

Les grenats de Madagascar : de la prospection à la caractérisation gemmologique



Floriane DURET
Mémoire
Diplôme universitaire de Gemmologie
2015

Résumé

Divers grenats sont recherchés comme gemmes sur l'île de Madagascar : la Tsavorite, une variété vanadifère de grossulaires dont les qualités esthétiques en font une pierre très recherchée dans le monde s'extrait dans les environs de Gogogogo, au Sud de l'île ; le démantoïde, une variété chromifère des grenats calciques, remarquable par sa dispersion (capacité à séparer la lumière blanche en spectre de couleur) est exploité près de Nosy Be, à Antetzambato ; la spessartite, de couleur orange provient du gisement de Tsilaizina ; les grenats almandin – pyrope de couleur rouge à violacée proviennent de la région de Benenitra, Vatomandry et Fianarantsoa. Ils ont une valeur forte inégale.



A lanapera, où ont été extraites des émeraudes de qualité gemme, sont inventoriés des indices de corindons (de qualité pierreux) mais également des grenats de qualité gemme de type rhodolite. Ceux-ci sont extraits tant dans des alluvions que dans l'encaissant, en l'occurrence des gneiss et des amphibolites feldspathiques. Les bruts, aux formes souvent anguleuses, ne dépassent rarement les 10 - 20 grammes. Des observations géologiques à l'échelle kilométrique jusqu'à l'observation de ces minéraux à l'aide du polariscope, outil gemmologique, confirment le caractère de déformation en domaine cassant. Leur couleur variant de l'orange au violet en passant par le rouge violacée, est causée par la présence de Fe^{2+} mais d'autres éléments chromophores sont probablement responsables de ces nuances. La proportion en élément fer a pu être déterminée par les fréquences caractéristiques de vibrations à l'aide des spectres enregistrés à la microsonde Raman mais les résultats de cette méthode sont à prendre avec précaution.

Table des matières

Introduction.....	5
Généralités	6
1. Histoire et application	6
2. Structure cristallochimique des grenats.....	7
3. Solutions solides	9
4. Couleur	10
4.1. <i>La lumière</i>	10
4.2. <i>L'œil humain</i>	11
4.3. <i>L'objet</i>	12
5. Genèse.....	13
Cause de la couleur : phénomène d'absorption	14
1. La coloration par absorption de la lumière par les ions de transition.	14
2. La coloration par transfert de charge.....	15
3. La couleur des grenats, familles des pyralspites	16
3.1. <i>Spessartites</i>	16
3.2. <i>Pyrope</i>	16
3.3. <i>Almandin</i>	17
3.4. <i>Les bandes d'absorption typiques</i>	17
Diffusion Raman	18
1. L'origine de la diffusion Raman	18
2. L'acquisition d'un spectre.....	19
Madagascar : géologie et gîtologie des gemmes	20
1. La ceinture métamorphique mozambicaine du supercontinent Gondwana ...	20
2. Les grands domaines lithotectoniques de Madagascar	21
3. Inventaire minéralogique	23
Techniques analytiques gemmologiques	25
1. Matériels étudiés.....	25
2. Outils de gemmologies classiques.....	27
2.1. <i>Le polariscope</i>	27
2.2. <i>La balance hydrostatique</i> :	28
2.3. <i>Spectroscope à main</i> :.....	28
3. Sphère intégrante.....	29
4. Microsonde Raman	29

Résultats et discussions.....	31
1. Les outils de gemmologie classiques.....	31
2. Les spectres d'absorption.....	31
3. Les spectres Raman	34
Conclusion	41
Références.....	42
Glossaire	44
Annexes	

Table des illustrations

Figure 1 : structure cristallochimique de l'almandin à gauche (pôle ferreux) et pyrope à droite (pôle manganésifère).....	7
Figure 2 : projection stéréographique du système cubique.	8
Figure 3 : formes dérivés du système cubique, d'après Sinkankas, 1964, Great balls of fire.	8
Figure 4 : les séries continues et discontinues des grenats et leurs couleurs (A. Bréal, 2010).....	9
Figure 5 : nature et propagation d'une onde électromagnétique (d'après Bonn et Rochon, 1992) ..	10
Figure 6 : le spectre électromagnétique	11
Figure 7 : spectre de la lumière visible, faisceau lumineux d'une source à origine thermique, décomposé à l'aide d'un prisme.....	11
Figure 8 : la perception des couleurs de l'oeil humain	11
Figure 9 : interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière - Absorption, réflexion, transmission, d'après Bonn et Rochon, 1992.....	12
Figure 10 : polyèdres de coordination et nombre de coordinence.	14
Figure 12 : spectre d'absorption d'un pyrope (http://minerals.gps.caltech.edu)	16
Figure 11 : spectre d'absorption d'une spessartite quasi pure (http://minerals.gps.caltech.edu)	16
Figure 13 : spectre d'absorption d'un almandin (http://minerals.gps.caltech.edu).....	17
Figure 14 : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser (diagramme de Jablonski).....	18
Figure 15 : schéma de principe d'un spectromètre Raman	19
Figure 16 : les limites de la MB en Afrique de l'Est et Madagascar (F. Duret & A. Fromageot, 2010) 20	
Figure 17 : les grands domaines tectono-métamorphique de Madagascar (BRGM).....	22
Figure 18 : carte de répartition des sites et indices de gemmes	24
Figure 19 : carte de localisation des échantillons prélevés.....	25
Figure 20 : diagramme ternaire des échantillons du Ruff	27
Figure 21 : schéma de principe d'un spectroscopie d'absorption (geminterest.com)	28
Figure 22 : photo et schéma d'installation du dispositif	29
Figure 23 : Spectromètres Renishaw et Aramis	30
Figure 24 : spectres d'absorption des différents échantillons étudiés.	33
Figure 26 : spectres RAMAN réalisés avec le spectromètre ARAMIS.....	34

Figure 25 : relation nombre d'onde et compositions des grenats (D. Bersani & al.).....	34
Figure 27 : spectres normalisés RAMAN réalisés avec le spectromètre ARAMIS	35
Figure 28 : spectres RAMAN réalisés avec le spectromètre RENISHAM	35
Figure 29 : comparaison des spectres RAMAN du spessartite.....	36
Figure 30: comparaison des spectres RAMAN du grossulaire.....	36
Figure 31 : spectre de luminescence du Grossulaire enregistré avec le laser source à 532nm.....	37
Figure 32 : spectres RAMAN des pyropes almandins du Ruff.....	37
Figure 33 : spectres normalisés RAMAN des pyropes et almandins du Ruff.....	38
Figure 34: graphes de corrélation entre % almandin et fréquences vibrationnelles raman	40
Figure 35 : tableau illustrant l'ordre de remplissage des électrons dans les différentes couches et sous-couches atomiques	
Figure 36 : exemple de dédoublement des niveaux d'énergie des orbitales d selon la géométrie du cristal	
Tableau 1 : récapitulatif des différents contextes de formation des grenats (A. Bréal, 2001)	13
Tableau 2 : couleur idiochromatique des grenats en fonction des cations métalliques 3d présents et de leur localisation dans la structure du grenat (A. Bréal, 2010) :.....	15
Tableau 3 : Liste des échantillons analysés et les spectres traités à partir de la base de données de Ruff.....	26
Tableau 4 : composition en pourcentage des échantillons des Ruff et pics de déplacement Raman caractéristique de chacun des échantillons	38
Tableau 5 : Pourcentage en Fe ²⁺ déterminé pour les trois échantillons de Madagascar	39

Introduction

Le mot « Grenat » m'évoquait auparavant le métamorphisme et l'orogénèse alpine. C'est à la suite de mes voyages à Madagascar que je découvre la richesse, la diversité et la beauté de ces pierres. Du secteur où nous étions basés, nombre de grenats étaient trouvés dans les batées, initialement utilisées pour la recherche de l'or. Différents travaux ont été entrepris. Le projet est né de les caractériser, savoir si des distinctions apparaissent en fonction de leur site d'origine.

Ce mémoire est divisé en 4 grandes parties. La première partie est rédigée dans le but de rendre ce mémoire accessible au plus grand nombre. C'est une compilation succincte des connaissances à avoir sur les grenats et permettant ainsi une meilleure compréhension des notions évoquées par la suite. La deuxième porte sur les phénomènes physiques à l'origine de différence au sein de la famille des grenats mais également des outils analytiques utilisés. Une troisième partie présente l'histoire géologique de Madagascar. La dernière partie traite des échantillons analysés, les méthodes analytiques mises en œuvre, les résultats et les interprétations. Un lexique est ajouté en fin de mémoire, avant les annexes.

Généralités

1. Histoire et application

Les grenats sont particulièrement utilisés par les pétrographes. En effet, la chimie des grenats, les isotopes de l'oxygène et les inclusions fluides fournissent des informations quant à la pression et la température atteinte lors de la cristallisation, permettant ainsi de reconstituer l'histoire de la roche. Les études ont ainsi mis en évidence des grenats andradite formés à une température de moins de 150°C à proximité des dorsales océaniques (Gutzmer et al., 2001), tandis que les grenats en inclusion dans les diamants, trouvés dans les roches volcanique du Pacifique se sont formés à des températures de plus de 1500°C et jusqu'à 550 km dans le manteau (Collerson et al., 2000).



Aucune autre espèce minérale ne peut se former sur une plage de température et pression si étendue.

Mais les grenats sont également utilisés en joaillerie depuis plusieurs milliers d'années. Les plus vieux objets découverts datent de 3250 avant JC tels que des diadèmes Egyptiens et des sceaux sumériens.

Le grenat se démocratise avec la conquête de l'Empire Perse par Alexandre le Grand et de nouveaux marchés internationaux se développent alors. Théophraste (372-287 av. JC) mentionne dans son manuscrit minéralogique des pierres rouges ressemblant à du charbon ardent et lui donne le nom de "anthrax". Dans le monde latin, il est nommé escarboucle (en latin carbunculus). Un véritable commerce se met alors en place contrôlé par trois ports Carthage (Tunisie), Marseille (France) et Miletus (Turquie). Pour approvisionner ces centres de négoce et de tailles, les gîtes supposés seraient situés en Afrique, dans les Alpes ou encore en Inde comme le mentionne Pliny (Great balls of fire, 2008). Au Moyen Age (4^{ème} siècle), la joaillerie est caractérisée par l'apparition d'une nouvelle technique : le cloisonné où le grenat est particulièrement prisé (Farges, 1998). Les grenats, des pyropes en l'occurrence, proviennent de Bohême (région historique d'Europe Centrale).

En industrie, les grenats artificiels ont d'autres applications que l'utilisation comme gemme en joaillerie. Par exemple, les grenats fer-yttrium (YIG) ont des propriétés magnétiques et sont utilisés comme capteurs, servo-commandes et comme substrat de micro-ondes. Ils sont aussi largement employés en tant qu'abrasifs (pyrope).

2. Structure cristallographique des grenats

Les grenats sont une famille de minéraux appartenant au groupe des **néosilicates** et qui cristallisent dans le **système cristallin cubique**. Leur structure a été étudiée pour la première fois par Menzer (1926, 1928).

La formule générale (Geller, 1967) s'écrit $X_3Y_2(SiO_4)_3$, où X et Y représentent un cation ayant une coordinance très précise et occupant une cavité au sein d'un polyèdre élémentaire. Un grenat est l'assemblage de trois polyèdres : un tétraèdre $(SiO_4)^{4-}$, un dodécaèdre (cube déformé à 12 faces) où se place X, et un octaèdre où se place Y. Ils s'assemblent en mettant en commun des sommets ou des arêtes (Figure 1). Les tétraèdres silicatés n'ont aucun attachement entre eux, ils sont isolés les uns des autres dans la structure cristalline. C'est pourquoi les grenats se classent parmi les néosilicates (de 'nesos', île en grec).

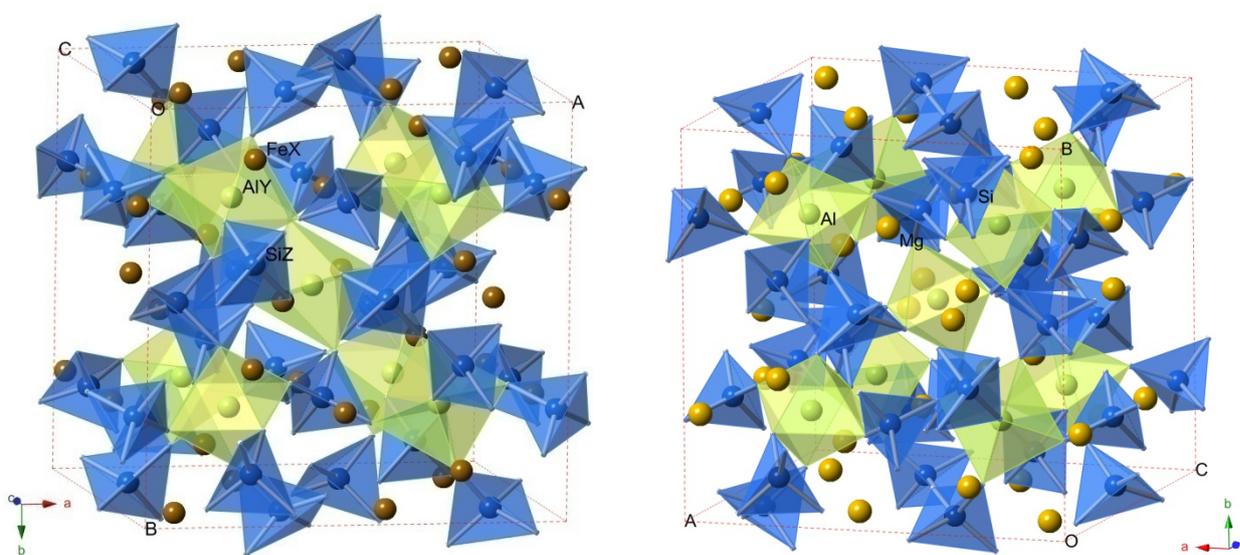


Figure 1 : structure cristallographique de l'almandin à gauche (pôle ferreux) et pyrope à droite (pôle magnésien)

Très rarement, le Si (cation Z) du site tétraédrique peut être substitué par Al^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Ti^{4+} (Ackermann & al., 2008). Ces substitutions ne sont pas sans conséquences, elles déforment les polyèdres et modifient la structure cristalline.

Le système cubique est le système cristallin qui a le plus d'axes de symétrie. Il est caractérisé par (Figure 2) : trois axes d'ordre 4, respectivement perpendiculaires à trois miroirs, quatre axes d'ordre 3 (caractéristique du système cubique), six axes d'ordre 2 perpendiculaires à 6 miroirs et un centre de symétrie ; ce qui peut se noter : $3A4/3M 4A3 6A2 /6M C$.

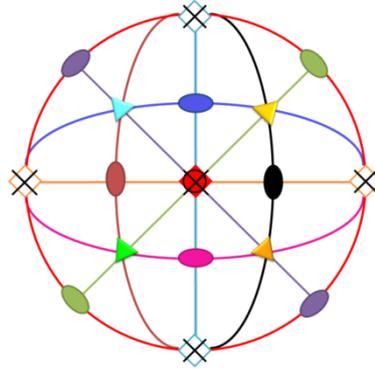


Figure 2 : projection stéréographique du système cubique.

Les axes d'ordre 4 sont représentés par un carré avec une croix ; les triangles matérialisent chacun un axe d'ordre 3 ; les ovales l'axe d'ordre 2 ; les traits de différentes couleurs, les plans et le centre de symétrie correspond au carré rouge (également un axe d'ordre 4).

Dans la nature, le grenat se présente selon différents habitus : cube (rare), octaèdre (très rare), triocatèdre, tétrahexahèdre, hexoctaèdre (fréquent), dodécaèdre et trapézoèdre. Ces deux dernières formes sont les plus courantes (Figure 3).

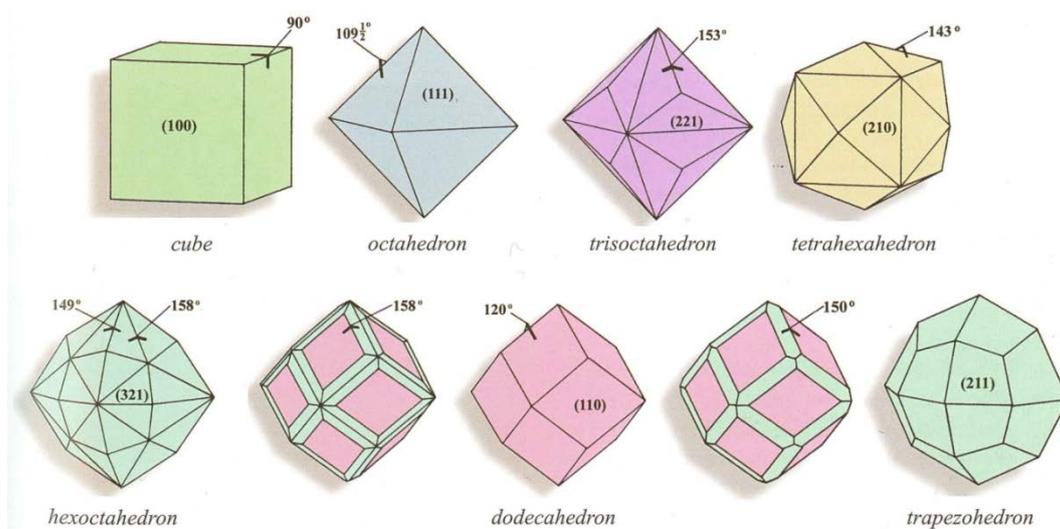


Figure 3 : formes dérivées du système cubique, d'après Sinkankas, 1964, Great balls of fire.

Les figures bicolorées correspondent à des combinaisons d'habitats. Les habitats les plus courants sont les dodécaèdres et les trapézoèdres.

3. Solutions solides

Quinze espèces minérales sont regroupées sous le terme 'grenat'. De part la variété des cations qui peuvent se placer en site X et Y, plusieurs combinaisons d'éléments sont possibles. Une première classification permet de distinguer deux grandes familles :

- ∠ Les grenats alumineux, dont le site Y est occupé par le cation Al^{3+} . Ils constituent le groupe des 'pyralspites' (pour **Pyrope**, **Almandin**, **Spessartite**) ;
- ∠ Les grenats calciques, dont le site X est occupé par le cation Ca^{2+} . Ils constituent le groupe des 'ugrandites' (pour **Uvarovite**, **Grossulaire**, **Andradite**).

Ces deux familles peuvent se représenter comme des **diagrammes ternaires** dont chaque sommet correspond un principal pôle pur des grenats gemmes satisfaisant à une formule chimique théorique (Figure 4). Chaque pôle pur possède une couleur typique (minéral idiochromatique) ou incolore (cf. Cause de la couleur : phénomène d'absorption §3 La couleur des grenats, familles des pyralspites p.16). Dans la nature, il est très rare de rencontrer de tels échantillons. On rencontrera le plus souvent des membres intermédiaires entre les principaux pôles purs soit une **solution solide**.

