d'almandin et pyrope, présentent très souvent des fêlures. Une variété intermédiaire identifiée comme rhodolite se confine à la région d'Elahera. Leur couleur violette est extrêmement belle, les pierres propres, transparentes et de plus trouvées dans de grandes tailles. Le rhodolite du Sri Lanka est de qualité supérieure en transparence, couleur et dimension. Sa densité est d'environ 3.82 et son indice de réfraction de 1.76. »

2) Identité gisement Tanzanie

AP10 provient de Lenguso en Tanzanie, Afrique de l'Est. Cet échantillon m'a été prêté par Benjamin Rondeau. La plupart des gisements tanzaniens de rhodolite, qui fournissent des pierres de qualité et de taille parfois impressionnante (bruts atteignant 70 ou 100 grammes), sont des niveaux riches en porphyroblastes de grenat, concordant avec et inclus dans des séries de gneiss à graphite. Les veines sont soit isolées, soit groupées mais dans ce dernier cas elles sont distantes entre elles de plusieurs mètres à plusieurs dizaines de mètres. Localement elles se chargent en biotite et sont alors beaucoup moins riches en grenat. Le gisement de Lenguso appartient à ce type de gisement (Simonet, 2000).

3) Identité gisements Kenya

AP11 et AP12 proviennent de Kisoli et Twiga au Kenya, Afrique de l'Est et sont un prêt de Benjamin Rondeau. Les informations, cartes et schémas descriptifs des gisements proviennent de la thèse de Doctorat de C. Simonet (2000).

<u>AP11 : Kisoli (figure 12)</u>

District de Kwale (Région de Kuranze). Les coordonnées approximatives sont S 4º02'00'' E 38º37'00''.



Dans le Sud du Kenya, plus particulièrement dans la région de Kuranze, plusieurs exemples de gisement de rhodolite associés de près à des corps ultrabasiques (Figure 12) ont été observés. Ce type de gisement a aussi été mentionné par Austromineral (1978b).

La rhodolite y est extraite des zones de réaction entre les corps ultrabasiques et les gneiss à grenat et plagioclase les encaissant. Les cristaux de grenat se présentent sous forme de gros porphyroblastes (5 à 10 cm) plus ou moins fracturés, inclus dans une matrice de biotite vermiculitisée.

<u>Figure 12</u> : Schéma du gisement de rhodolite de Kisoli Sud, minéralisation liée aux boudins ultrabasiques concordants.



Le gisement de Twiga est situé à 04°02.708'S et 38°37.096'E (carte 4), entre les collines de Kisoli et de Dare, district de Taita-Taveta. Il a été découvert en 1997 lors des prospections effectuées à proximité d'un ancien gisement de rhodolite. Les concentrés issus du traitement des graviers éluvionnaires fournissent les minéraux suivants: grenats rhodolite, grenats brun-rouge, corindons, saphirs, tourmalines (noire, jaune et vert bouteille), disthène. Le rhodolite a une excellente couleur rose pourpre. De même que le grenat brun rouge, le rhodolite est issu de porphyroblastes de grenat dans des gneiss à plagioclase, biotite, graphite, disthène, +/-quartz, +/-corindon.

Carte 4 : Localisation du gisement de Twiga.

B) Gemmologie par méthodes classiques

Les résultats obtenus sont présentés et discutés par méthodes. Les conditions d'acquisitions étaient identiques pour chacuns des tests et mes manipulations ont été aussi méticuleuses que possible. Cependant, des sources d'erreurs subsistent : limite du liquide de réfraction et du réfractomètre, manipulations pour l'obtention de la densité, spectroscopie manuelle. Malgré tout, je pense que ces erreurs ont un impact minime.

1. Données

Tous les grenats de cette étude présentent les même réactions et résultats pour les points suivants :

<u>Polariscope</u> : isotropes avec anomalies <u>Pléochroïsme</u> : nul, <u>UVL/UVC</u> : inertes <u>Spectroscopie manuelle</u> : spectres identiques à celui du grenat almandin (figure 26) avec faible absorption à 610 nm, les 3 bandes principales vers 504, 520, 573 nm plus ou moins marquées et une plus faible à environ 460nm. Je n'ai observé aucune bande et absorption liées au chrome.



Tous les spectres obtenus sur les échantillons de cette étude sont cohérents avec la littérature : les 3 bandes d'absorption liées au fer ferreux (Webster, 2002) sont présentes à chaque fois. Les spectres observés sur cette collection confirment que seuls ils ne sont pas indicatifs de la variété observée : pyrope, almandin ou pyrope-almandin. Aucune différence n'a été observée en fonction de l'origine géographique.

Les 12 échantillons couvrent les zones des indices de réfractions et densités des grenats pyrope, pyrope-almandin et almandin. J'observe que les indices de réfractions sont généralement plus bas pour les grenats sri lankais que pour les grenats africains de mêmes couleurs (tableaux 6, 12 et 14). Cependant le faible nombre d'échantillons africains atténue cette remarque.