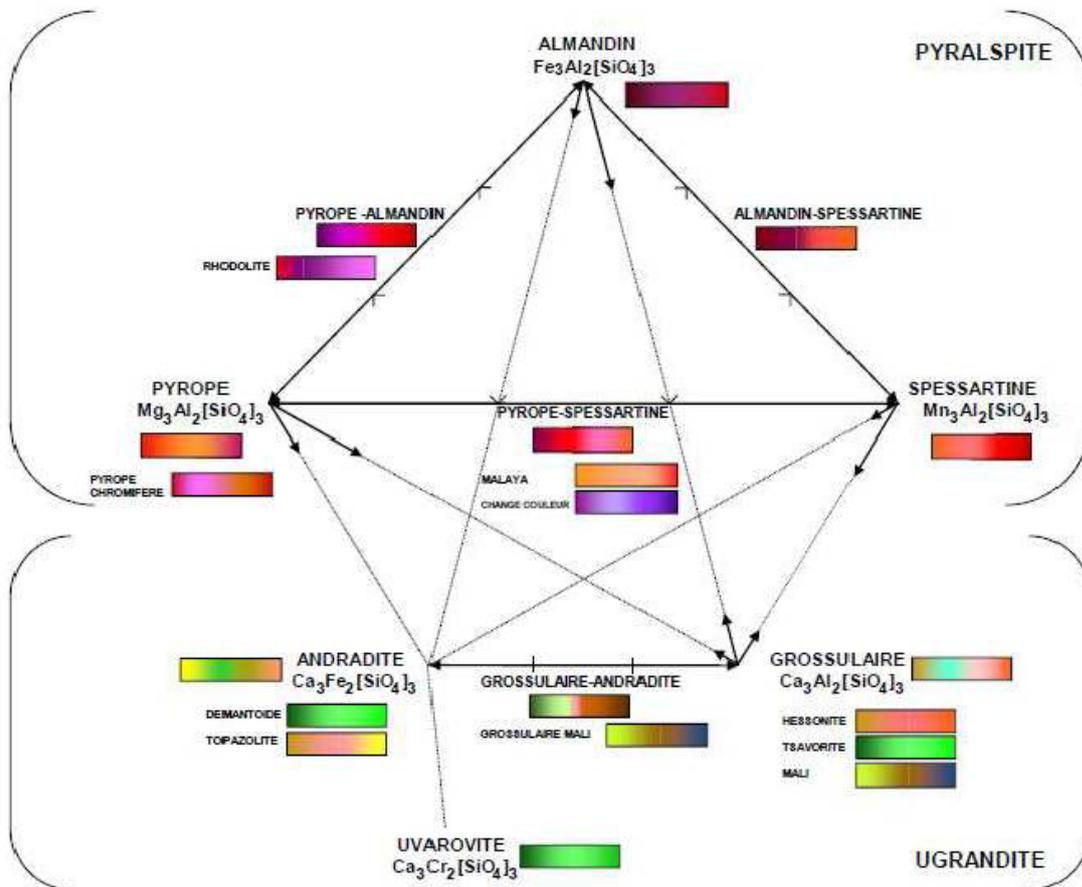


Figure 4 : les séries continues et discontinues des grenats et leurs couleurs (A. Bréal, 2010)

4. Couleur

Toutes les couleurs sont représentées dans la famille des grenats, même la couleur bleue, suite à la découverte en 1999, d'un nouveau site à proximité de Bekily, Madagascar (Gems & gemology, vol.35, p.197).

Les causes de la couleur sont le résultat de l'**interaction** de trois facteurs : la source lumineuse, l'observateur et l'objet.



On distingue la coloration idiochromatique, intrinsèque au minéral car élément chromophore inclut dans la formule chimique de la gemme, en opposition à allochromatique, due à des ions présents en faibles quantités dans le minéral. Ce sont principalement des impuretés et n'apparaissent donc pas dans la formule du minéral.

4.1. La lumière

La lumière est un rayonnement électromagnétique (Figure 5). Une onde électromagnétique comporte à la fois un champ électrique et un champ magnétique oscillant à la même fréquence. La propagation de ces ondes s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Dans le vide, la vitesse de propagation (c) est de $300\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

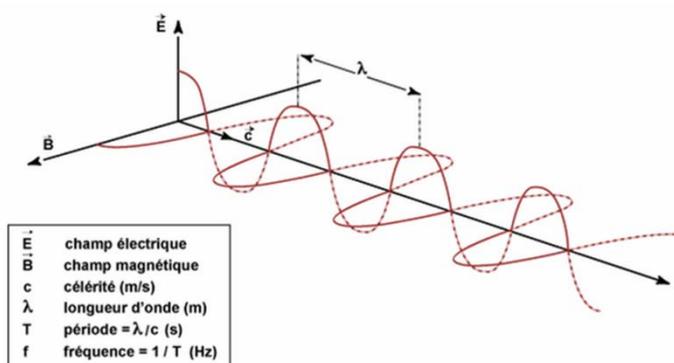


Figure 5 : nature et propagation d'une onde électromagnétique (d'après Bonn et Rochon, 1992)

Une onde électromagnétique est caractérisée par plusieurs grandeurs physiques :

- ∠ La longueur d'onde (λ) : caractère oscillatoire périodique de l'onde dans l'espace [m]
- ∠ La période (T) : temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle [s]
- ∠ La fréquence (ν) : nombre de cycles par unité de temps [Hz ou s^{-1}]

La longueur d'onde se traduit par la relation suivante : $\lambda = \frac{c}{\nu}$

On peut également considérer la lumière comme un flux de particules énergétiques dénuées de masse, appelées photons.

$$E = h \nu$$

Avec E : l'énergie de l'onde électromagnétique
 ν : la fréquence de l'onde
 h : la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.S)

Ainsi les rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'onde véhiculent davantage d'énergie que les rayonnements de grande longueur d'onde.

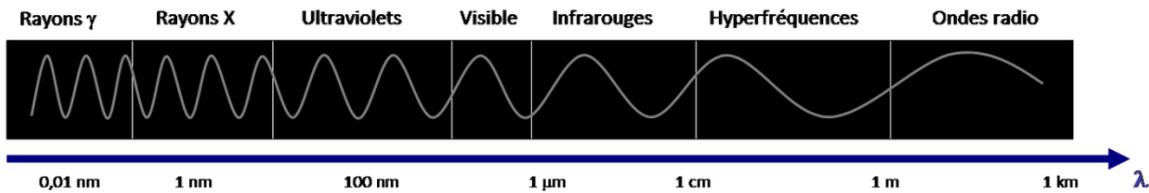


Figure 6 : le spectre électromagnétique

On distingue deux sources lumineuses :

- ∠ Les sources dont l'émission de lumière est d'origine thermique (Soleil, lampes à incandescences, halogènes, flamme d'une bougie)
- ∠ Les sources dont l'émission a lieu sans échauffement, mais par excitation (tubes fluorescents, gaz excité par une tension électrique, lasers, diode électroluminescentes).

En gemmologie, on s'intéressera essentiellement au spectre du visible (Figure 7). En spectroscopie RAMAN, les phénomènes de luminescence dans l'infrarouge et l'ultra-violet pourront être étudiés.

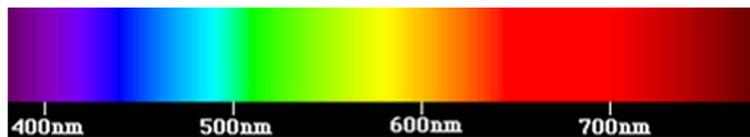


Figure 7 : spectre de la lumière visible, faisceau lumineux d'une source à origine thermique, décomposé à l'aide d'un prisme

4.2. L'œil humain

La lumière traverse le cristallin, est focalisée sur la rétine qui contient des bâtonnets et des cônes sensibles à la lumière et est ensuite transmise par le nerf optique jusqu'au cerveau (Figure 8).

Les bâtonnets sont bien plus sensibles à la lumière que les cônes. Ils nous permettent de voir dans la pénombre mais pas de distinguer les couleurs.

Les cônes, moins nombreux et moins sensibles à la lumière, fournissent une réponse photométrique et chromatique, grâce à des pigments dont les maximums d'absorption se situent dans le bleu, le vert ou le rouge. La gamme de couleurs que nous percevons a pour origine l'ensemble de ces trois réponses fondamentales.

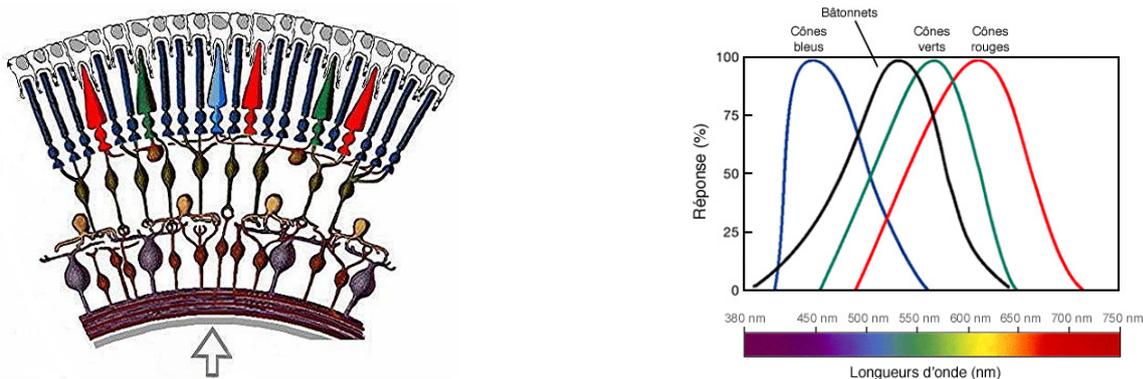


Figure 8 : la perception des couleurs de l'œil humain

L'œil humain n'est capable de capter le rayonnement que dans une fenêtre très étroite du spectre électromagnétique, celle correspondant au domaine du visible (longueurs d'onde comprises entre 400nm et 750nm) (Figure 8).

4.3. L'objet

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique atteint un objet, certaines longueurs d'onde sont absorbées tandis que d'autres sont réfléchies par l'objet (Figure 9). Une partie du rayonnement peut éventuellement être transmise à travers l'objet si celui-ci est plus ou moins transparent, avec un changement de direction de la propagation dû à la réfraction. La partie du rayonnement qui est absorbée modifie l'énergie interne de l'objet et produit de la chaleur qui sera réémise sous forme d'un rayonnement à une plus grande longueur d'onde.

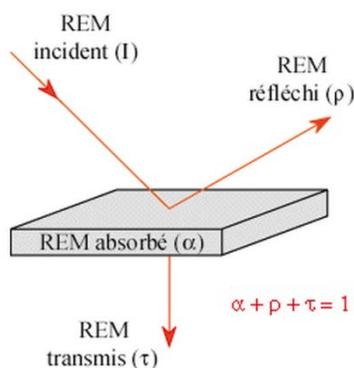


Figure 9 : interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière - Absorption, réflexion, transmission, d'après Bonn et Rochon, 1992.

Tous les objets sont ainsi caractérisés par un coefficient d'absorption (noté α), un coefficient de réflexion (noté ρ) et un coefficient de transmission (noté τ).

Le phénomène d'absorption qui nous intéresse plus particulièrement est davantage développé dans le chapitre Cause de la couleur : phénomène d'absorption.

5. Genèse

Les grenats se forment sous des conditions de pressions et des domaines de températures très larges. On les retrouve dans des contextes géologiques variés, bien que les grenats issus de métamorphisme tant de haute pression (contexte de subduction par exemple) que de contact avec phénomène de métasomatose (skarn) soient les plus représentés. Le tableau ci-dessous (Tableau 1) fournit un aperçu des différentes conditions dans lesquelles se forment les grenats.

Tableau 1 : récapitulatif des différents contextes de formation des grenats (A. Bréal, 2001)

Processus	Groupe de roche		Grenat	Exemple
Magmatiques	ultrabasiques	péridotite	uvarovite	Russie
	acides	Granodiorite granite	almandin	St Jacut (22) Caladroi (64)
	Alcalines	Kimberlite	pyrope	Afrique du sud
Pegmatitiques	acide	granite	Spessartine	Madagascar, Brésil, Chine
hydrothermaux	Basiques à ultrabasiques		mélanite	Mali
Post volcaniques	Fumerolles sur trachytes			Menet (15)
Métamorphisme de contact, Métasomatose post magmatiques MT-BP	Calco-magnésiens	skarn	Grossulaire, andradite	Costabonne (65)
	Schiste, grès	cornéennes	Almandin, andradite, sciagite	Flamanville (50)
Métasomatose post obduction MT-BP	Basiques à ultra basiques	amphibolites		Asbestos (Canada), Val d'Ala (Italie)
Métamorphisme régional Métamorphisme de collision	Acide, pélitiques	Micaschistes	Almandin, pyrope, rhodolite	Le Conquet (29) Massif des Maures (83), Bas limousin (86), Deux - Sèvres (79)
	Faciès des schistes bleus BT-MP		Spessartine, almandin	
	Faciès des amphibolites MT-MP		Almandin, grossulaire	
	Faciès des granulites HT-MP		Almandin	
Métamorphisme de subduction	Mafiques à ultramafiques	Faciès des schistes bleus MT-MP	Spessartine, Almandin	Ile de Groix(56), région nantaise
	Mafiques à ultramafiques	Faciès des éclogites HT-HP	Spessartine, Almandin, pyrope	Ile de Groix(56), région nantaise (44-85)
	Acides, pélitiques	micaschistes	Almandin	Ile de Groix(56)

Cause de la couleur : phénomène d'absorption

Pour la coloration des grenats, deux mécanismes principaux rentrent en jeu faisant intervenir soit les ions de transition ou théorie des ligands soit un transfert de charge.

1. La coloration par absorption de la lumière par les ions de transition¹.

Les éléments de transition de la 4^{ème} ligne dans le tableau de Mendeleiev présentent une structure électronique de type $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^x$, $x=1$ à 9 , soit une couche $3d$ incomplète. Ils présentent plusieurs degrés d'oxydation.

Dans un cristal ionique, le cation est placé au centre d'un polyèdre d'anions (oxygène le plus souvent) (Figure 10). Il apparaît des interactions électrostatiques (champ cristallin) entre le cation et les anions ou **ligands** considérés comme des charges négatives ponctuelles. L'interaction entre les électrons du cation et les ligands, répulsive, ne présente pas la même intensité en fonction des orbitales électroniques et de la symétrie de l'édifice considéré, faisant apparaître deux niveaux d'énergie. On dit qu'il y a levée de dégénérescence.

Du fait de la présence de ces deux niveaux d'énergie, le cation est sensible à la lumière. L'arrivée de photon sur le cation peut permettre le saut d'un électron à un autre niveau d'énergie, moyennant l'absorption de l'énergie $\Delta 0$. Selon l'amplitude du gap $\Delta 0$, la couleur du photon correspondant diffère, modifiant ainsi le domaine d'absorption du cation et par conséquent la couleur du minéral.

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

- La symétrie (ou polyèdre de coordination) de l'édifice cristallin (octaédrique, tétraédrique,...)
- La taille du cation
- La charge du cation
- La nature de la liaison (purement ionique ou covalente).

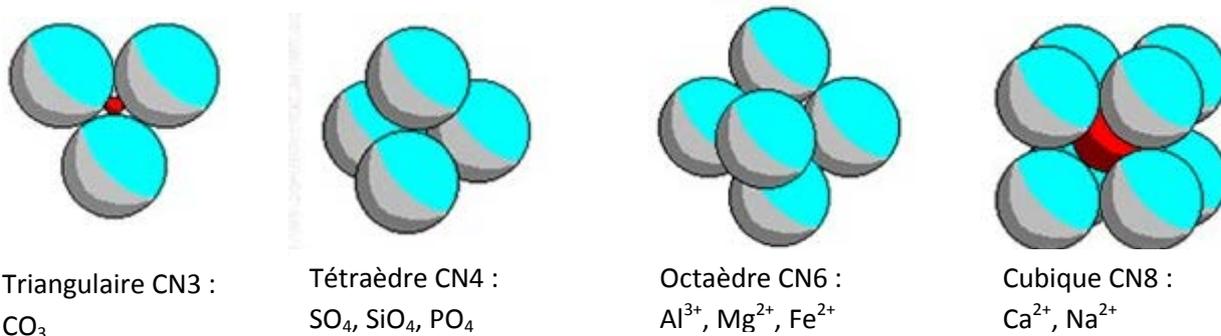


Figure 10 : polyèdres de coordination et nombre de coordinence.

¹ Pour plus de détails, consulter l'Annexe 3 : Pour aller plus loin.... Cause de la couleur

Il est possible de déterminer la coloration induite par les cations métalliques, en fonction de leur charge et de leur site dans la maille élémentaire (Tableau 2). Toutefois, dans les grenats peuvent coexister plusieurs cations métalliques, cas très fréquent (pour rappel solutions solides) et ainsi engendrer une combinaison d'absorptions et donc diverses nuances.

Tableau 2 : couleur idiochromatique des grenats en fonction des cations métalliques 3d présents et de leur localisation dans la structure du grenat (A. Bréal, 2010) :

Cation	Symétrie	Couleur	Grenat
V ³⁺	Octaédrique	Vert	Tsavorite
Cr ³⁺	Octaédrique	Vert bouteille	Uvarovite
Mn ²⁺	Cubique	Orange	Spessartite
Mn ³⁺	Octaédrique	Rose	Grossulaire
Fe ³⁺	Octaédrique*	Jaune brun	Andradite
Fe ³⁺	Octaédrique**	Rouge violet	Pyrope
Fe ²⁺	Cubique	Rouge	Almandin Pyrope

* Dans les silicates ferriques

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

2. La coloration par transfert de charge

Il arrive qu'un électron puisse se déplacer au-delà de l'ion le plus proche. Par exemple, deux ions métalliques peuvent échanger des électrons. Ce processus influence alors fortement la couleur d'une gemme. On parle de transfert de charge d'intervalence (en anglais IVCT) (*E. Fritsch et G. Rossman, 1999*).

Transfert de charge Fe²⁺ > Fe³⁺. C'est le cas de l'Aigue-Marine, l'absorption de ce phénomène intervenant fortement dans le jaune et l'orange, colore ainsi le béryl en bleu. Ce type de transfert est également la cause principale des grossulaires de couleurs jaune, orange, orange-brun, brun et incolore mais peut jouer un rôle secondaire dans la case de la couleur du pyrope almandin (*D. Flies, 2007*).

Transfert de charge Fe²⁺ > Ti⁴⁺. L'absorption du transfert de charge Fe²⁺ - Ti⁴⁺ se trouve dans le domaine 520-620nm (entre le vert et le jaune). Assez diffus, il peut être confondu avec la bande d'absorption de transfert de charge Fe²⁺ - Fe³⁺. Domaine de sensibilité maximale de l'œil humain, les minéraux nous apparaîtront davantage pourpre à violacé (*A. Bréal, 2010*).

Si les deux transferts de charge s'opèrent dans un même minéral, alors celui-ci nous paraîtra bleu (cas des cyanites et des saphirs).

3. La couleur des grenats, familles des pyrospites

3.1. Spessartites

Les spessartites ont la particularité d'être colorée idiochromatiquement par la présence de manganèse Mn^{2+} en coordination cubique déformée (*Manning, 1967a*). Une nuance brune peut apparaître dès lors qu'un mélange avec l'almandin s'opère. Le manganèse est responsable de l'absorption des faibles longueurs d'ondes (Figure 11).

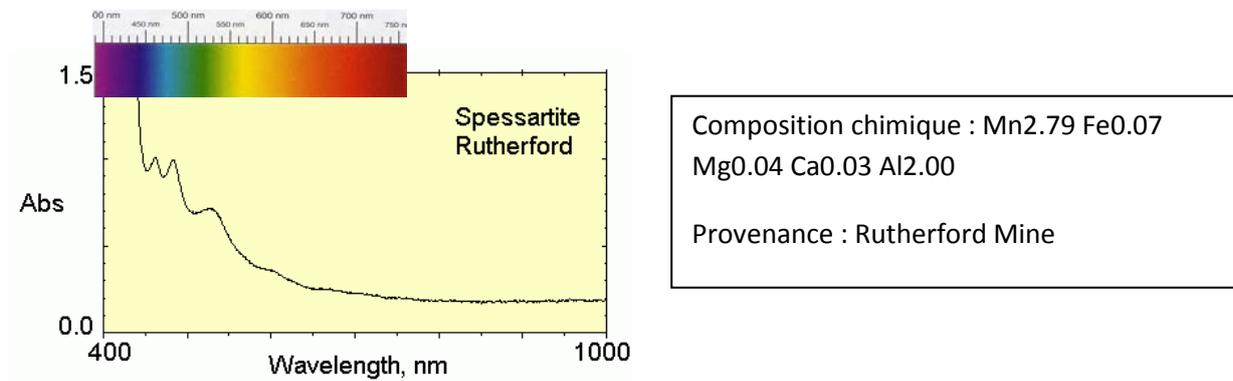


Figure 11 : spectre d'absorption d'une spessartite quasi pure (<http://minerals.gps.caltech.edu>)

3.2. Pyrope

Ne renfermant pas de cation 3d dans sa forme pôle limite pur, le pyrope est naturellement incolore. A l'état naturel, il n'en existe pas étant particulièrement sensible à la substitution par des cations tels que Fe^{2+} et Mn^{2+} . Ainsi lorsque le pyrope contient entre 10 à 40% de composante almandin, il devient alors rouge (Figure 12). L'augmentation de Mn^{2+} fait apparaître la couleur orange qui tend vers la couleur du pôle spessartite. Les grenats pyrope-spessartite, nommé « malaya » (changement de couleurs en fonction de la nature de la lumière incidente) de Madagascar présentent des couleurs variant de rose (avec un rapport $FeO : MnO$ grand) à orange rose (avec un rapport $FeO : MnO$ petit). Des traces de V^{3+} et/ou de Cr^{3+} peuvent également contribuer à la couleur rose (*D. Flies, 2008*).

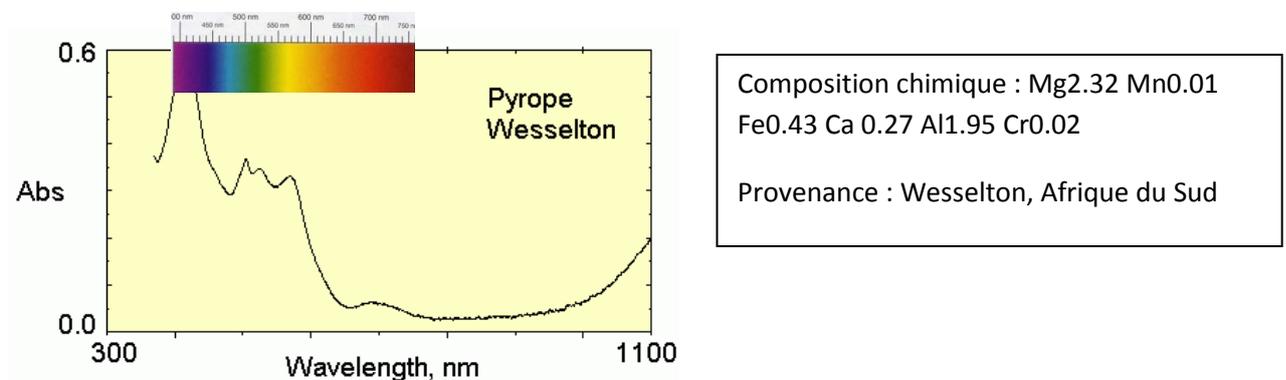


Figure 12 : spectre d'absorption d'un pyrope (<http://minerals.gps.caltech.edu>)

3.3. Almandin

La couleur d'un grenat est souvent assimilé à la couleur de l'almandin c'est à dire rouge brunâtre. L'almandin est le grenat le plus répandue de part ses éléments qui sont parmi ceux les plus abondants dans la croûte terrestre. Sa couleur est causée par le Fe^{2+} en site pseudo cubique (Manning, 1967b) qui provoquent des bandes d'absorption relativement larges (Figure 13). Les rhodolites, solution solide de pyrope et d'almandin, présentent des teintes roses à pourpres dû également au Fe^{2+} dont la concentration est moindre. Le nom rhodolite est une appellation commerciale. D'autres composants mineurs tels que le Mg^{2+} , Ti^{4+} et même Fe^{3+} (en site octaédrique) engendrent des modifications dans les spectres d'absorption à l'origine même de la grande diversité de nuances qui s'observent (D. Flies, 2008).

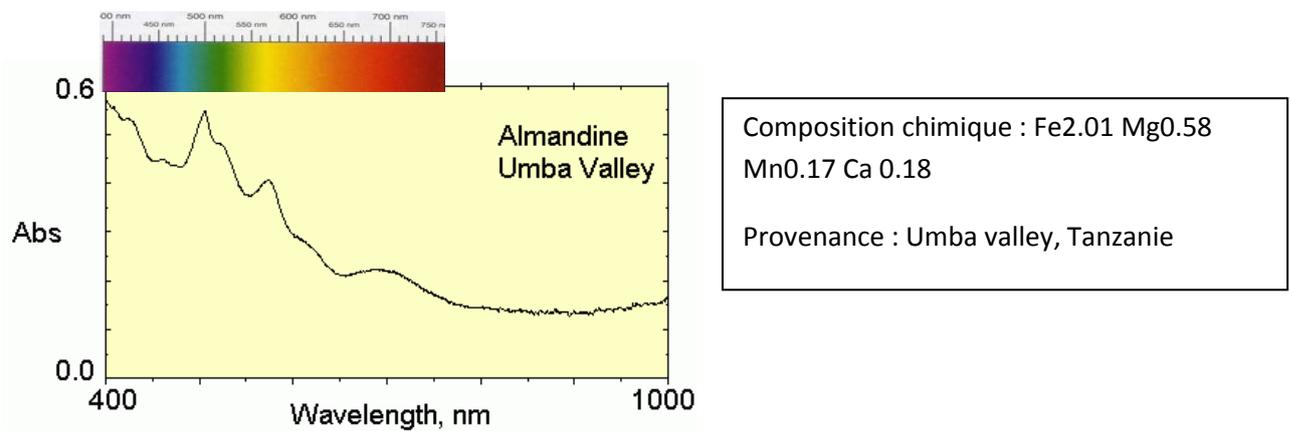


Figure 13 : spectre d'absorption d'un almandin (<http://minerals.gps.caltech.edu>)

3.4. Les bandes d'absorption typiques

La mise en corrélation des longueurs d'ondes des absorptions avec les éléments responsables sont le résultat des travaux de G.R. Rossman, D. Flies, de la base de données de l'Institut Technologique de Californie mais aussi de la base de données de l'Institut de Gemmologie d'Amérique (GIA). Les bandes d'absorption liées au Fe^{2+} sont situées à 459, 503, 525, 569, 610 et 687 nm. Celles du Mn^{2+} sont situées à 410, 421, 430, 459 et 483 nm. Le Cr^{3+} contribue à l'absorption à 421, 461 et 570 nm mais peut subir la superposition de l'absorption du manganèse pour le pic à 421 nm et du vanadium pour le pic à 570 nm. Une bande d'absorption à 430 nm peut également être attribué au Fe^{3+} . Les phénomènes d'absorptions sont donc complexes et l'on note que certaines longueurs d'onde sont identiques pour deux éléments (D. Flies, 2008). Les nuances de couleurs observées pour chaque grenat sont illustrées en Figure 4.

Diffusion Raman

1. L'origine de la diffusion Raman

Lorsqu'une lumière monochromatique arrive sur la surface d'un minéral, une première partie de la lumière est réfléchiée par la surface ou les premières couches d'atomes. Une seconde partie est transmise suivant les règles classiques d'angle et vitesse dans les cristaux isotropes et anisotropes. Une troisième partie est absorbée et transformée en chaleur tandis qu'une quatrième partie, moins connue, est diffusée dans toutes les directions (H.J. Schubnel, 1992). Ce dernier phénomène comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti Stokes) (Figure 14). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

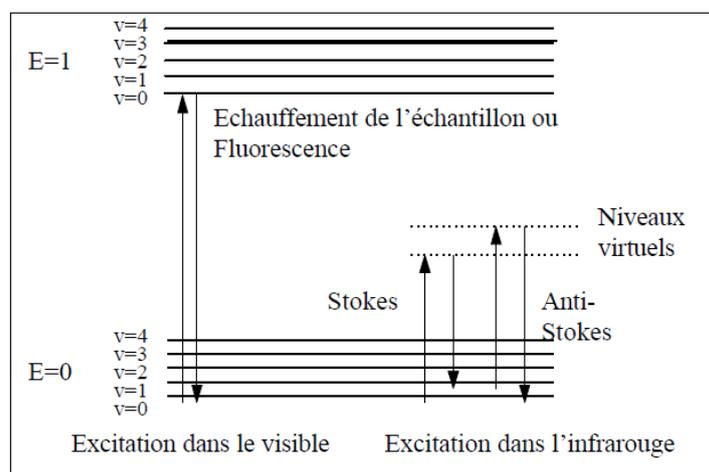


Figure 14 : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser (diagramme de Jablonski)

(1) La molécule excitée retombe sur son niveau vibrationnel d'origine ($v=0$) en réémettant un photon de même énergie que le photon incident c'est la diffusion Rayleigh ; (2) la molécule excitée retombe sur un niveau supérieure ($v=1$ par exemple) par rapport à son niveau vibrationnel d'origine : dans ce cas, l'émission de lumière se produit par une fréquence inférieure à celle de la lumière incidente ($v_1 < v_0$) : c'est la diffusion Raman Stokes ; au contraire la molécule excitée retombe sur un niveau d'énergie inférieur à celui d'origine avec une émission de lumière de fréquence supérieure à celle du photon incident ($v_1 > v_0$) : c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Le nombre de pics de vibration Raman dépend à la fois du nombre d'atomes dans chaque formule unitaire de la maille cristalline d'un minéral et de sa symétrie. L'effet Raman a besoin de régularité c'est-à-dire de la répétition d'un même motif (« molécule ») de vibration comme c'est le cas pour un cristal parfait. Dans une solution solide, un atome remplace un autre, par exemple Mg^{2+} par Fe^{2+} dans la série $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (pyrope) – $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ (almandin) des grenats. Un élément nouveau, avec sa charge et/ou son rayon atomique différent par rapport à l'ancien élément, change l'énergie de toutes les vibrations Raman qui concerne le site cristallin contenant cet élément. En conséquence, le nombre d'onde change pour tous les pics concernés par cet échange. Mais la plupart des pics sont impliqués, même si l'effet n'est pas significatif, car un échange d'atome dans un site provoque de légers changements dans les distances et les angles des liaisons de toute la structure cristalline (H.J. Schubnel). Dans les séries des grenats, le pic Raman le plus intense 900 cm^{-1} représente une vibration Si-O dans les tétraèdres qui sont tous de composition identique (SiO_4). Mais la géométrie des tétraèdres est influencée par les cations voisins, ainsi le nombre d'onde de ce pic pour les grenats alumineux varie de 920 , 917 , 906 et 880 cm^{-1} respectivement quand le cation divalent est

Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} et Ca (Boyer et al. 1988 ; Pinet et Smith, 1990). Il faut noter que cette série pyrope-almandin-spessartite-grossulaire représente une augmentation de volume de la maille, ou une diminution de la compaction, ainsi qu'une diminution du nombre d'onde. Il existe donc une corrélation positive entre le nombre d'onde et la compaction et une corrélation négative entre le nombre d'onde et le volume (Figure 25).

Le faible effet Raman peut être complètement noyé par le phénomène de fluorescence. La fluorescence est une forte émission lumineuse venant de l'échantillon. Cependant, le risque qu'un échantillon inconnu soit fluorescent est fortement dépendant de la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation. Ainsi un simple changement du laser utilisé (et donc sa longueur d'onde) permet de « lire » l'effet Raman.

2. L'acquisition d'un spectre

Les émissions Raman sont indépendantes de la longueur d'onde de la lumière incidente (dite « excitatrice ») et au lieu de longueur d'onde, on parle de différence entre la longueur d'onde de la raie excitatrice et celle de la raie Raman qu'on étudie. Cette différence est traduite conventionnellement en « nombre d'onde » (en unité cm^{-1} au lieu de cm).

Un spectromètre Raman est constitué suivant le schéma de principe (Figure 15). Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur (réseau). Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon sous forme d'un spectre qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

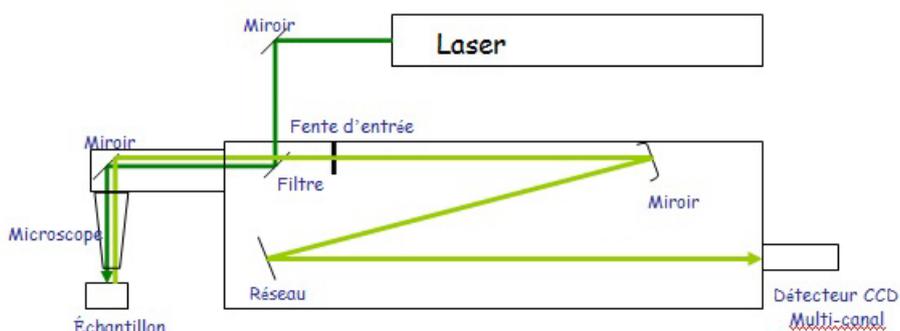


Figure 15 : schéma de principe d'un spectromètre Raman

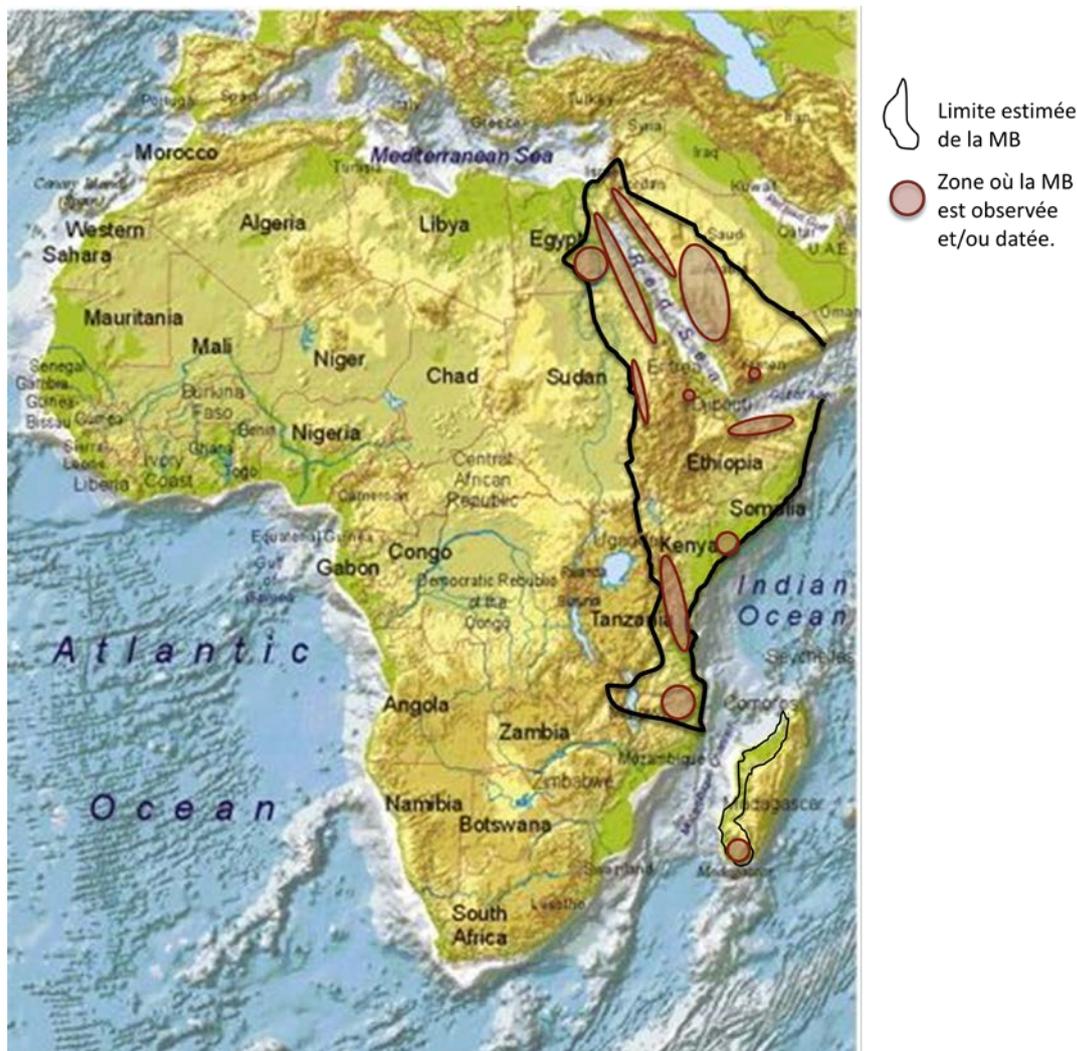
Afin d'identifier les différents pics d'un spectre Raman, une simple comparaison avec une base de données de spectres de références est utilisée. Pour se faire, le logiciel CrystalSleuth permet en quelques secondes de donner les spectres de références correspondant au mieux avec le spectre de l'échantillon inconnu.

Cette technique analytique présente le grand avantage de ne pas dégrader l'échantillon. C'est une méthode non destructive et non intrusive. Elle est facile à mettre en œuvre et ne requiert qu'une faible quantité d'échantillon. Le temps d'acquisition d'un spectre peut être de seulement quelques secondes mais pour des structures plus complexes, il faut parfois plusieurs heures. Le point de focalisation du laser peut être dirigé vers des inclusions situées sous la surface du cristal, ce qui permet l'analyse des inclusions (liquide, gaz ou autre espèce minérale) qui ne peuvent être analysées par d'autres méthodes seules applicables à la surface du cristal comme la microsonde électronique.

Madagascar : géologie et gîtologie des gemmes

1. La ceinture métamorphique mozambicaine du supercontinent Gondwana

L'histoire géologique de Madagascar est étroitement liée à l'orogénèse mozambicaine. La ceinture mozambicaine (Mozambique Belt ou MB; *Holmes, 1951*) est une ceinture orogénique métamorphique issue de collisions lors de la formation de l'ancien supercontinent Gondwana. Bien que ses limites géographiques sont toujours discutées, elle s'étend aujourd'hui le long de la côte Est de l'Afrique, depuis le bouclier arabo-nubien (Arabian-Nubian shield ou ANS) au Nord jusqu'à Madagascar au Sud (*Stern, 1994; Muhongo, 1999*) (Figure 16). Elle apparaît également en Inde (*Kriegsman, 1995*), au Sri Lanka (*Kriegsman, 1995*) et en Antarctique de l'Est (*Jacobs et al., 1998*).