N° d' échantillons	<u>I.R.</u>	<u>Densité</u>	N° d' échantillons	<u>I.R.</u>	<u>Densité</u>
AP01	1,740	3,86	AP07	OTL	3,96
AP02	1,730	3,83	AP08	1,770	3,93
AP03	1,742	3,74	AP09	1.778	3,95
AP04	1.758	3,81	AP10	1,760	3,81
AP05	1,760	3,82	AP11	1.755	3,81
AP06	1,760	3,84	AP12	1,760	3,88

Tableau 6 : Présentation des I.R. et densités mesurés du volume échantillonné.

Le tableau 12, illustre la complexité d'identification d'un grenat pyrope-almandin due à un manque d'harmonisation des systèmes de classification référents. Les zones d'I.R. non couvertes, ou se chevauchant, s'expliquent par la complexité des mixtures possibles. Pour cet exercice les noms des variétés respectent ceux donnés par les référents cités.

N° d' échantillons	IR	Selon Stockton et Manson, 1985	Selon Deville, 1995	Selon Gems A, 2002	Selon Webster, 2002	Selon GIA, 2008	Selon AFG, 2013
AP01	1,740	pyrope	pyrope	pyrope	pyrope	rhodolite (chevauche pyrope)	pyrope
AP02	1,730	pyrope	pyrope	pyrope	pyrope	pyrope	non défini
AP03	1,742	pyrope-almandin	pyrope	pyrope	pyrope	rhodolite (chevauche pyrope)	pyrope
AP04	1.758	pyrope-almandin	pyrope	rhodolite (chevauche pyrope)	rhodolite	rhodolite	almandin (chevauche pyrope)
AP05	1,760	pyrope-almandin	pyrope	rhodolite (chevauche pyrope)	rhodolite	rhodolite	almandin (chevauche pyrope)
AP06	1,760	pyrope-almandin	pyrope	rhodolite (chevauche pyrope)	rhodolite	rhodolite	almandin (chevauche pyrope)
AP07	OTL*	almandin	almandin	almandin	almandin	almandin	almandin
AP08	1,770	pyrope-almandin	almandin	almandin	rhodolite	rhodolite	almandin
AP09	1.778	pyrope-almandin	almandin	almandin	rhodolite	non défini	almandin
AP10	1,760	pyrope-almandin	pyrope	rhodolite (chevauche pyrope)	rhodolite	rhodolite	almandin (chevauche pyrope)
AP11	1.755	pyrope-almandin	pyrope	rhodolite (chevauche pyrope)	rhodolite	rhodolite (chevauche pyrope)	almandin (chevauche pyrope)
AP12	1,760	pyrope-almandin	pyrope	rhodolite (chevauche pyrope)	rhodolite	rhodolite	almandin (chevauche pyrope)

*OTL : Over the Limit, Au-delà de la limite (définit par l'I.R. du liquide de contact et le refractomètre) <u>Tableau 12</u> : Appellations des grenats de cette étude selon les zones d'I.R. limites définies par les institutions. Sur ces observations, APO7 est le seul échantillon appelé Almandin par les 6 références comparées. APO1 et APO2 font presque l'unanimité en obtenant 5 appellations les classant en pyrope.

A ce stade selon Stockton et Manson (1985), grâce aux spectres optiques et aux indices de réfraction, APO1 à APO6 et APO8 à AP12 sont des grenats pyrope-almandin, APO7 est un grenat almandin.

Bien que la densité ne soit pas, d'un commun accord par les institutions, un indice fiable pour déterminer une variété de grenat (difficulté de précision de mesure et présence ou absence d'inclusions (Hanneman, 1993)). Je suis curieuse de voir si l'ajout de la densité aux deux précédentes données permettrait d'affiner l'analyse. Le volume échantillonné est assez peu inclus (tableau 7 et photos 44 à 51). Pour cet exercice les noms des variétés respectent ceux donnés par les référents gemmologiques.

N° d′		Selon	Selon			
échantillons	Densités	Stockton et	Deville,	Selon Gem-A,	Selon Webster,	Selon AFG,
	Densites	Manson,	1995	2002	2002	2013
		1981				
AP01	3,86	Rhodolite	Pyrope	Rhodolite	Rhodolite	Pyrope
AP02	3,83	Rhodolite	Non défini	Rhodolite	Rhodolite	Pyrope
AP03	3,74	Pyrope	Pyrope	Pyrope	Pyrope	Pyrope
AP04	3,81	Rhodolite	Non défini	Rhodolite (chevauche almandin)	Rhodolite	Pyrope
AP05	3,82	Rhodolite	Non défini	Rhodolite (chevauche almandin)	Rhodolite	Pyrope
AP06	3,84	Rhodolite	Non défini	Rhodolite (chevauche almandin)	Rhodolite	Pyrope
AP07	3,96	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin	Almandin
AP08	3,93	Rhodolite	Non défini	Rhodolite (chevauche almandin)	Rhodolite	Non défini
AP09	3,95	Almandin	Almandin	Rhodolite (chevauche almandin)	Rhodolite	Almandin
AP10	3,81	Rhodolite	Non défini	Rhodolite (chevauche almandin)	Rhodolite	Pyrope
AP11	3,81	Rhodolite	Non défini	Rhodolite (chevauche almandin)	Rhodolite	Pyrope
AP12	3,88	Rhodolite	Non défini	Rhodolite (chevauche almandin)	Rhodolite	Pyrope

<u>Tableau 13</u> : les différentes appellations des grenats de cette étude selon les zones de densités limites définies par les institutions gemmologiques.