En Afrique de l'Est, notamment au Kenya et en Tanzanie, la MB est surnommée 'ceinture de gemmes d'Afrique de l'Est' (*Malisa et Muhongo, 1990*) en raison des nombreux gisements de pierres précieuses et semi-précieuses qu'elle contient, dont la 'tsavorite'. Celle-ci se retrouve en fait exclusivement parmi les métasédiments de la MB (*Walton et Marshall, 2007*) en Tanzanie, au Kenya, à Madagascar, au Pakistan (rattaché à la plaque indienne) et en Antarctique de l'Est.

2. Les grands domaines lithotectoniques de Madagascar

A première vue, la carte géologique de Madagascar est simple. Dans ses deux-tiers orientaux, l'île est constituée par un socle Précambrien de schistes cristallins, granites et roches ignées basiques. Il est bordé à l'Ouest et au Nord par des bassins sédimentaires non plissés d'âge Permien (Karroo) à Cénozoïque où sont intercalés des basaltes crétacés et, à l'Est, par une étroite bande de basaltes et rhyolites également crétacés. Cet ensemble est recoupé par quelques grands massifs volcaniques d'âge crétacé à quaternaire.

Le BRGM (Bureau de Recherches de Géologie Minière) a proposé une synthèse des précédents travaux réalisés sur les grands ensembles lithotectoniques. Un descriptif succinct est présenté accompagné de la carte de synthèse (Figure 17).

Les ensembles archéens :

- Domaine Antongil/Masora: croûte mésoArchéenne à granitoïdes et migmatites
- Domaine d'Antananarivo : croûte archéenne remaniée, granitoïdes, migmatites, orthogneiss et métasédiments et intrusions tardives.
- Domaine de Tsaratanana: complexe basique tardi-archéen.

Les ensembles supposés allochtones :

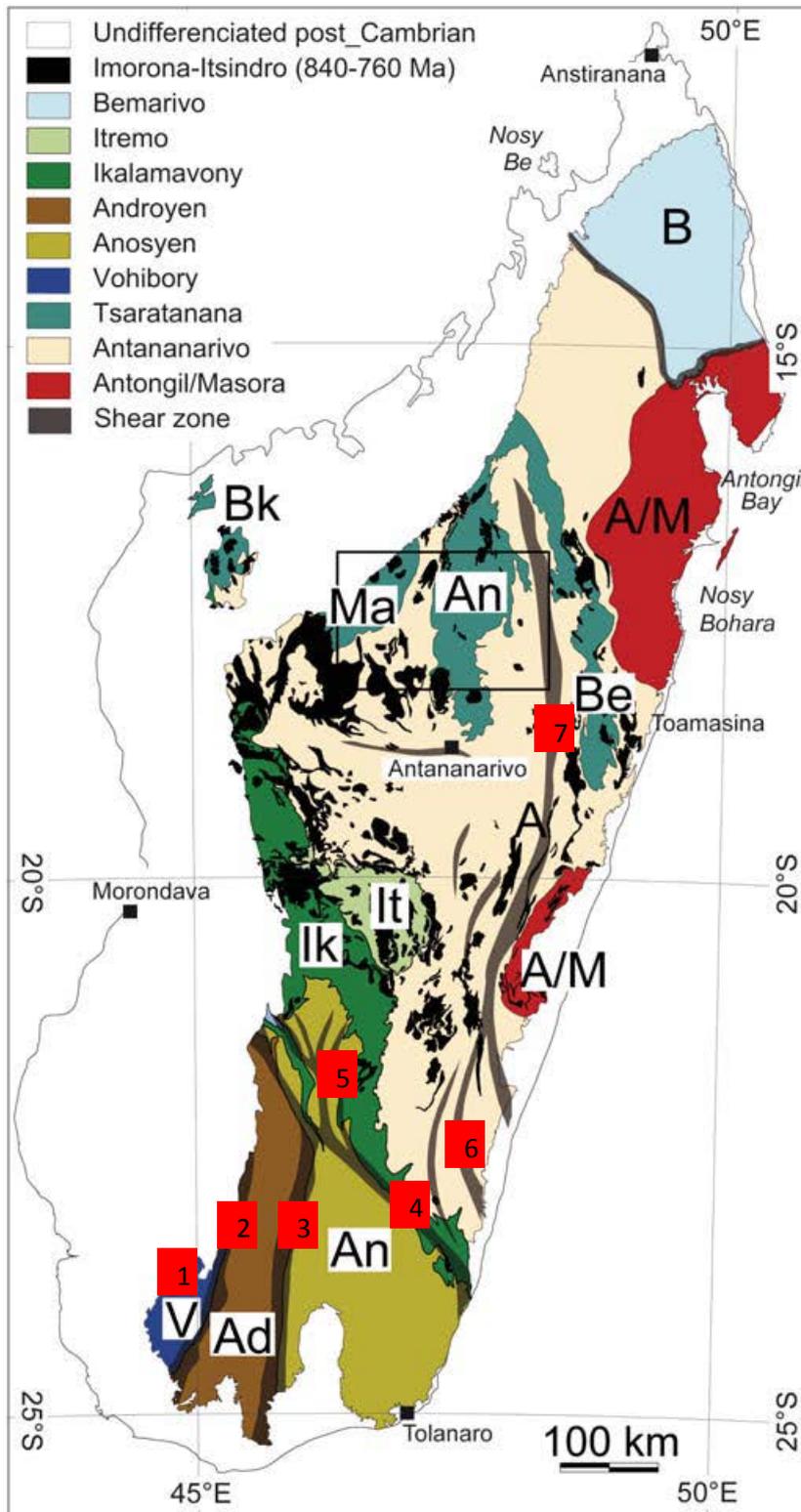
- Domaine Vohibory: formé principalement de metabasaltes, métavolcanisme intermédiaire à felsique, paragneiss pauvre en Al. Ces roches sont affectées par des intercalations de plusieurs bandes de marbres, d'amphibolites, de serpentine, de granite et de leptynite. Il est limité à l'Est par des massifs d'anorthosites, elles mêmes prises dans une large zone de cisaillement, celle d'Ampanihy.
- Domaine Itremo et Ikalamavony: quartzite, schistes, carbonates, gneiss mafique
- Domaine Bemarivo: cette unité est constituée de métasédiments du NeoProtérozoïque (540 à 535Ma) : faciès schistes verts-amphibolite pour les roches de la région septentrionale; et faciès amphibolite de haut grade pour les roches du bloc méridional. Des intrusions magmatiques de type granitique et charnockitique sont présentes.

L'ensemble granulitique Sud :

- Domaine Androyen: Roches liées à un métavolcanisme felsique avec des intercalations de roches métasédimentaires.
- Domaine Anosyen: Gneiss quartzo-felspathique avec des intercalations de roches métasédimentaires

Zones de cisaillement lithosphérique (SZ) :

Ces grandes zones de cisaillement de dimension kilométrique sont les témoins d'un raccourcissement Est Ouest majeur à la "fin" de l'histoire du Gondwana.



Sept grandes zones de cisaillement ont été distinguées :

- 1 : SZ d'Ejeda
- 2 : SZ d'Ampanihy
- 3 : SZ de Beraketa (ou Vorokafotra)
- 4 : SZ de Bongolava-Ranotsara dont les limites ne sont pas très claires : la ZC interfère avec les failles kilométriques de Ranotsara. Mais cette structure est proposé comme une limite tectonique majeure car mettant en contact des unités nord et sud différentes.
- 5 : SZ de Zazafotsy
- 6 : SZ d'Ifanadiana
- 7 : SZ de l'Angavo

Figure 17 : les grands domaines tectono-métamorphique de Madagascar (BRGM).
Les carrés rouges correspondent aux shear zones (SZ)

3. Inventaire minéralogique

Le sol et le sous sol de Madagascar, de longue date, a la réputation de renfermer quantité de ressources minérales tant pour les ressources en matières premières que pour les gemmes. En 1547, le deuxième Français qui aborda dans l'île, le capitaine Jean Fonteneau, dit Alphonse-le-Saintongeais, déclare qu'il s'y trouve « de la pierrerie » (J. Fonteneau, 1559). Cent ans plus tard, en 1658, Flacourt parle de topazes, d'aigues-marines, d'émeraudes, de rubis, de saphirs (Flacourt, 1658). C'est au 20^{ème} siècle, que les premières exploitations virent le jour. La Société nantaise ouvrit les carrières d'Antandrokomby et dans la vallée de la Sahatany pour l'extraction des rubellites et autres tourmalines, puis ce fut le tour des béryls. Ont été découverts à la même époque, rubis et saphirs de l'Ankaratra, la kunzite de la vallée de la Sahatany et d'Anjanabonoina, le béryl rose (morganite), la cordiérite, diverses variétés de grenats, la topaze blanche, les zircons et des minéraux plus rares : la danburite, la kornéropine, et la scapolite (A. Lacroix, 1922). De nos jours, ce pays est devenu un des plus importants producteurs de pierres à haute valeur économique notamment d'émeraude, de rubis et de saphir (G. Giuliani et al., 2013).

Les gemmes sont extraites par la population locale avec très peu de moyens techniques. Les barres à mine et les pelles sont quasiment les seuls outils utilisés. Les gisements exploités peuvent être de deux types principalement :

- Les gisements secondaires : souvent alluvionnaires (issus d'une concentration gravimétrique dans les cours d'eau actuels ou anciens) comme le célèbre placier de saphirs d'Illakaka ; ou éluvionnaires, dont l'enrichissement est d'origine mécanique. C'est le cas des gemmes provenant de pegmatites comme celles de l'Anjanabonoina (D.M. Dirlam et al., 2002).
- Les gisements primaires : c'est le cas des gisements à grenats et cordiérites liés aux schistes cristallins, les dépôts d'émeraudes de Mananjary et de Ianapera (situés près de zones de cisaillements, il semble admis que leurs mises en place soient liées à des pegmatites) (G. Giuliani et al. 2013, A. Rakotovo, 2009) ainsi que la plupart des pegmatites gemmifères comme les rubellites d'Antandrokomby et d'Antsongombato (A. Lacroix, 1922 ; B.M. Laurs et al., 2002).

Les gisements de grenats gemmes se localisent soit dans le domaine du Vohibory pour la tsavorite et la rhodolite soit dans le domaine de l'Androyen pour les grenats pyrope-spessartite. Ils se trouvent pour la plupart dans des gneiss graphiteux (G.Giuliani & al., 2013).

Alfred Lacroix (1863-1948), minéralogiste et Henri Besairie (1898 - 1978), géologue, ont participé de façon notable à la connaissance géologique et à l'inventaire des principales ressources minières sur l'île de Madagascar. Sur la carte géologique de Madagascar, les indices inventoriés par le passé et les sites d'extractions actuels connus ont été localisés (Figure 18). Cette carte géoréférencée en latitude/longitude selon l'ellipsoïde de référence WGS84, est le fruit d'un travail de synthèse de nombreuses publications et connaissances personnelles. Pour une meilleure lecture, seuls les sites exploités et ayant fait l'objet de publications ont été représentés.

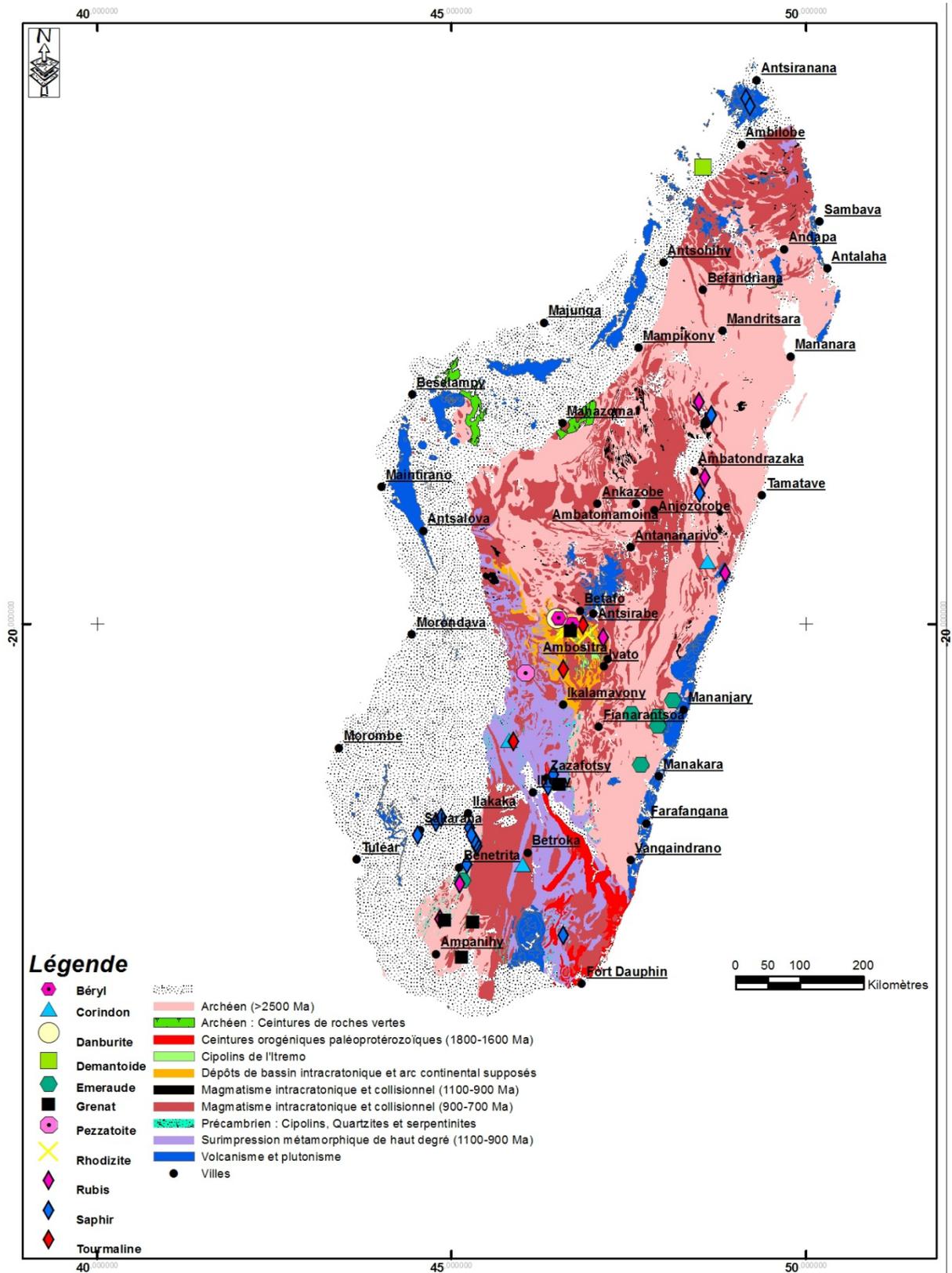


Figure 18 : carte de répartition des sites et indices de gemmes

Techniques analytiques gemmologiques

1. Matériels étudiés

Trois grenats bruts, assimilés à des rhodolites, provenant de Madagascar et prélevés sur trois sites différents ont été analysés (Figure 19). Ceux-ci ont été sélectionnés de part leurs variations de nuances.

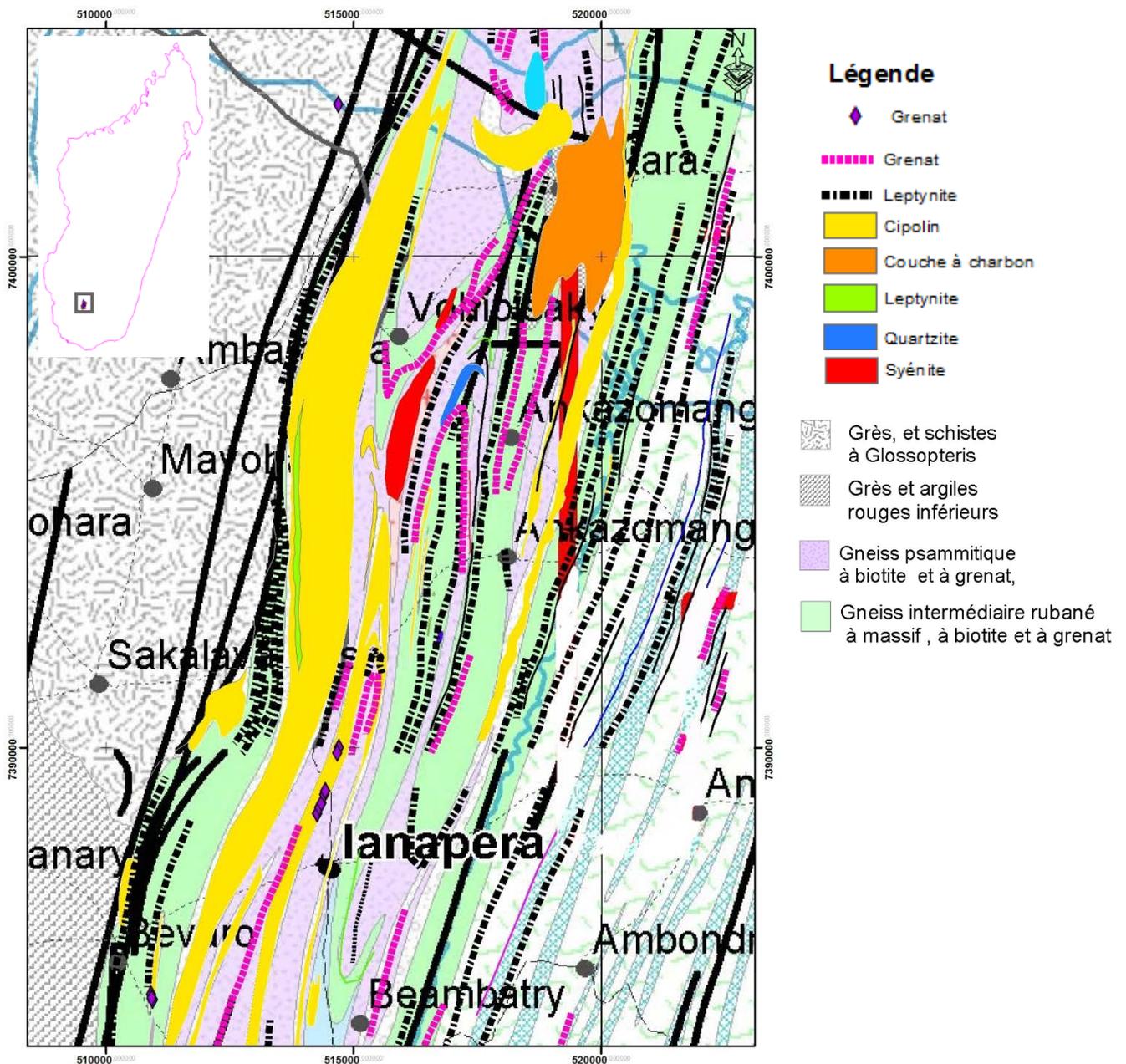


Figure 19 : carte de localisation des échantillons prélevés.

Afin de mieux les caractériser au sein de la famille des grenats, d'autres pyropes almandins spessartites et grossulaires ont été analysés.

Les substitutions jouent un rôle prépondérant dans les couleurs perçues par l'œil humain et ce même pour des quantités très faibles. Ainsi pour mieux appréhender ce phénomène, les spectres RAMAN accompagnés d'une analyse chimique des almandins et pyropes disponibles sur le site www.rruff.com ont été étudiés (Tableau 3).