Seules, les différentes appellations liées à la densité (tableau 13), me sont apparues moins équivoques que pour l'indice de réfraction. Ainsi, unanimement, APO3 est un pyrope, APO7 un almandin et les 10 autres échantillons sont des pyrope-almandin. Considérant l'indice de réfraction d'APO3, qui le donne en pyrope pour 4 références sur 6, l'ajout de la densité comme donnée, me tenterait à l'identifier comme pyrope. J'affine un résultat par rapport à ceux obtenus en suivant la proposition de Stockton et Manson en 1985. Effectivement, la densité n'est pas primordiale mais elle reste une donnée intéressante.

En général et selon les référents, j'observe que pour les indices de réfraction la zone de la variété rhodolite chevauche celle du pyrope alors que pour la densité la variété rhodolite chevauche la zone de l'almandin.

De toutes les références comparées, Webster 2002, est celle catégorisant le plus distinctivement les grenats pyrope, pyrope-almandin et almandin en fonction de leurs indices de réfraction et leurs densités : aucune des zones ne se chevauchent et toutes sont définies. Je choisie de prendre cette référence pour faire une représentation globale des appellations du volume échantillonné (figure 27).



<u>Figure 27</u> : Corrélation de l'indice de réfraction et de la densité des 12 échantillons de cette étude selon les zones définies par Webster (2002).

Malgré la précision de cette méthode d'identification (figure 27), deux échantillons sont « hors catégories » : APO1 et APO2. Leurs densités les classeraient comme variété rhodolite mais leurs indices de réfraction en pyrope (Hanneman, 1993). Cependant, APO2 est de faible épaisseur et en considérant les légères erreurs que les manipulations peuvent engendrées, il tend à être identifier comme pyrope à ce stade. APO1, reste hors catégorie. APO3 est le seul échantillon se situant à 100 % dans la zone du pyrope. APO7 possède un indice de réfraction situé au-delà de la limite d'utilisation du réfractomètre de 1.79, pour cela il est placé à ce niveau sur le graphique. Il ne se situe que dans la zone de l'almandin (figure 27). Considérant le manque de précision possible dans la prise de l'indice de réfraction (IR du liquide de réfraction), il me semble possible de rapprocher APO9 de la variété almandin.

2) Observations visuelles : couleurs et inclusions

La gamme de couleur des grenats appartenant à la série pyrope-almandin est décrite comme allant de pourpre à brun, à rouge, la variété rhodolite est pourpre (AFG, 2013). La couleur d'une gemme est souvent une combinaison de plusieurs (GIA, 2002), ce que j'observe sur le volume échantillonné et décrit dans le tableau 14. Les différentes épaisseurs des échantillons peuvent avoir impactées ma perception de la couleur ainsi que la tonalité des échantillons AP07 à AP09. Une part de subjectivité dans ma désignation ne peut être retirée.

N° d'échantillons et photos Couleur		N° d'échantillons et photos	Couleur	N° d'échantillons et photos	Couleur
AP01	Pourpre , tonalité et saturation : moyenne	AP05	Pourpre rosé , tonalité et saturation : moyenne	AP09	Brun-rouge , tonalité sombre et saturation forte
AP02	Pourpre rosé , tonalité et saturation : moyenne	AP06	Pourpre rosé , tonalité et saturation : moyenne	AP10	Pourpre rosé , tonalité et saturation : moyenne
AP03	Pourpre rosé , tonalité et saturation : moyenne	AP07	Brun-rouge , tonalité et saturation : moyenne	AP11	Pourpre rosé, tonalité et saturation : moyenne
AP04	Pourpre rosé , tonalité et saturation : moyenne	AP08	Brun-rouge, tonalité sombre et saturation moyenn e	AP12	Pourpre , tonalité et saturation : moyenne

Tableau 14 : description de la couleur du volume échantillonné de cette étude.

Tous les grenats de cette étude présentent des inclusions cristallines ayant peu de relief (tableau 7 et photo 44). Les cristaux incolores pourraient être des cristaux d'apatite (photo 50) car ils accompagnent habituellement les aiguilles de rutiles en réseaux en jouant, très souvent, le rôle de catalyseur, de zircon (généralement accompagné de cerne d'éclatement (photo 46), ou de quartz (Gübelin et Koivula, 1997, 2005 et Supharat et al., 2016). Pour les cristaux foncés ils pourraient s'agir de graphite (Supharat et al., 2016), très fréquent dans les grenats, de cristaux de rutile ou de pyrite (Gübelin et Koivula, 1997 et 2005). AP01, AP06 et AP12 possèdent aussi des aiguilles de rutile, peut-être sont-ils plus chargés en molécules d'almandin, la chimie m'éclairera sur ce point. Toutes ces caractéristiques ont pu être observées à l'aide de grossissements allant de x24 à x60, je qualifie la pureté du volume échantillonné comme : inclusions moindres visibles à loupe x10. Ce qui est plus caractéristique du pyrope que de l'almandin. Je n'observe aucune spécificité en fonction de l'origine géographique.

	AP01	AP02	AP03	AP04	AP05	AP06	AP07	AP08	AP09	AP10	AP11	AP12
Cristaux incolores (photos, 44, 45, 46)	х	х	х	Х	х	х	х		х		х	х
Cristaux foncés (photo 51)		Х			Х			Х		Х		
Aiguilles de rutile (photos 48, 49, 50)	х					Х						х
Fractures partiellement « guéries » (photo 47)		х	х			х						

Tableau 7 : Représentation des inclusions types observées dans le volume échantillonné de cette étude.

• Principales inclusions de l'échantillonnage



<u>Photos 44 et 45</u> : Cristaux incolores montrant peu de relief (AP01). Grossissement x60.



<u>Photo 46</u> : Fracture partiellement « guérie » et cristaux incolores à faible (AP02). Grossissement x50



<u>Photo 47</u> : Fracture partiellement « guérie » (AP03). Grossissement x24





Photo 48 : Aiguilles de rutile (AP08)Photo 50 : Aiguilles de rutile,Grossissement x25.cristaux incolores (AP12).Grossissement x28.



<u>Photo 51</u> : Plaquette de graphite (AP10). Grossissement x24.

C) Gemmologie par méthodes d'analyses de laboratoire

Les résultats obtenus sont présentés et discutés par méthodes. Les conditions d'acquisitions étaient identiques pour chaque catégorie des tests suivants et mes manipulations ont été aussi méticuleuses que possible. Cependant, des sources d'erreurs subsistent : au MEB (métallisation, calculs et inhomogénéité chimiques des échantillons), au FTRaman, FTIR et UV vis spectromètre. Grâce à la supervision de mon travail par mes professeurs, je pense que ces erreurs ont dans mes résultats un impact minime.



1. Analyse chimique

<u>Figure 13</u> : Spectre type (AP04) obtenu au MEB montrant l'allure générale des spectres EDS du volume échantillonné.

N°													
d'échantillons	0	F	Na	Mg	Al	Si	Са	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
AP01	35,97		0,06	9,05	11,77	19,24	1,04	0,03	0,04	0,06	0,30	12,89	90,45
AP02	36,46		0,05	10,06	11,83	19,58	0,89	0,03	0,03	0,06	0,09	12,25	91,32
AP03	33,79	0,66	0,08	12,00	12,43	20,58	1,16				0,03	8,46	89,18
AP04	38,71	2,23	0,17	10,70	12,98	21,22	0,92	0,03	0,03	0,05	0,12	13,20	100,37
AP05	38,03	1,31	0,08	10,61	13,37	22,20	1,15				0,12	14,75	101,63
AP06	36,37		0,03	9,42	12,44	20,64	1,10			0,08	0,21	15,09	95,37
AP07	36,96			7,24	12,63	21,12	2,48	0,03	0,04	0,04	0,28	19,13	99,96
AP08	37,59			7,18	12,70	21,03	2,46	0,03	0,00	0,06	0,26	19,51	100,82
AP09	34,82		0,08	6,88	11,87	19,75	0,94	0,03	0,04	0,04	0,48	18,46	93,38
AP10	37,10	1,09	0,04	10,82	12,95	21,30	1,66				0,82	12,27	98,05
AP11	35,74	1,18	0,03	9,36	12,21	20,09	1,68	0,03		0,07	0,09	13,62	94,09
AP12	32,67		0,03	7,27	11,80	19,69	1,22	0,03	0,04	0,05	0,19	17,68	90,66

Tous les échantillons de cette étude présentent un spectre similaire (figure 13). Seul les % de Mg, Fe et Ca montrent quelques différences significatives (tableaux 8 et 9).

Tableau 8 : Présentation des résultats de % en masse élément de chaque échantillon

Les analyses de 11 grenats bouclent avec une marge inférieure à 10% et celle d'un grenat s'écarte d'environ 12% d'un total idéal de 100% (Tableau 8).

N° d'											
échantillons	0	Al	Si	Mg	Fe	Mn	Са	Ti	V	Cr	Total
AP01	56,08	10,88	17,09	9,28	5,76	0,14	0,65	0,01	0,02	0,03	100,00
AP02	55,92	10,75	17,11	10,15	5,38	0,04	0,54	0,02	0,01	0,03	100,00
AP03	52,56	11,46	18,24	12,28	3,77	0,02	0,72				100,00
AP04	53,95	10,73	16,85	9,81	5,27	0,05	0,51	0,01	0,01	0,02	100,00
AP05	53,22	11,09	17,70	9,77	5,91	0,05	0,64				100,00
AP06	54,63	11,08	17,66	9,31	6,49	0,09	0,66			0,04	100,00
AP07	54,48	11,04	17,74	7,03	8,08	0,12	1,46	0,02	0,02	0,02	100,00
AP08	54,87	11,00	17,49	6,90	8,16	0,11	1,44	0,02		0,02	100,00
AP09	54,81	11,08	17,71	7,13	8,32	0,22	0,59	0,02	0,02	0,02	100,00
AP10	53,47	11,07	17,48	10,26	5,07	0,35	0,96				100,00
AP11	53,97	10,93	17,28	9,30	5,89	0,04	1,02	0,02		0,03	100,00
AP12	53,26	11,41	18,29	7,81	8,26	0,09	0,79	0,02	0,02	0,02	100,00