Tableau 3 : Liste des échantillons analysés et les spectres traités à partir de la base de données de Ruff

Nom	Description	Provenance	Source	Référence
GrB-V	Grenat brut de couleur rhodolite	Madagascar	Personnelle	
GrB-R	Grenat brut de couleur rhodolite à nuance rouge	Madagascar	Personnelle	
GrB-O	Grenat brut de couleur orange / rouge	Madagascar	Personnelle	
Orissa	Grenat rhodolite taillé	Orissa, Inde	Personnelle	
Grossulaire	Grenat grossulaire taillé	NC	Collection DU Lyon	
Spessartite	Grenat spessartite taillé	NC	Collection DU Lyon	
GrB-Ampanihy	Grenat brut d'Ampanihy	Ampanihy, Madagascar	Collection DU Lyon	
GrB-PyAL-Mada	Grenat brut	Madagascar	Collection DU Lyon	
Hessonite	Grenat hessonite taillé	Inde	Personnelle	
Py1,41	Grenat de couleur rhodolite taillé	NC	Collection DU Lyon	
PY1,13	Grenat de couleur rhodolite taillé	NC	Collection DU Lyon	
PYAL1,60	Grenat de couleur rouge orangé	NC	Collection DU Lyon	
Al51Py49		Barton Mine, USA	www.rruff.com	R050029
Al52Py48		Barton Mine, USA	www.rruff.com	R040076
Al65Py35		Canada	www.rruff.com	R060450
Al77Py23		Wrangell, Alaska	www.rruff.com	X050010
Al78Py22		Wrangell, Alaska	www.rruff.com	R070129
Al80Py20		Ontario, Canada	www.rruff.com	R040079
Al92Py8		Riverside County, USA	www.rruff.com	X050009
Py54Al46		Inde	www.rruff.com	R060448
Py56Al44		Cruzeiro Mine, Brésil	www.rruff.com	R050112
Py61Py39		Tanzanie	www.rruff.com	X050190
Py62Al38		Warsik, Pakistan	www.rruff.com	R050113
Py63Al37		Tanzanie	www.rruff.com	R060445
Py71Al29		Apache County, USA	www.rruff.com	R060441
Py75Al25		Sunset crater, USA	www.rruff.com	R050446
Py82Al18		Meronitz, Bohême	www.rruff.com	R040159
PySynth			www.rruff.com	

A partir des formules structurales indiquées pour chaque échantillon du Ruff, le pourcentage en chacun des éléments en a été déduit et un diagramme ternaire Mg-Fe-Mn a été réalisé (Figure 20). Les 3 groupes identifiés selon leur emplacement dans le diagramme fait suite aux délimitations des zones proposées par D. Flies d'après Stockton & Manson (1985) (cf. Annexe 2).

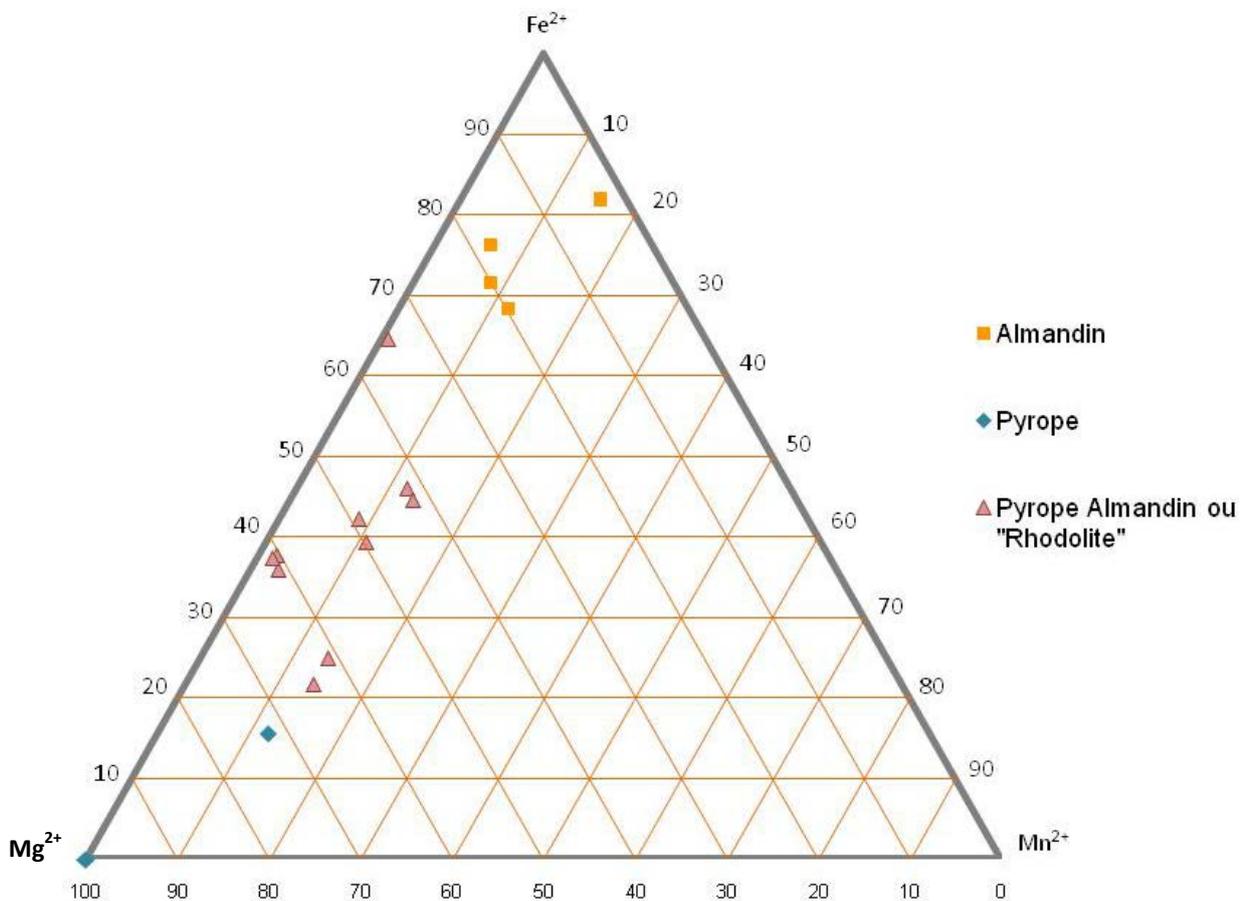


Figure 20 : diagramme ternaire des échantillons du Ruff

2. Outils de gemmologies classiques

L'usage d'appareils classiques tels que les loupes, microscope, polariscope, réfractomètre, dichroscope et spectroscope permet d'obtenir les informations nécessaires à l'identification de nombreuses gemmes. Des principes physiques sont à la base de la construction de ces appareils. Ne seront présentés dans ce rapport que certains outils de gemmologie.

2.1. Le polariscope

Il se base sur le principe de la polarisation de la lumière², cet appareil permet de déterminer le caractère anisotrope ou isotrope d'une gemme transparente à translucide. On obtient ainsi une première analyse optique de la gemme. Le polariscope est constitué de 2 filtres polaroïds croisés entre lesquels on place la gemme qui est éclairée artificiellement. Tourner la gemme sur elle-même nous permet d'observer des différences d'illumination.

² Consulter l'annexe 4 « Pour aller plus loin », pour en savoir plus sur la polarisation de la lumière.

Si une pierre s'illumine tous les 90° de sa rotation, la pierre est anisotrope, si au contraire, elle reste toujours « éteinte », elle est isotrope. Toutefois il existe de nombreuses exceptions³.

2.2. La balance hydrostatique :

la balance doit être placée à l'abri des courants d'air, de la chaleur et de toute vibration. Un béccher remplie d'eau vient se fixé sur la balance par un trépied ou autre support. Le dispositif permet de calculer la densité d'une gemme par le rapport entre sa masse dans l'air et le poids de l'eau déplacé, soit :

$$D = Pa / (Pa - Pe)$$

Avec Pa : poids dans l'air

Pe : poids dans l'eau.

2.3. Spectroscopie à main :

Lorsque la couleur d'une gemme est causée par des éléments chimiques dits chromophores, le spectroscopie permet d'observer la disparition de couleurs du spectre lumineux sous forme de champs, de bandes ou de raies d'absorption.

La gemme est exposée à une source de lumière blanche, et ce rayonnement est partagé par 2 prismes successifs. On voit au travers d'un oculaire toutes les couleurs de l'arc-en-ciel dont certaines longueurs d'ondes sont absentes. La disposition et l'intensité de ces raies et bandes d'absorption sont caractéristiques de la nature de la gemme, de sa structure cristalline d'une part et de l'élément chromophore d'autre part (Figure 21). Pour la détermination de la gemme, on se réfère alors à des spectres de références⁴. Dans la description des gemmes, les spectres sont décrits avec les longueurs d'onde. Par exemple pour le rubis, il est indiqué 694, 693, 668, 659 nm (raies dans le rouge), 610-500 nm (bande jaune-vert), 476, 475, 468 nm (3 raies dans le bleu).

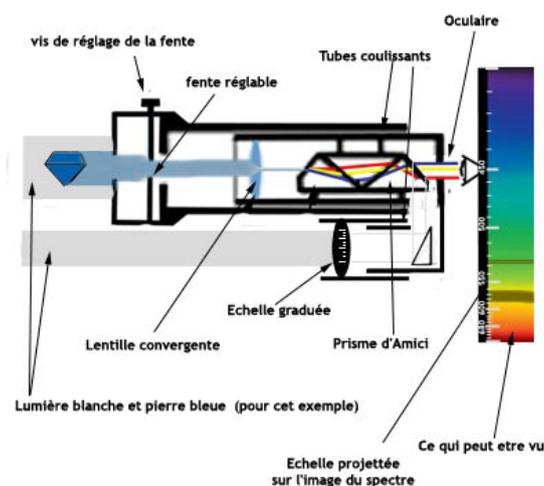


Figure 21 : schéma de principe d'un spectroscopie d'absorption (geminterest.com)

³ Consulter l'annexe 4 « Pour aller plus loin », pour en savoir plus sur les exceptions.

⁴ Les spectres de références sont consultables dans de nombreux ouvrages tels que « Les Gemmes » de l'Association Française de Gemmologie.

3. Sphère intégrante

Ce dispositif présente l'avantage d'être peu encombrant (Figure 22). L'échantillon est placé au sein de la sphère intégrante où une source lumineuse émet en continu. Au préalable le spectre de la source lumineuse est enregistré puis par « soustraction » on obtient un spectre d'absorption avec pour abscisses les longueurs d'ondes et en ordonnée une intensité relative (sans unité). L'appareil utilisé mesure les fréquences de la lumière de 350 à 1000 nm.

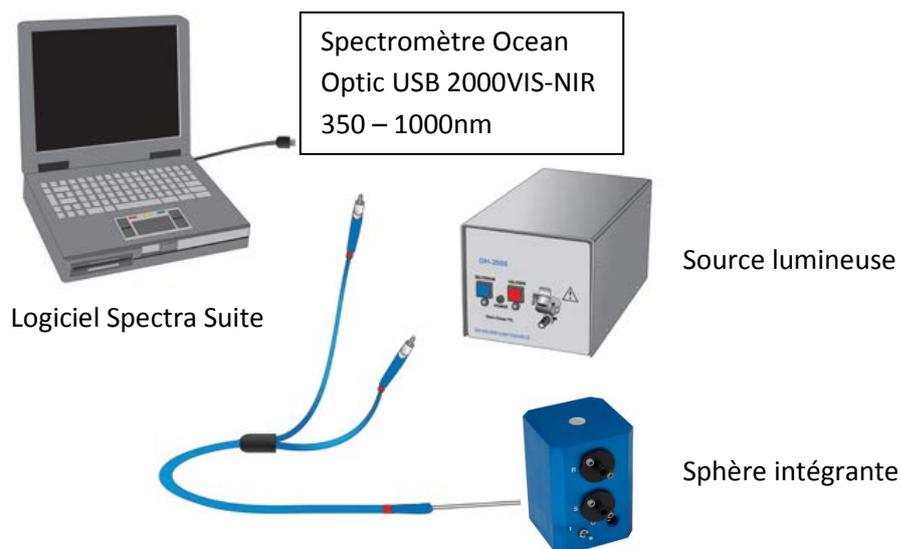


Figure 22 : photo et schéma d'installation du dispositif

Le spectre de la source lumineuse est enregistré pour chaque changement d'échantillon. Ainsi on se soustrait du problème de chauffe de la source lumineuse entraînant une modification du spectre au cours du temps.

4. Microsonde Raman

Deux microsondes RAMAN ont été utilisées dont les faisceaux laser sont situés dans le vert à 514 nm pour le spectromètre Renisham RM 1000 et dans le bleu à 473 nm pour le spectromètre Horiba Jobin-Yvon ARAMIS (Figure 23). Un objectif X50 est utilisé pour l'ensemble des acquisitions. La longueur d'excitation du faisceau laser ne modifie pas le nombre d'onde des vibrations RAMAN, l'intensité peut différer. Toutefois, celui-ci joue un rôle prépondérant dans la luminescence enregistré de l'échantillon (Diffusion Raman §1 L'origine de la diffusion Raman). Le phénomène de luminescence ne sera pas davantage détaillé dans ce mémoire, du fait d'une luminescence inexistante sur les échantillons étudiés (excepté le grossulaire de la collection de Lyon et l'hessonite d'Inde).



Figure 23 : Spectromètres Renishaw et Aramis

Matériels du laboratoire Centre COmmun de Microspectrométrie Optique de l'Université de Lyon mis à disposition dans le cadre du DU.

Résultats et discussions

Une fiche détaillée présente les caractéristiques gemmologiques et les spectres obtenus pour chacun des échantillons étudiés. Elles sont consultables en annexe 1 à la suite de ce rapport.

1. Les outils de gemmologie classiques

Les grenats, de système cristallin cubique, présentent, en théorie, au polariscope une extinction permanente. Cependant, des anomalies sont souvent rapportées. Dans notre cas d'étude, les échantillons prélevés sur les sites à Madagascar rétablissent tous les quarts de tour. Cette anomalie est à rapprocher de l'environnement géologique dans lequel ces grenats ont cristallisés. En effet, le contexte de déformation en contexte cassant s'observe à l'échelle macroscopique sur les affleurements de la zone. Ces contraintes mécaniques se retrouvent à l'échelle des minéraux sur la polarisation des grenats mais également sur leurs formes et leurs tailles. Peu de pièces brutes de plus de 10 g sont mentionnées.

Les spectres d'absorptions déterminés à l'aide d'un spectroscope à réseau ont été comparés avec les spectres d'absorption consultables sur le site de Geminterest (des exemples sont ajoutés en annexe). L'élément chromophore déterminé pour les grenats GrB-V, GrB-O, GrB-R, Orissa, GrB-Ampanihy et AlPy-Mada est le Fe^{2+} en coordination cubique déformée. Toutefois, le spectre de l'échantillon AlPy-Mada montre un spectre bien différent avec une bande d'absorption très large qui s'étend du violet jusqu'au jaune. Il semblerait que d'autres éléments chromophores soient responsables de ces absorptions sans pour autant pouvoir les définir.

L'hessonite présente un spectre d'absorption typique dû au Fe^{3+} .

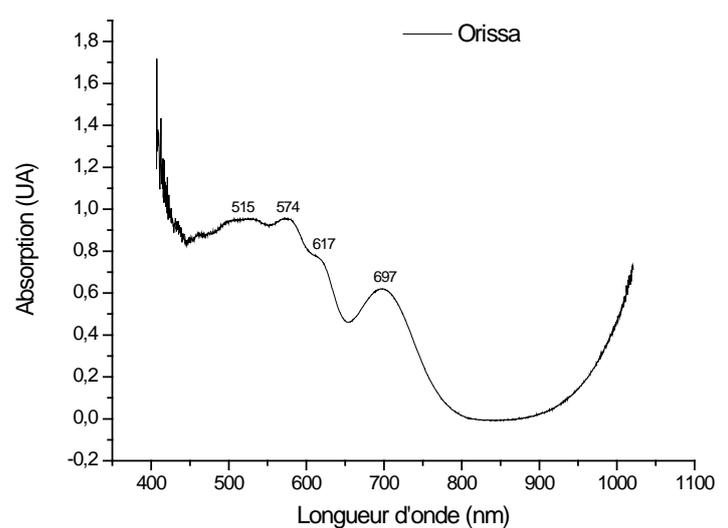
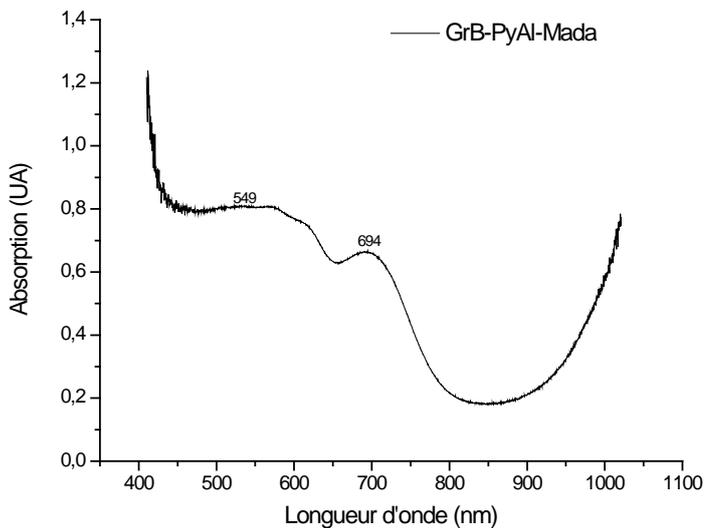
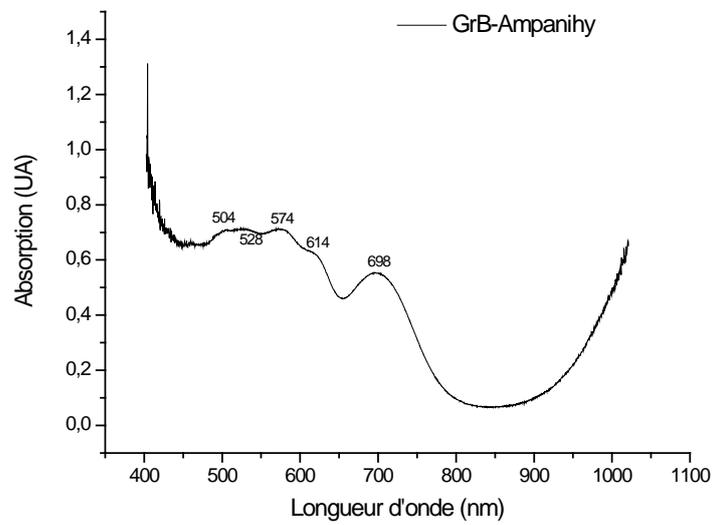
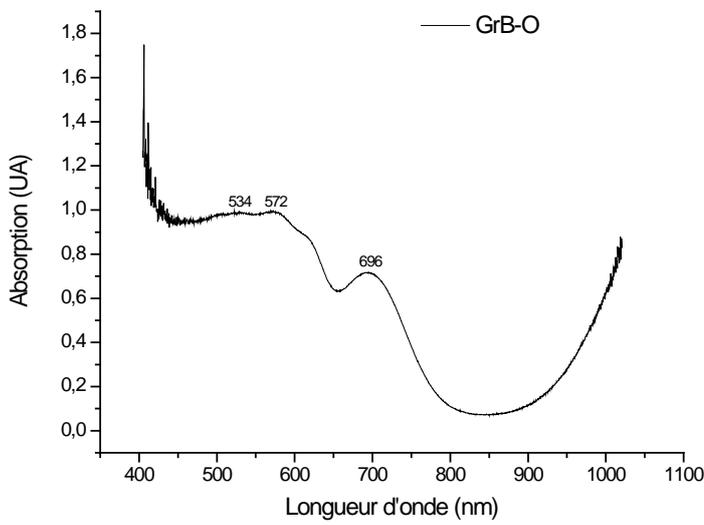
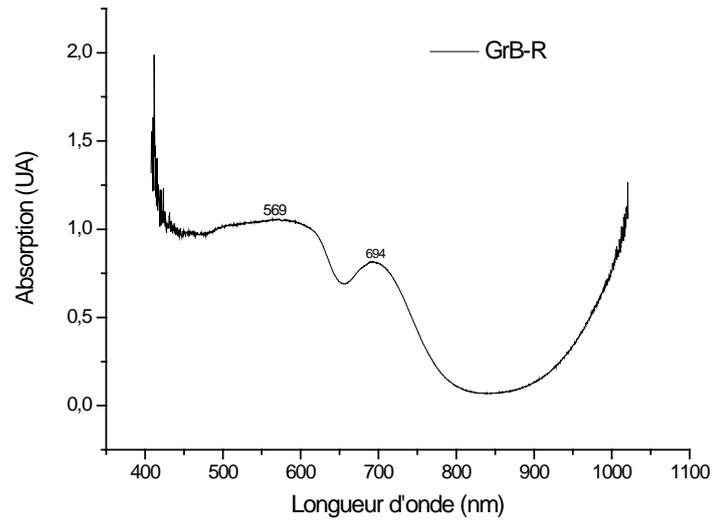
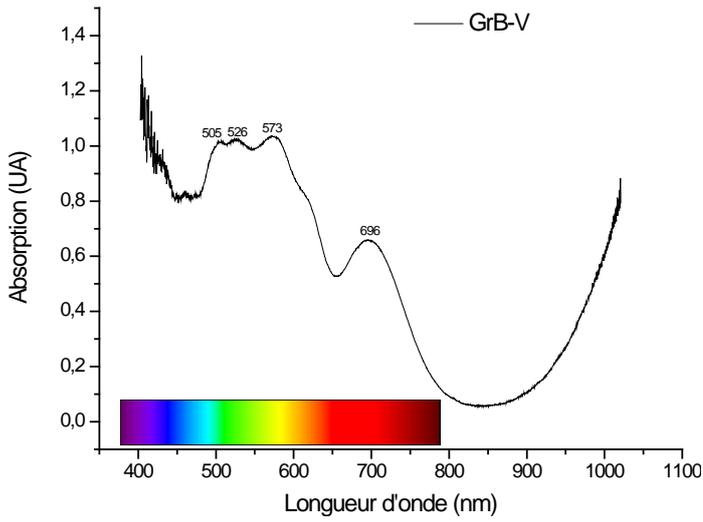
2. Les spectres d'absorption