Tableau 9 : Présentation des résultats en % de masse atomique

Les pourcentages de Mn, Cr, Ti et V ne sont significatifs pour aucun des grenats de cette étude (Tableau 9). D'après Stockton et Manson, pour définir une série intermédiaire le ratio des deux pôles purs est de 30% : un grenat ayant 71% de pyrope (Mg) et 29% d'almandin sera classé comme pyrope, alors que 31 % d'almandin et 69% de pyrope le classerait en pyrope-almandin (tableau 10).

N°							
échantillons	Uvarovite	Goldmanite	<u>Grossulaire</u>	<u>Pyrope</u>	<u>Almandin</u>	Spessartine	Total
AP01	0.2	0.1	3.1	75.7	20.3	0.6	100
AP02	0.2	0.1	2.5	77.9	19.1	0.2	100
AP03	0	0	3.2	85.5	11.3	0	100
AP04	0.1	0.1	2.2	79.1	18.2	0.2	99.9
AP05	0	0	3.1	76.7	20	0.2	100
AP06	0.2	0	2.7	74.4	22.4	0.3	100
AP07	0.1	0.1	7.5	61.6	30.3	0.4	100
AP08	0.1	0	7.4	60.9	31.1	0.4	99.9
AP09	0.1	0.1	2.9	63.8	32.1	0.9	99.9
AP10	0	0	4.4	77.8	16.6	1.1	99.9
AP11	0.2	0	<u>4.9</u>	74.4	20.2	0.2	99.9
AP12	0.1	0.1	<u>4.1</u>	65.5	29.9	0.4	100.1
	-				7 1		

Tableau 10 : Pourcentage des pôles purs par échantillons.

Ces calculs m'ont été rendus possibles grâce à Yann Maquignon (DUG 2010).

Les analyses chimiques des échantillons révèlent que pour les grenats AP01 à AP06 et AP10, AP11 la molécule dominante est Mg, ils sont pyropes selon le ratio proposé par Stockton et Manson (1985). AP07, AP08, AP09 et AP12 sont, toujours selon cette définition, des grenats pyrope-almandin. Les 12 échantillons contiennent un % de grossulaire (Ca) dans leur composition chimique : environ 4-5% pour les grenats africains de couleurs pourpre rosé et pourpre et environ 2 à 3 % pour les échantillons sri lankais présents dans les mêmes gammes de couleurs. AP07 et AP08, grenats sri lankais de couleur brun-rouge, présentent les pourcentages de grossulaire les plus

élevés, environ 7.5 %. Ils font aussi parti des grenats de cette étude ayant les plus hauts indices de réfractions et densités. Je suis étonnée qu'AP09 de couleur brun-rouge, dont l'indice de réfraction et la densité se situent presque au milieu des données obtenues pour AP07 et AP08 (tableau 27), n'ai qu'environ 3% de grossulaire dans sa structure. Des erreurs dans mes manipulations et calculs peuvent être responsable de ce résultat.

2. Raman

Les 12 échantillons de cette étude ont fourni des spectres Raman similaires et caractéristiques des grenats pyrope-almandin, la figure 28 présente les variations les plus fortes de position des pics obtenus pour cet exercice.



Figure 28 : Spectres de 4 échantillons représentatifs de l'allure générale obtenue sur le volume échantillonné.

Les différences chimiques ne sont pas majeures dans la collection de cette étude. Ici j'observe les bandes raman (II) vers 927 cm⁻¹, les bandes (VII) vers 564 cm-1 puis la bande (XI) vers 365 cm⁻¹. Le nombre d'ondes de la bande principale (II) est plus grand que 880 cm⁻¹ et celui de la bande (VII) est plus grand que 551 cm⁻¹, le volume échantillonné est alumineux (AFG, 1992). Le pic principal, représentant une vibration SI-O dans les tétraèdres, varie de 919 à 923 cm⁻¹, leur géométrie est influencée par les cations voisins. En fonction de leurs positions, je peux déterminer quel cation influence leur géométrie : 920 cm⁻¹ = Mg, 917 cm⁻¹ = Fe²⁺, 906 cm⁻¹ = Mn²⁺ et 800 cm⁻¹ = Ca. Ainsi, les cations divalents de cette collection sont Mg et Fe²⁺ (AFG, 1992). Je ne fais aucune distinction particulière selon les origines géographique.

3. Spectres UV Vis



<u>Figure 29</u> : Tableau général UV vis/épaisseur (unité A/mm). Spectres des 4 échantillons représentatifs de la gamme spectrale du volume échantillonné.

Les grenats pyrope (Mg) offrent une large variété de spectre : ils peuvent être caractéristiques de l'almandin, du spessartite ou des deux (Stockton et Manson, 1985). Les 12 grenats présentent au moins une des trois bandes liées au manganèse, Mn²⁺, vers 410, 421 et 430 nm, ainsi qu'un spectre lié à Fe²⁺ avec les absorptions vers 473 et 500 à 576 nm. L'ensemble des spectres présentent un continuum qui augmente vers l'ultra-violet avec un petit pic visible pour AP02, AP04 à AP06 et AP11 entre 360 et 380 nm, selon Sanghsawong et al. (2016) je pourrai l'attribuer à Fe³⁺. De légères absorptions liées au Cr³⁺ vers 675, 687 et/ou 692 nm sont perceptibles.

La couleur semble principalement liée à Fe²⁺ et au transfert de charge Fe²⁺/Ti⁴⁺, entrainant des variations de couleurs pour les almandins[,] pouvant ainsi être rouge, rouge orangé, rosé ou violet (Geiger, 2004). Les faibles concentrations (tableaux 8 et 9) de Cr³⁺ ne me semblent pas pouvoir intervenir dans les raisons de la couleur des grenats pourpre et pourpre rosé, cela devrait être plus conséquent (Fritsch & Rossman, 1987). Je ne fais aucune observation spécifique liée aux origines différentes de l'échantillonnage.

4. Infrarouge

Tous les spectres infrarouge des grenats de cette étude débute à 400 cm⁻¹ et montrent une absorption totale (> 4A). Jusqu'à 1000 cm⁻¹ et au-delà, je ne peux y observer aucun des 17 ou 16 modes actifs, bien que la littérature les mentionne comme récurrents, mais en réflectance (Hofmeister et al., 1996) (figure 14). Aucune distinction n'est observée en fonction des origines géographiques.





J'observe une bande vers 1850 cm⁻¹ que je retrouve sur les spectres du volume échantillonné comme illustrée en figure 31. Cependant, je n'ai pas trouvé de référence bibliographique me permettant de l'identifier, peut être les inclusions communes présentent dans les échantillons en sont responsables.



Figure 31 : Zone infrarouge 1750 à 1950 cm⁻¹

Parmi la collection étudiée seuls AP03 et AP10 possède une petite absorption à 3550 cm⁻¹ montrant ainsi l'élongation symétrique OH (Rossman, 2017). Je peux dire que les grenats de cette collection semblent « assez secs » car il ne se passe pas grand-chose dans cette zone. Aucune distinction n'est faite en fonction des origines géographiques.



Figure 30 : zone infrarouge 3200 à 4000 cm⁻¹

Chapitre V Résumé/Conclusion

La couleur principale pourpre des échantillons est liée à Fe²⁺ et probablement Fe³⁺ et Fe²⁺/Ti⁴. Les régions du vert et jaune du spectre visible sont absorbées, les couleurs transmises, le bleu et le rouge se combinent optiquement en une couleur pourpre. Cette étude illustre aussi la grande miscibilité des grenats : les molécules grossulaire et spessartite sont présentent dans tout le volume échantillonné.

Les grenats rose pourprés et pourpre du volume échantillonné sont à dominance de pyrope (Mg). L'observation des caractéristiques internes, faite grâce à l'utilisation d'un microscope et de grossissements allant de x12 à x60, va aussi dans ce sens : le pyrope est quasi exclut d'imperfections internes (petits cristaux arrondis n'ayant pas de relief) (Gubelin, Koivula, 2005). Ainsi le grenat rhodolite est plus proche du pyrope que de l'almandin, il pourrait être décrit (commercialement) comme pyrope variété rhodolite.

Seule la présence d'un pourcentage de Ca plus conséquent pour les grenats africains que pour les sri lankais permet d'observer une potentielle distinction d'origine géographique. D'autres résultats sur plus d'échantillons seraient nécessaires. Les grenats pyrope-almandin sont abondants. Je doute que la détermination de l'origine géographique soit réalisable et commercialement intéressante pour cette catégorie de gemme.

BIBLIOGRAPHIE

<u>Livres</u>

ASSOCIATION FRANCAISE DE GEMMOLOGIE A.F.G. (2013) Gemmes, juillet 2013, 267 pages.

ASSOCIATION FRANCAISE DE GEMMOLOGIE A.F.G. (1992) La microsonde Raman en gemmologie. Hors-série juin 1992, 60 pages.

CORBET P., COLLINS, A. F. (2002) Verdura, the life and work of a jeweler. Thames & Hudson, U. K., 224 pages. **DEVILLE J. (1995)** Les grenats Minéraux et Fossiles, Hors- série n°.1 juin 1995, 67 pages.

GEM-A (2008) Garnet. Foundation in Gemmology. Gem-A, The gemstones, chapitre 15. 12 pages

GIA (2004) Colored stone : color. Gemmological Institute of America, USA, chapitre 8, 51 pages.

GEOLOGICAL SURVEY AND MINES BUREAU SRI LANKA (2010), Annual Report. Septembre 2010.