Les spectres d'absorption enregistrés (Figure 24) des échantillons GrB-V, GrB-Ampanihy, Orissa, Py1.13 et Py1.41 mettent en évidence les pics caractéristiques du Fe^{2+} autour de 505, 525 et 575 nm. Des bandes larges centrées autour de 540 – 550 nm pour les échantillons GrB-R, GrB-O, GrB-AlPy-Mada, PyAl1.60 et l'hessonite sont également attribuées à l'élément Fe^{2+} .

Le spectre UV / Vis du grossulaire présente un continuum qui augmente de l'infrarouge vers l'ultraviolet, les éléments chromogènes peuvent être le Fe^{2+} , le Fe^{3+} et / ou Ti^{4+} par transfert de charge $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$.

Le spectre de la spessartite montre des épaulements à 610 et 687 attribué à l'élément chromogène Fe^{2+} . L'absorption à 568 nm est attribuée au Cr^{3+} ou au vanadium mais ne peuvent être distingués.

Les spectres d'absorption enregistrés confirment les observations des spectres observés à l'aide du spectroscope et apportent des précisions quant aux éléments chromophores.



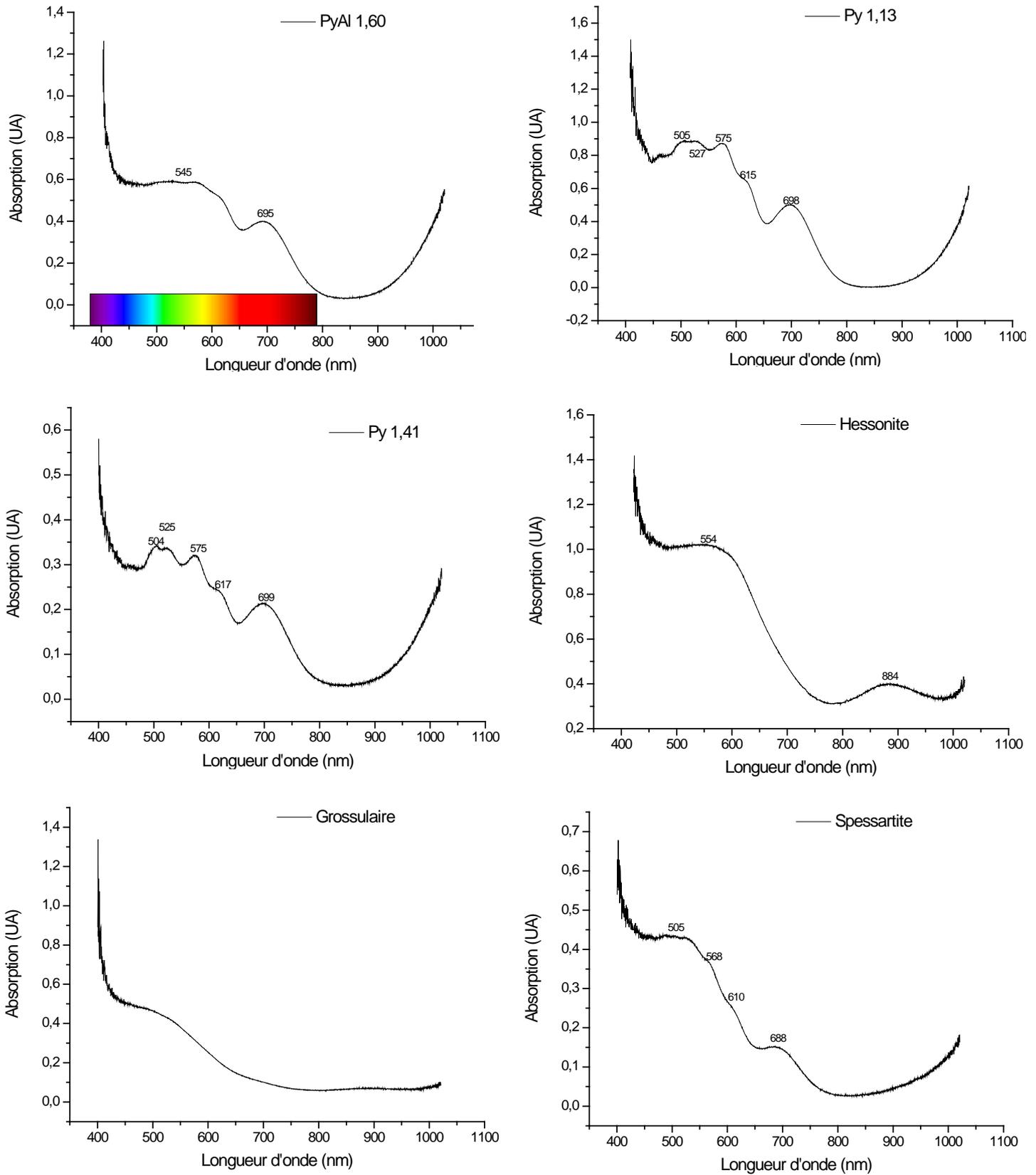


Figure 24 : spectres d'absorption des différents échantillons étudiés.

3. Les spectres Raman

L'ensemble des spectres RAMAN réalisés sur le même appareil (ARAMIS; laser 473nm) ont été placés sur le même graphe pour une meilleure lecture (Figure 26). L'intensité des spectres varie beaucoup jusque ne plus lire les pics sur les échantillons GrB-PyAl-Mada, GrB-V et GrB-R. Il est possible que lors des acquisitions, l'objectif utilisé ne soit pas le même que pour les autres. Ainsi, pour s'en affranchir les valeurs ont été normalisées de 0 à 1 pour l'ensemble des spectres (Figure 27).

Chacun des spectres a été, au préalable, comparé avec l'ensemble des spectres de la base de données du Ruff par le biais du logiciel CrystalSleuth. Le logiciel recherche à faire correspondre l'allure du spectre de l'échantillon étudié avec ceux de la base de données. Ainsi les étiquettes apposées aux gemmes de la collection du DU de Lyon sont bien en adéquation avec les spectres obtenus et les 3 grenats prélevés à Madagascar sont des pyropes almandins. On note clairement que les spectres du grossulaire et de l'hessonite présentent la même allure, très différents des autres échantillons. Bien que l'ensemble des spectres des pyropes almandins et spessartite soient très semblables, les pics Raman sont sensiblement décalés. Au sein de cette solution solide, Bersani & al et Kolesov et al. montrent une étroite corrélation entre la proportion en chaque pôle et les nombres d'ondes lus pour chacun des pics du spectre RAMAN enregistré (Figure 25). Ainsi il existe une relation linéaire entre le nombre d'onde et la dimension de la maille cristalline.

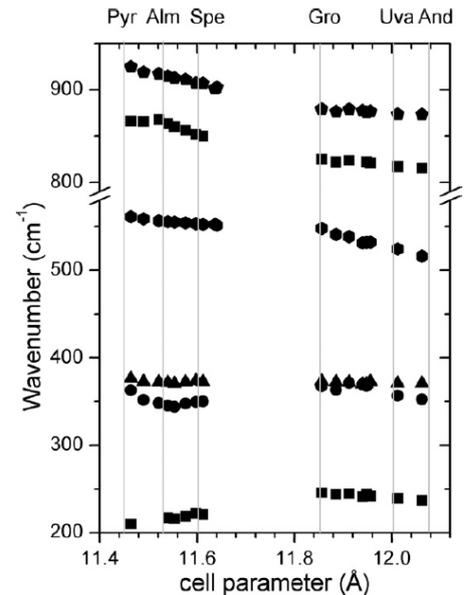


Figure 25 : relation nombre d'onde et compositions des grenats (D. Bersani & al.)

6 bandes Raman utilisées pour le calcul de composition des grenats. La dimension de la maille cristalline est donnée pour les pôles purs de la série continue.

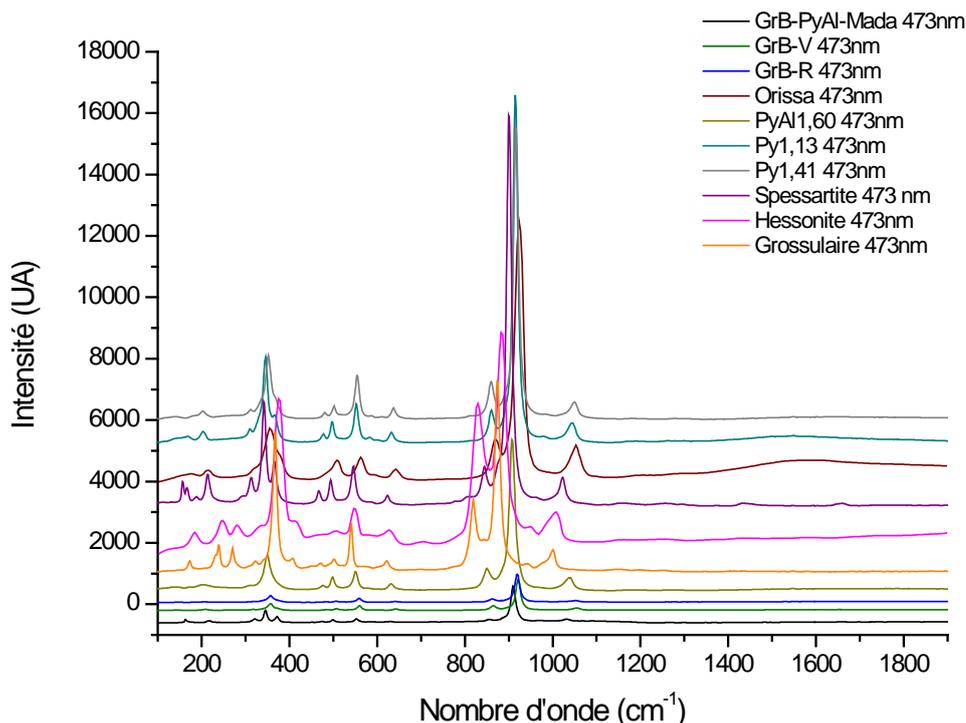


Figure 26 : spectres RAMAN réalisés avec le spectromètre ARAMIS (avec un faisceau laser source à 473nm)

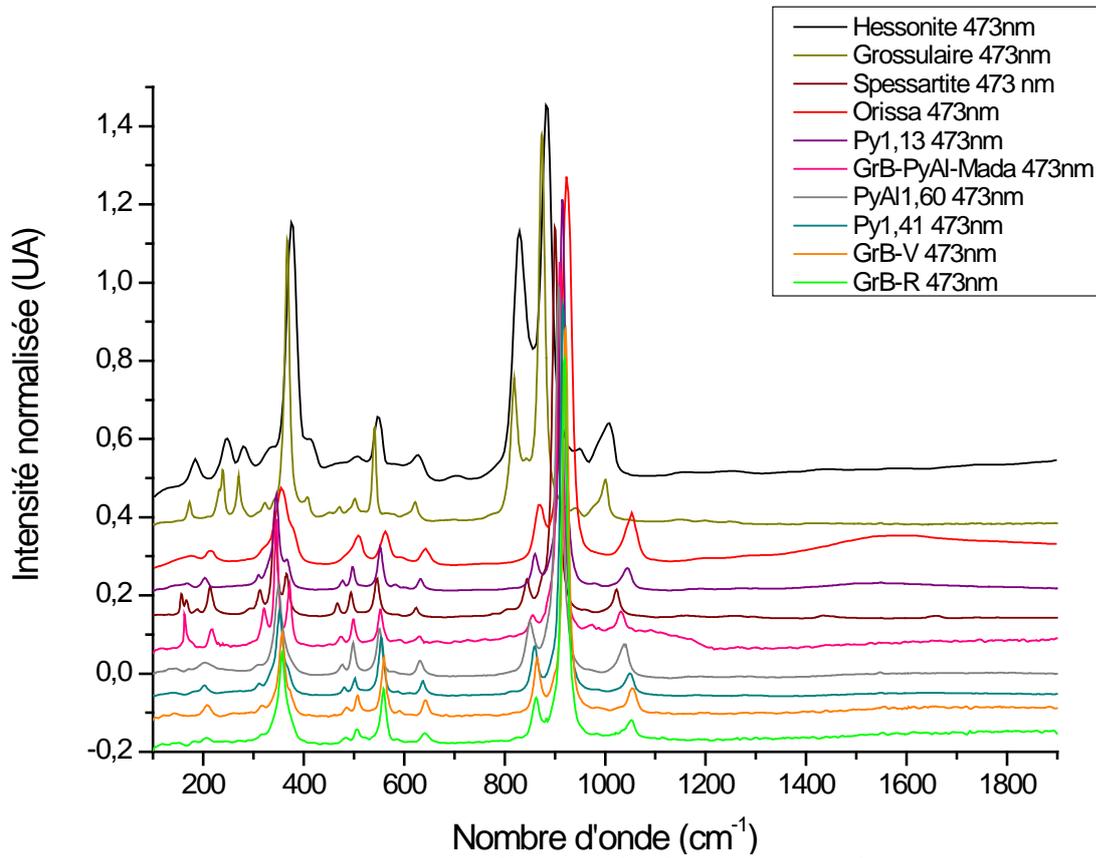


Figure 27 : spectres normalisés RAMAN réalisés avec le spectromètre ARAMIS
(avec un faisceau laser source à 473nm)

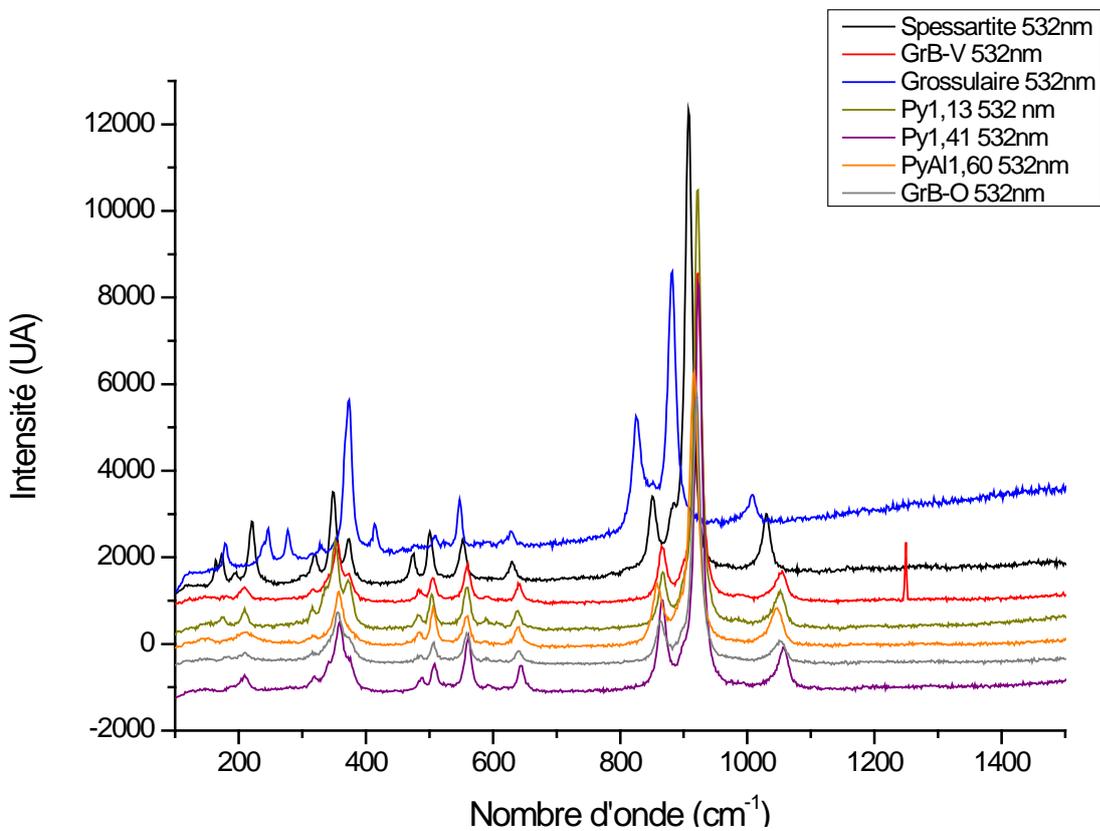


Figure 28 : spectres RAMAN réalisés avec le spectromètre RENISHAM
(avec un faisceau laser source à 473nm)

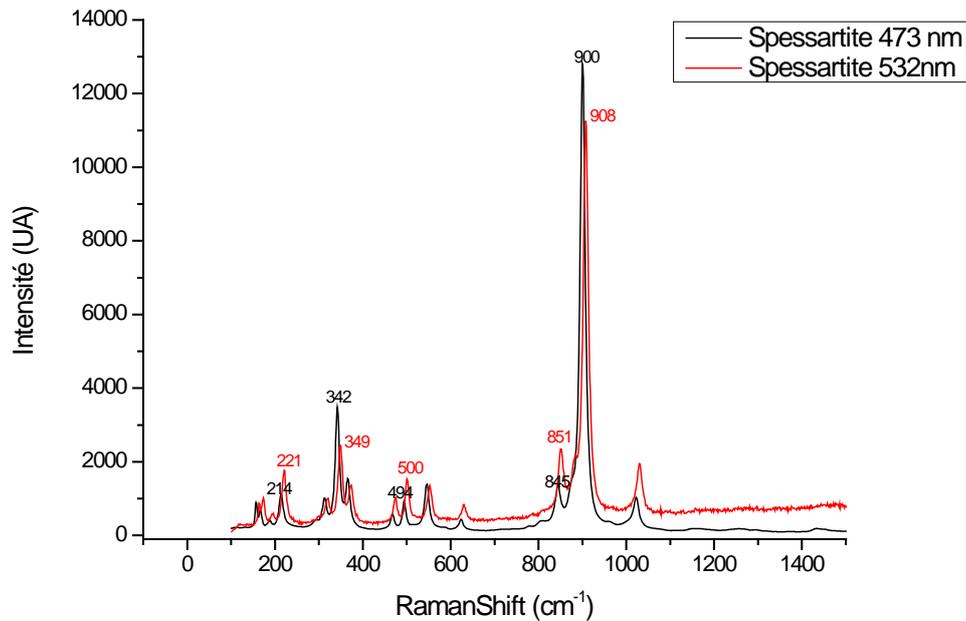


Figure 29 : comparaison des spectres RAMAN du spessartite
Réalisés avec les spectromètres ARAMiS (473nm) et RENiSHAM (532nm)

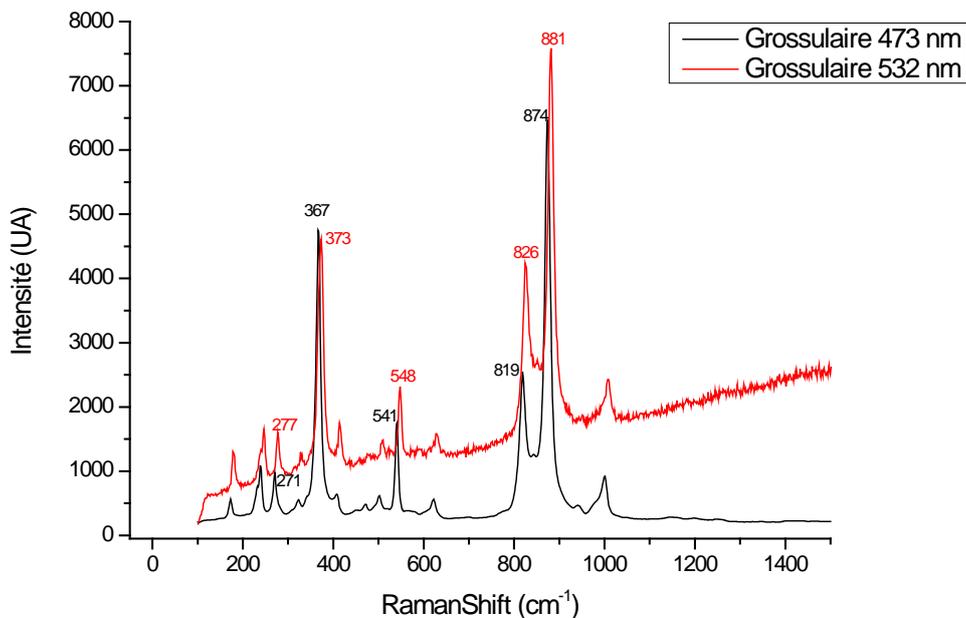


Figure 30: comparaison des spectres RAMAN du grossulaire
Réalisés avec les spectromètres ARAMiS (473nm) et RENiSHAM (532nm)

La comparaison des spectres obtenus pour le grossulaire et le spessartite à partir des deux spectromètres utilisant des longueurs d'ondes différentes du faisceau laser émis montre un décalage. Le spectre à 532nm est systématiquement décalé en moyenne de $+6\text{cm}^{-1}$ (Figure 29 et Figure 30). Lorsque la calibration sur le silicium est effectuée avant chaque manipulation, ce décalage ne devrait pas exister. Dans notre cas, les calibrations sont effectuées le matin. Il est très probable que l'on note ici une dérive instrumentale.

Il est également intéressant de noter le caractère luminescent enregistré pour le grossulaire excité à 532nm et inexistant à 473 nm (Figure 30). Aucun phénomène de luminescence n'a été observé sur les autres échantillons (Figure 26 et Figure 28).

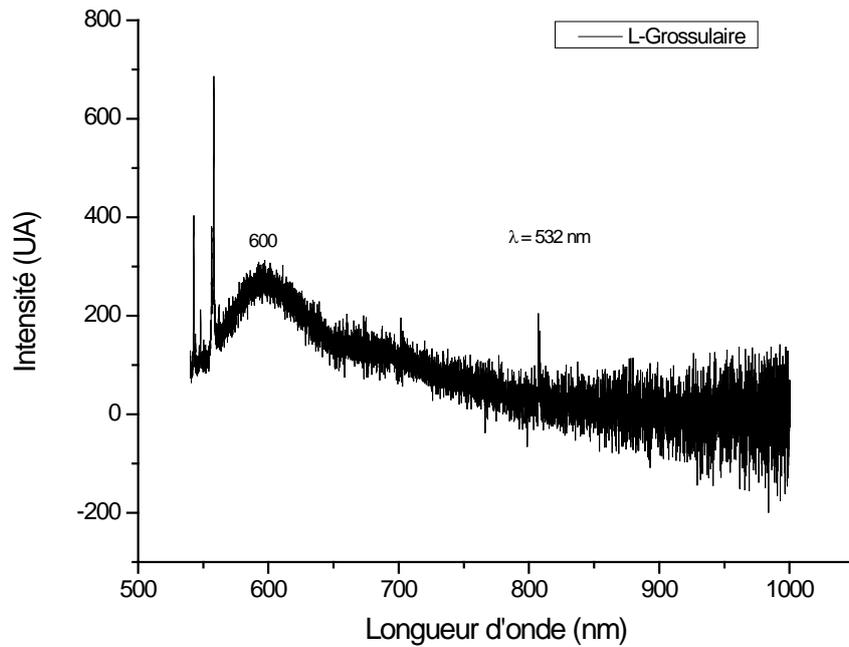


Figure 31 : spectre de luminescence du Grossulaire enregistré avec le laser source à 532nm

Sur le spectre enregistré à 532 nm (Figure 31), cette fois en longueur d'onde, nous notons un épaulement centré sur 600 nm. Ce phénomène reste très faible par rapport aux raies Raman.

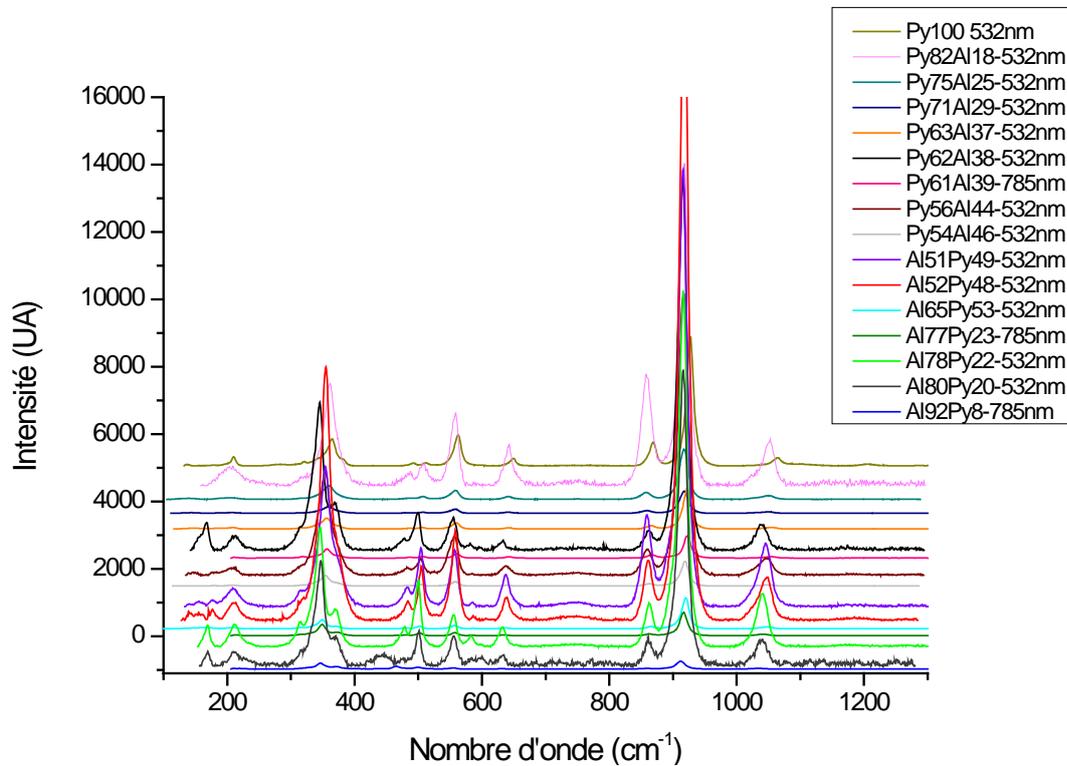


Figure 32 : spectres RAMAN des pyropes almandins du Ruff

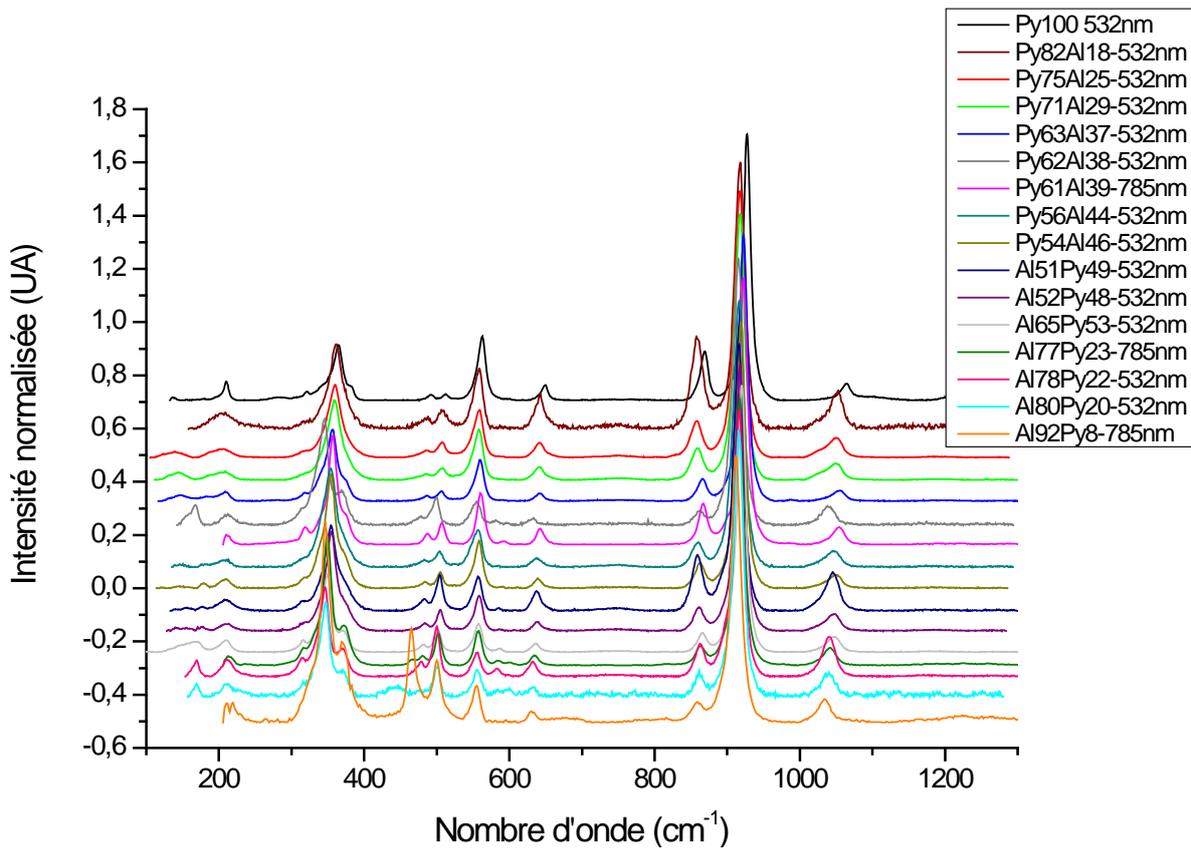


Figure 33 : spectres normalisés RAMAN des pyropes et almandins du Ruff

Les données brutes des spectres Raman des pyropes almandins du Ruff ont été mis en graphique et organisés verticalement du pôle pur pyrope (échantillon synthétique) jusqu'au pôle almandin (échantillon X050009 : Fe81.8% ; Mn7.10% ; Ca 8.10%) (Figure 32). Les spectres ont été normalisés pour une meilleure lecture (Figure 33). Une fonction de type ax+b corrélant déplacement raman et proportion en pyrope almandin semble exister.

Pour se faire, tous les pics de déplacement Raman à une intensité suffisante ont été relevés pour les 16 échantillons du Ruff. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : composition en pourcentage des échantillons des Ruff et pics de déplacement Raman caractéristique de chacun des échantillons

N°	Py100	Al78Py22	Al65Py35	Al92Py8	Al77Py23	Al52Py48	Py63Al37	Py82Al18	Py56Al44	Py75Al25	Py71Al29	Al80Py20	Al51Py49	Py62Al38	Py61Al39	Py54Al46
Fe2+	0	71,7	64,7	81,8	68,4	46,0	36,0	15,7	39,3	21,7	25,0	76,3	44,7	37,3	37,7	42,3
Fe3+	0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	100	20,0	34,7	3,0	19,7	42,0	61,0	72,3	49,7	64,3	61,0	17,7	42,0	61,0	60,3	49,0
Mn	0	3,7	0,3	7,1	5,8	1,0	0,7	0,7	1,3	0,0	1,0	0,0	1,0	0,7	0,7	1,7
Ca	0	2,7	0,3	8,1	6,1	11,0	2,3	11,3	9,7	14,0	13,0	6,0	12,3	1,0	1,3	7,0
total	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
P1		169,5	171											167		179
P2	210	212	209	211	213	211	209	206	211	205	208	211	209	211	210	208
P3				219			317								318	
P4		346	349,5	346	349	355	356	362	354	359	359	347	354	345	357	354
P5	364			371	372									368		
P6	492	478	480	465	480	484	487	488					483	478	487	
P7	512	500	502	500	502	505	506,5	506	504	508	507	500	504	499	507	505
P8	563	555	557,5	555	557	558	560	558	556	558	558	556	557	555	560	558
P9	649	632	636	631	634	639	642	642	638	642	641	633	638	633	642	639
P10	869	863	866	862	863	861	866	858	860	858	859	862	859	863	867	863
P11	927	916	920	912	917	918	922,5	918	917	917	918	916	916	916	923	919
P12	1064	1040	1047	1034	1042	1046	1055	1052	1047	1050	1050	1039	1045	1040	1054	1048

La présence de manganèse et de calcium par substitution des éléments fer et magnésium dans la structure de ces échantillons entraînent de faibles modifications dans la réponse de la diffusion raman. Ainsi la droite théorique que l'on devrait obtenir – dans le cas où aucune substitution n'aurait lieu, la composition d'un grenat pyrope almandin répondant uniquement à un % Al - % Py – se transforme en un nuage de points (Figure 34). De ce fait, une droite de régression linéaire pour les huit pics caractéristiques de la série des pyropes almandins a été calculée. Pour certaines fréquences de vibration (350, 505, 640 et 1045 cm^{-1}), le coefficient de détermination R^2 (indicateur de qualité de la régression linéaire, de valeur comprise entre 0 et 1) est relativement satisfaisant.

Un autre facteur important et difficilement quantifiable peut influencer sur les fréquences lues sur les spectres. Précédemment, nous avons noté des décalages entre deux spectromètres dus à une erreur instrumentale mais également à l'opérateur selon si celui – ci effectue régulièrement la calibration. Dans ce jeu de données, seule la longueur d'onde de la source laser est connue. Cette erreur instrumentale vient s'ajouter aux substitutions conduisant à la non linéarité des fréquences de vibration en fonction de la proportion en almandin et pyrope.

Toutefois à partir de ces résultats, il est proposé d'en déterminer la proportion almandin / pyrope de nos échantillons provenant de Madagascar. Pour se faire, seules ont été retenues les séries de fréquences de vibrations pour lesquelles les droites de régression linéaire étaient satisfaisantes ; c'est-à-dire les séries de 350, 505, 640 et 1045 cm^{-1} . Les résultats sont résumés dans le Tableau 5. En utilisant les équations de type $ax+b = y$, avec y la fréquence lue sur chacun des spectres, le pourcentage en Fe x est déterminé.