GLOBAL INVESTMENT CENTER, INTERNATIONAL BUSINESS PUBLICATION (2013) Sri Lanka. Mineral, mining Sector Investment and Business Guide. Volume 1, Strategic Information and Regulation. Edition 2013 updated, U.S.A., pages 51-52.

GÜBELIN E. J., KOIVULA J. I. (1997) Photo Atlas of inclusions in Gemstones. Troisième édition, ABC Edition, Zurich, Switzerland, 534 pages.

GÜBELIN E. J., **KOIVULA J. I. (2005)** Photo Atlas of inclusions in Gemstones volume 2. Opinio Publishers, Basel, Switzerland, 831 pages.

KELLER P. C., SINKANKAS J., (1992) Gemstones of East Africa. Geoscience Press Inc., 160 pages

POMEROL C., LAGABRIELLE Y., RENARD M., GUILLOT S. (2011) Elément de géologie. 14^{ème} édition. Dunod, Paris, 960 pages.

SCHUMAN W. (2002) Gemstones of the world. Edition 2006, Sterling Publishing Co., Inc., NY, U.S.A., page 120. **WEBSTER R. (2002)** Gems, their sources, descriptions and identification. 5th edition reprinted, Reed Educational and Professional Publishing Ltd., UK, pages 191 à 206.

WINTER COLIN H. (2003) A Students' guide to spectroscopy. Édition 2005, OPL Press, UK, 85 pages.

<u>Articles</u>

ARLABOSSE J. –M. (2004) Identification des grenats gemmes par une méthode dite « méthode limite » issue de la classification de Stockton et Manson. <u>www.geminterest.com</u>, 30/12/2004, 19 pages.

CHOPIN C. (1984) Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the western Alps: A first record and some consequences. <u>Contributions to Mineralogy and Petrol- ogy</u>. Vol. 86, pp. 107-118.

DAHANAYAKE K., RANASINGHE A. P. (1981) Source Rocks of Gem Minerals. A Case Study from Sri Lanka. <u>Mineralium deposita</u>, Department of Geology, University of Peradeniya, Peradeniya, Sri Lanka Vol. 16, pages 103-111

DISSANAYAKE C.B. (1995) Mineral Ressources. <u>Departement of Geology</u>, University of Perandeniya, Sri Lanka.

DISSANAYAKE C.B., RUPANSINGHE M. S. (1986) The Niobium and Yttrium abundances in the sedimentary gem deposit of Sri Lanka. J. Nat. Cown. Sri Lanka, 1986, pages 55-74.

FRITSCH E., RONDEAU B. (2013) Les gemmes de l'état d'Orissa, au Nord Est de l'Inde. <u>Les Gemmes du Gondwana</u>, Les cahiers du règne minéral, n°2, 2013, 3 pages.

FRITSCH E., ROSSMAN G. (1987) An update on Color in Gems, Part 1 : Introduction and colors caused by dispersed metal ions. <u>Gems & Gemology</u>, Fall 1987.

FRITSCH E., ROSSMAN G. (1988) An update on Color in Gems, Part 2 : Colors involving multpiple atoms and color centers. <u>Gems & Gemology</u>, Spring 1988.

GEIGER C. (2004) Spectroscopic investigations relating to the structural, crystal-chemical and lattice-dynamic properties of (Fe2+,Mn2+,Mg,Ca)3Al2Si3O12 garnet: Areview and analysis. <u>EMU Notes in Mineralogy</u>, Vol. 6 (2004), Chapter 14, pages 589–645.

HAENNI H.A. (1999) Les grenats gemmes. <u>Revue de gemmologie 138/139</u>, décembre 1999, pages 50-54.

HANNEMAN W. W. (1983) A new classification for red to violet garnets. <u>Gems & Gemology</u>, Spring 1983, pages 37-40

HOFMEISTER A. M., FAGAN T. J., CAMPBELL K.M., SCHAAL R. B. (1996) Single-crystal IR spectroscopy of pyropealmandine garnets with minor amounts of Mn and Ca. <u>American Mineralogist</u>, Volume 81, pages 418-428.

KOIVULA J.I., KAMMERLLING R.C., FRITSCH E. (1993) Gem News: Gems from Orissa, India. <u>Gems & Gemology</u>, Vol. 29, pages 133-134.

MANSON D.V., STOCKTON C.M. (1981) Gem garnets in the red-to-violet color range. <u>Gems & Gemology</u>, Winter 1981, pages 191-204.

MANSON D.V., STOCKTON C.M. (1985) A proposed new classification for gem-quality garnets. <u>Gems & Gemology</u>, Winter 1985, pages 205-218.

NOVAK G. A., GIBBS G. V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnets. <u>The American Mineralogist</u>, Vol 56, May June 1971, 35 pages.

RONDEAU B., FRITSCH E., (2013) Les gemmes d'Afrique de l'Est : qui est Néoprotérozoïque, qui ne l'est pas ? <u>Les</u> <u>Gemmes du Gondwana</u>, Les cahiers du règne minéral, n°2, 2013, 6 pages.

SIGLEY J. E., DIRLAM D.M., SCHMETZER K., JOBBINS E. A. (1990) Gem Localities of the 1980's. <u>Gems & Gemology</u>, Spring 1990.

SIGLEY J. E., DIRLAM D.M, LAURS B. M., BOEHM E. W., BOSSHART G., LARSON W. F. (2000) Gem Localities of the 1990's. <u>Gems & Gemology</u>, Winter 2000.

SIGLEY J. E., LAURS B. M., JANSE A. J. A. (B.), ELEN S., DIRLA D. M. (2010) Gem Localities of the 2000's. <u>Gems & Gemology</u>, Fall 2010.

SIMONET C. (2000) Geology of the Yellow Mine (Taita-Taveta District, Kenya) and other yellow tourmaline deposits in East Africa. Journal of Gemology, 27, pages 11-29.

SIXTH ANNUAL JOHN SINKANKAS SYMPOSIUM (2008). The Garnet Symposium. San Diego Mineral & Gem Society and the Gemmological Institute of America, U.S. A., 108 pages.

SUPHARAT S., RAYNAUD V., PARDIEU V. (2016) Purple Pyrope-Almandine garnet from Mozambique. <u>Gems &</u> <u>Gemology</u>, Vol 52, n°3.

Mémoires/Thèse

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

MAQUIGNON Yann (2010) Etude spectrale de la solution solide des pyralspite par méthode de réflectance spéculaire en infrarouge. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France, 123 pages.

SIMONET C. (2000) Géologie des gisements de saphir et rubis. L'exemple de la John Saul Mine, Mangare, Kenya. Thèse de Doctorat de Cédric Simonet, Université de Nantes, Nantes, France, 344 pages.

Sites internet

CENTRE DE RECHERCHES PETROGRAPHIQUES ET GEOCHIMIQUES (CRPG) Nancy. La collection de roche et de minéraux référence du CRPG. http://www.crpg.cnrs-nancy.fr/Science/Collection/ClassifMetaOrtho.gif et http://www.crpg.cnrs-nancy.fr/Science/Collection/ClassifMetaSed.gif. Consulté en mars 2017.

GUITARD G., KRISHNAN R. Grenats. Encyclopaedia Universalis, www.universalis.fr/encyclopedie/grenats. Consulté le 16/04/2017.

ROSSMAN G.R. Mineral Spectroscopy Server. Consulté en mars 2017

<u>almandin</u>, 1776. http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/Garnet/Almandine1776_full.jpg. <u>pyrope rosé</u>, GR131. http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/Garnet/g131.gif. <u>pyrope rouge</u>, GRR 1055. http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/Garnet/Pyrope_GRR1055.gif. <u>pyrope</u>, variété rhodolite</u>, GRR 83. http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/Garnet/G83.gif.

RRUFF Raman Spectra database. Consulté en mars 2017.

<u>almandin</u>, R040076. http://rruff.info/almandine/display=default/R040076 <u>pyrope</u>, R050446. http://rruff.info/all/display=default/R050446

pyrope, variété rhodolite, R060445. http://rruff.info/all/display=default/R060445

SMITHONIAN INSTITUTE. http://geogallery.si.edu/index.php/10002886/rhodolite. Consulté en mars 2017.

UNIVERSITE DU MANS. sciences.univ-lemans.fr/IMG/pdf/coursMEB2_2009.pdf. Consulté en mars 2017.

VERDURA. Broche grenade. https://www.1stdibs.com/furniture/more-furniture-collectibles/collectibles-curiosities/books/verdura-life-work-master-jeweler/id-f_780334/

WIKIPEDIA. Consulté en mars 2017.

<u>MEB</u>. https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage.

Rhododendron. www.wikipedia.org/wiki/Rhododendron.

<u>GERBEAUD.</u> Rhododendrons. www.gerbeaud.com/jardin/fiches/rhododendron,1834.html. Consulté en mars 2017.

Articles non référencés dans le texte mais d'intérêt pour le sujet

KOSELOV B.A., GEIGER C.A. (1998) Raman Spectra of silicate garnets. <u>Phys Chem Minerals</u>, (1998) 25, pages 142-151

BERSANI D., ANDO S., VIGNOLA P., MOLTIFIORI G., MARINO I.-G., LOTTICI P. P., DIELLA V. (2009) Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis. <u>Spectrochimica Acta</u>, Part A 73, pages 484–491.

MANNING P. G. (1967) The Optical absorption spectra of the garnets almandine-pyrope and spessartine and some structural interpretations of mineralogical significance. <u>The Canadian Mineralogist</u>, 1967, pages 237-251.

SMITH D. (2005) The RAMANITA method for non-destructive and in situ semi quantitative and chemical analysis of mineral solid solution by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts. <u>Spectrochimica Acta</u> Part A 61, pages 2299-2314.

TARAN M., DYAR D. , MATSYUK S. S. (2007) Optical absorption study of natural garnets of almandine-skiagite composition showing intervalence $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ charge-transfer transition. <u>American Mineralogist</u>, Volume 92, pages 753–760.