Tableau 5 : Pourcentage en Fe^{2+} déterminé pour les trois échantillons de Madagascar

GrB-O			GrB-R		
P#	Fréquences de vibrations caractéristiques	% Fe^{2+} calculé	P#	Fréquences de vibrations caractéristiques	% Fe^{2+} calculé
P#1	356	32,6	P#1	357	28
P#2	506	30,2	P#2	506	30,2
P#3	640	34,4	P#3	641	29
P#4	1051	26,2	P#4	1052	22,5
Moyenne		30,85	Moyenne		27,4

GrB-V		
P#	Fréquences de vibrations caractéristiques	% Fe^{2+} calculé
P#1	357	28
P#2	507	22,5
P#3	643	19,4
P#4	1054	15
Moyenne		21,2

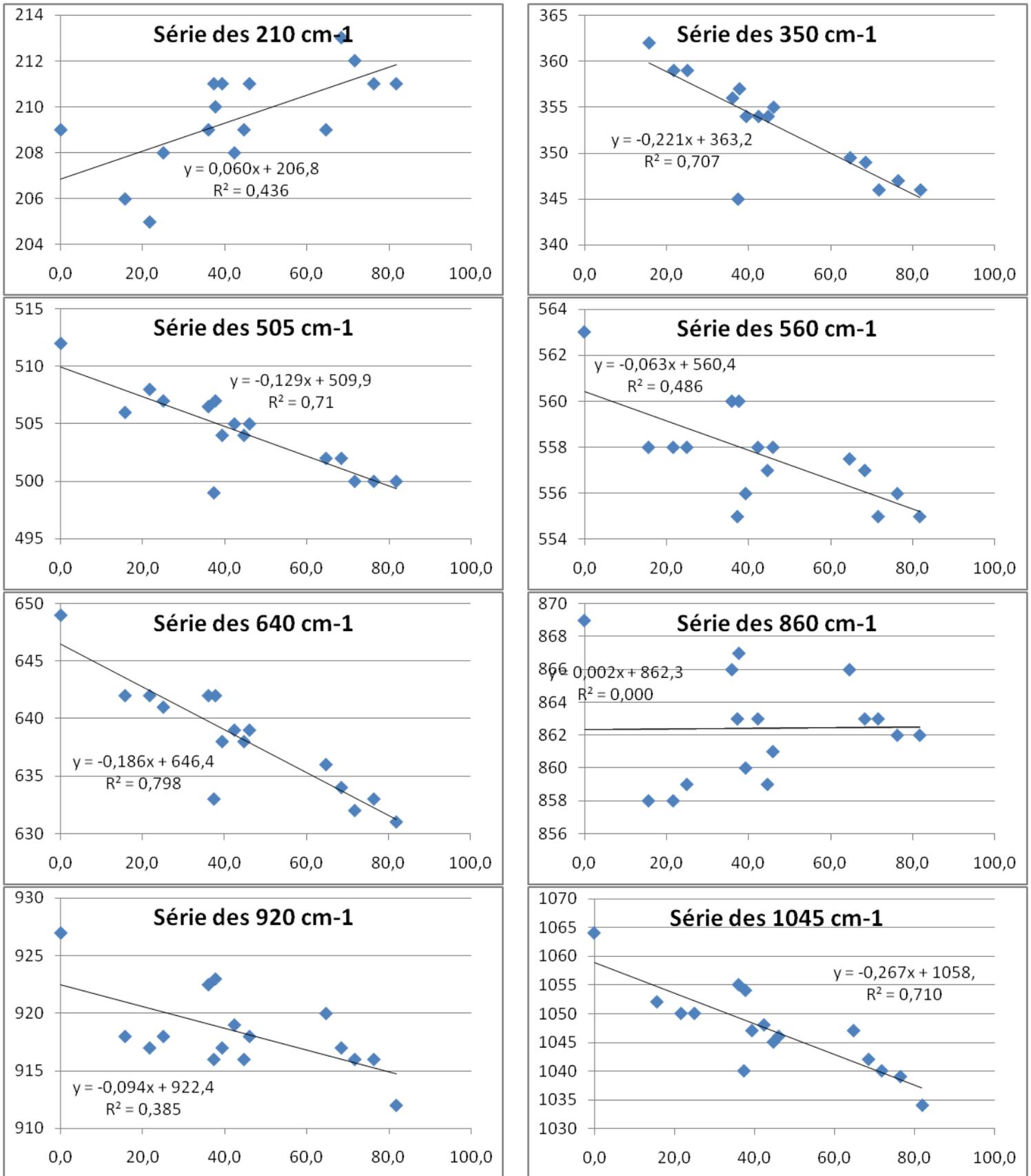


Figure 34: graphes de corrélation entre % almandin et fréquences vibrationnelles raman

Toutes les fréquences de vibrations sont reportées pour chaque échantillon. Pour une lecture plus aisée, chaque fréquence caractéristique a été reporté sur un graphe indépendant pourtant le nom de « Série » suivie de la fréquence médiane. En abscisse est reportée la proportion en Fe²⁺ de chacun des échantillons. On note une évolution quantifiable par une droite de régression linéaire des fréquences de vibrations en fonction de la quantité de Fe²⁺.

Conclusion

Ce projet d'étude consistait à caractériser des grenats extraits de sites artisanaux au Sud de Madagascar et présentant des nuances de couleurs. En se basant sur les spectres d'absorptions (tant ceux observés à l'aide du spectroscope à réseau et ceux enregistrés via une sphère intégrante), l'élément chromophore mis en évidence est le fer. D'autres éléments sont suspectés sans pour autant pouvoir les identifier formellement.

Dans la famille des grenats, les substitutions y sont fréquentes. Les spectres Raman sont bien distincts entre les grenats alumineux et les grenats calciques. Dans une même série continue, les spectres Raman présentent un « motif » similaire, mais dans le détail, les fréquences de vibrations caractéristiques se décalent progressivement en fonction des pôles. La composition chimique en chacun des pôles peut être déterminée pour un échantillon inconnu en pointant les fréquences de vibrations caractéristiques. Cependant, et c'est ce que l'étude montre, les décalages des fréquences de vibrations sont particulièrement faibles (de l'ordre de 5 à 15 cm^{-1} pour des compositions en Fe^{2+} de 0 à 90%). A ceci vient s'ajouter l'erreur instrumentale, l'erreur de manipulation par l'utilisateur mais également – et surtout – le fait que les substitutions ne se limitent pas entre le fer et le magnésium (pour la série des pyropes – almandins), des éléments comme le manganèse ou encore le calcium peuvent entrer dans la composition de ces grenats. Ainsi utiliser la méthode Raman pour déterminer une composition chimique semble utopique. Toutefois, cet outil nous permet d'obtenir une première approximation relativement satisfaisante à ne pas négliger.

Enfin, les nuances observées sur les trois grenats bruts ne peuvent être expliquées seulement par une proportion en Fe^{2+} différente. D'autres éléments chromophores, comme le manganèse, peuvent apparaître dans la formule structurale de ces grenats, modifiant même légèrement le spectre d'absorption. Les techniques analytiques employées dans le cadre de cette étude n'ont pu nous apporter des réponses concluantes sur la présence et l'identification de l'ensemble des éléments chromophores.

Références

- Ackermann L. & al., *Garnet, Great Balls of Fire*, 2008.
- Adama I. & al., *Tsavorite and other grossulars from Itrafo, Madagascar*, *Gems & Gemology* 2012.
- Bersani D. & al., *Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis*, 2008.
- Bréal A. , *La couleurs des grenats*, 2010.
- Boyer H., Pinet M et Smith D.C. *The Raman microspectrometry of synthetic garnets in the system pyrope-almandine-grossular : a new technique for the non-destructive chemical analysis of garnet micro-inclusions*. Section 18.6., p.915-916, in Clark R.J.H. and Long D.A. (eds.), XI International Conference Raman Spectrometry, London, John Wiley, 1988.
- D.M. Dirlam et al. *Liddicoatite tourmaline from Anjanaboina, Madagascar*, *Gems & Gemology*, Winter 2002.
- Collerson, K.D. & al ; *Rocks from the mantle transition zone : Majorite-bearing xenoliths from Malaita, Southwest Pacific*. *Science* 288: 1215-1223, Q.2000.
- Flacourt, *Histoire de la grande Isle de Madagascar*, Paris, 1658.
- Flies D., *La couleur des grenats*, 2008.
- Fonteneau J., *Voyage aventureux du capitaine Jean Alphonse le Saintongeais*, Paris, 1559
- Fritsch E., Rossman G.R. *L'origine de la couleur dans les gemmes* (1ère partie). *Revue de gemmologie A.F.G.*, n°.137, pp.17-23, 1999.
- Fritsch E., Rossman G.R. *L'origine de la couleur dans les gemmes* (2ème partie). *Revue de gemmologie A.F.G.*, n°.140, pp.36-43, 2000.
- Fritsch E., Rossman G.R. *L'origine de la couleur dans les gemmes* (3ème partie). *Revue de gemmologie A.F.G.*, n°.138/139, pp.55-61, 2001.
- Fritsch E., Rossman G.R. *L'origine de la couleur dans les gemmes* (4ème partie). *Revue de gemmologie A.F.G.*, n°.143, pp.26-35, 2001.
- Gutzmer J. & al. ; *Formation of jasper and andradite during low temperature hydrothermal seafloor metamorphism, Ongeluk Formation, South Africa*. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142 : 27-42 H.S. 2001.
- Hänni H.A., *Les grenats gemmes*. *Revue de gemmologie A.F.G.*, n°. 138/139, pp. 50-54, 1999.
- Kolesov B.A. et Geiger C.A., *Raman spectra of silicate garnets*, 1997.
- Lacroix A., *Minéralogie de Madagascar*, 1922.
- Laurs B.M. et al., *Rhodizite-Londonite from the Antsongombato Pegmatite, Central Madagascar*, *Gems & Gemology*, Winter 2002.

Laurs B.M. et al., *Pezzotaite from Ambatovita, Madagascar : A new gem mineral*, Gems & Gemology Winter 2003.

Pezzotta F. & al., *Demantoïde and topazolite from Antetozambato, Northern Madagascar : Review and new data*, Gems & Gemology, Spring 2011

Pinet M. et Smith D.C., *Utilisation de la microsonde Raman à la caractérisation et au dosage chimique des grenats alumineux naturels*. Bull. Liaison de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie, v.2/4, p.52, 1990.

Rakotovo A.P., *Contexte géologique et métallogénique des minéralisations en émeraude du gisement de Ianapera, bloc du Vohibory, Sud-Ouest de Madagascar*, thèse, 2009

Roig J.Y., & al, *Nouvelle architecture du socle précambrien de Madagascar*, présentation BRGM

Stockton C.M., Manson D.V, *A proposed new classification for gem-quality garnets*. Gems & Gemology, Vol17, n°4, pp 205-218, 1985

Schubnel H-J, Pinet M. & al., *La microsonde Raman en gemmologie*, Association française de gemmologie, H.S. 1992.

Sites internet:

<http://e-cours.univ-paris1.fr/modules/ued/envcal/html/rayonnement/1-rayonnement-electromagnetique/1-5-le-visible.html> Consulté le 12/05/2015

<http://scphysiques2010.voila.net/1sph03.htm> Consulté le 12/05/2015

<http://minerals.gps.caltech.edu/> Consulté en 2015

<http://www.gia.edu/gia-gem-project-garnet> Consulté en 2015

<http://www.geminterest.com> Consulté en 2015.

<http://www.afblum.be/bioafb/atome/atome.htm> Consulté en septembre 2015

Glossaire

Allochromatique (minéral) : se dit d'un minéral qui chimiquement pur serait incolores (ce qui est rare), mais dont la couleur est due à d'infimes quantité (1 ou plusieurs) d'éléments chromogènes qui n'entrent pas de la formule chimiques. Ex : corindons, béryls, spinelles, et pyrope.

Angström (unité) : de symbole Å est une unité de mesure de longueur utilisée aux dimensions atomiques ou moléculaires, ou parfois encore pour les longueurs d'ondes des raies spectrales de la lumière (le plus souvent dans le domaine visible), correspondant à un dixième de nanomètre.

Anisotrope : qualifie les cristaux dont les propriétés optiques varient selon la direction. Tous les cristaux anisotropes présentent une biréfringence hormis ceux du système cubique.

Balance hydrostatique : balance utilisée pour calculer la densité d'un cristal (selon le théorème d'Archimède).

Biréfringence : propriété des gemmes anisotropes de dédoubler, polariser et réfracter différemment les rayons lumineux qui le traversent. Ces pierres ont deux indices de réfractions. La biréfringence est la valeur entre l'indice le plus élevé et l'indice le plus faible.

Caractère optique : définit le comportement d'une gemme à l'égard de la lumière qui la traverse.

Chromophore : ce dit d'éléments ou groupe de produits chimiques qui peuvent donner lieu à des substances colorées. Un exemple typique d'ions chrome, qui provoque la couleur verte de l'émeraude et le rouge dans le rubis.

Cloisonné (émaux) : technique de fabrication de bijoux, vases et autres objets en émail dans lesquels le dessin du sujet traité est formé de fils métalliques, plats fixés sur la surface à émailler. L'émail est introduit dans les compartiments ainsi formés et passé au feu. Après un adoucissage ou polissage, le fil métallique fait ressortir le dessin noyé dans l'émail.

Cyanite ou kyanite : synonyme de disthène.

Densité : la densité est le rapport qui existe entre la masse d'un certain volume d'un corps et celle d'un même volume d'eau. Pour calculer la densité d'un minéral, on le pèse dans l'air puis dans l'eau. Nous obtenons le poids en soustrayant ces données.

Dichroïque : gemme qui présente un dichroïsme soit deux couleurs distinctes visibles à l'œil nu et / ou au dichroscope.

Dichroscope : instrument qui se compose d'un tube et contenant un morceau de calcite ou deux filtres polaroïds. Il sert à mettre en évidence le pléochroïsme d'une gemme anisotrope (di ou trichroïque).

Electromagnétique : composé par un champ électrique et un champ magnétique

Electron : particule élémentaire à charge négative qui entoure le noyau à charge positive. Les électrons déterminent les propriétés chimiques de l'atome.

Emaux : verre fusible composé de silice et coloré par des oxydes métalliques la technique est née Orient. Une fois cuit, l'émail est bombé, il peut alors être poli ou cabochonné comme une pierre.

Filtre polaroïd : filtre possédant la propriété d'absorber les vibrations de la lumière qui ne s'effectuent pas dans son plan de polarisation.

Filtre polarisant : matériel optique qui a la capacité de polariser la lumière.

Fluorescence : émission de lumière visible que présentent certains minéraux sous l'effet de radiations de longueurs d'ondes telles que les rayons UV ou X.

GIA « Gemological Institute of America » : organisation à but non lucratif fondée en 1931 par Roger Shipley. Le GIA dispose de nombreuses écoles et laboratoires de part le monde. Il fixe les normes de classement des diamants et autres gemmes, utilisée aujourd'hui par presque tous les laboratoires.

Gemme : pierre transparente ayant les qualités nécessaires pour être taillée. Sont assimilés certaines matières organiques présentant un intérêt en bijouterie.

Gemmologie : science qui étudie les gemmes.

Idiochromatique (minéral) : se dit d'un minéral dont la couleur est due à l'un des éléments essentiels de sa formule et non à des impuretés ex : almandin, péridot.

Isotrope : propriété des substances amorphes et des cristaux du système cubique de posséder les mêmes caractéristiques dans toutes les directions. Ces pierres sont uniaxiales et ne présentent pas de pléochroïsme.

Luminescence : propriété d'une pierre à devenir lumineuse sous l'effet de rayonnements provenant de réactions physiques ou chimiques.

Lumière du jour : éclairage fournie par la lumière du soleil, visible par l'œil humain et situé entre les ultraviolets et les infrarouges. Longueurs d'ondes de 0,4 à 0,7 μ m.

Lumière incandescente : lumière produite par une flamme, une bougie ou une ampoule électrique.

Lumière monochromatique : lumière composée d'une seule longueur d'onde. Ex : lumière jaune à vapeur de sodium utilisée en gemmologie.

Plan de symétrie : opérateur de symétrie dédoublant les éléments d'un objet à la manière d'un miroir.

Poids spécifique : c'est la mesure de la densité d'une gemme. Appelé parfois densité relative ou masse volumique, c'est le rapport du poids d'un corps à celui d'un égal volume d'eau. La principale méthode utilisée pour déterminer le poids spécifique des gemmes est celle des liquides denses.

Pléochroïsme : propriété des gemmes anisotropes de posséder plusieurs couleurs (2 ou 3) visibles suivant le sens d'observation.

Série : ensemble de minéraux formant une suite chimique

Spectre d'absorption : lorsqu'un objet est traversé par la lumière, c'est le spectre dans lequel apparaissent sous forme de bandes noires les couleurs absorbées par cet objet et mis en évidence par le spectroscope. Il est propre à chaque élément et constitue un bon moyen d'identification pour les gemmes.

Spectroscope : appareil servant à observer le spectre d'absorption ou d'émission des pierres et ainsi d'aider à l'identification. Certaines pierres ayant des spectres typiques et d'autres non diagnostic. Il en existe plusieurs modèles du simple à la main au plus sophistiqué de laboratoire.

Annexes

Annexe 1 : Fiche détaillée pour
chacun des échantillons étudiés

GrB-V

Couleur : Violet

Taille : Brut

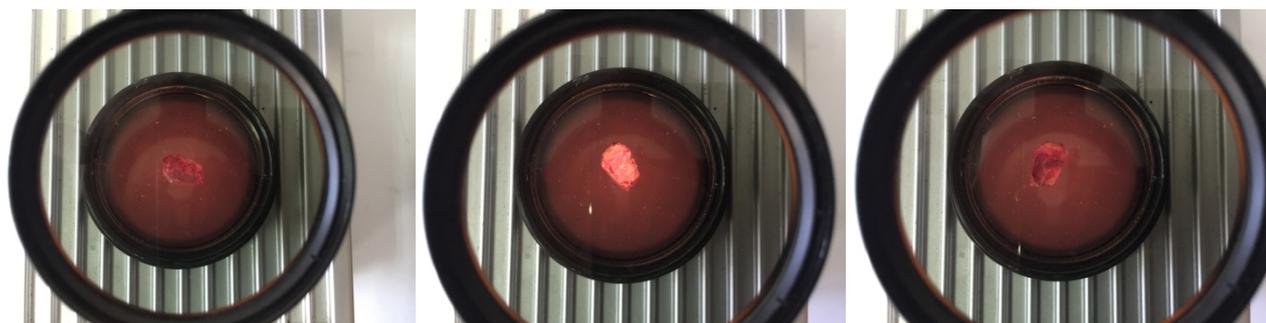
Poids : 6,45 ct



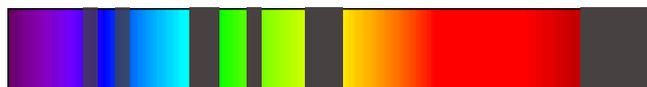
Outils de gemmologie classique

Densité : 3,79

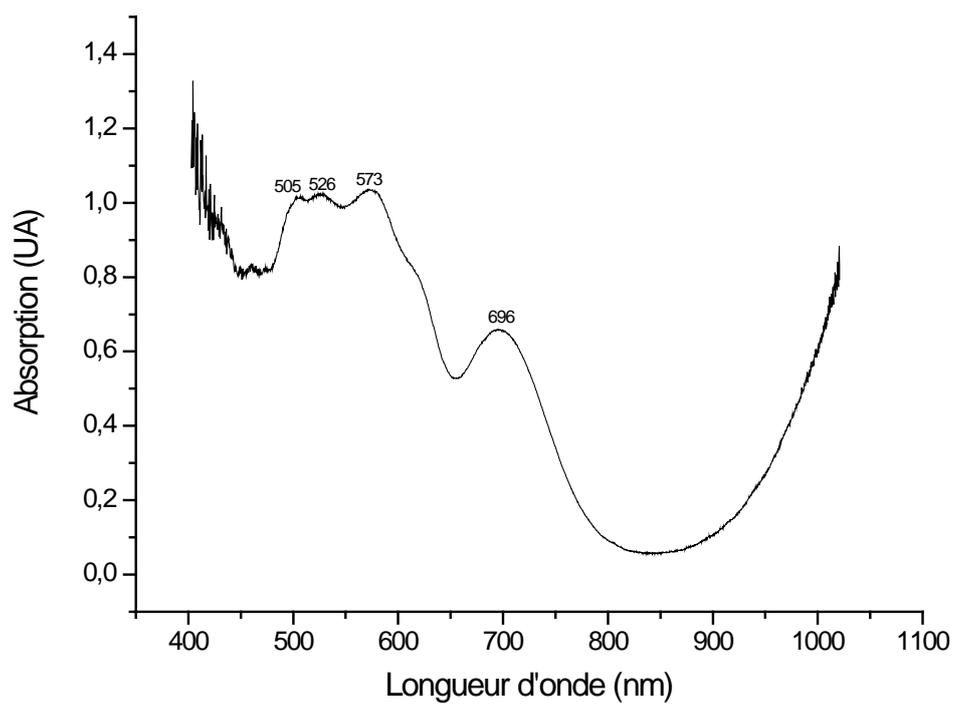
Réaction polariscopes : importantes anomalies d'extinction. Le rétablissement est proche d'être constant, tous les 90°.



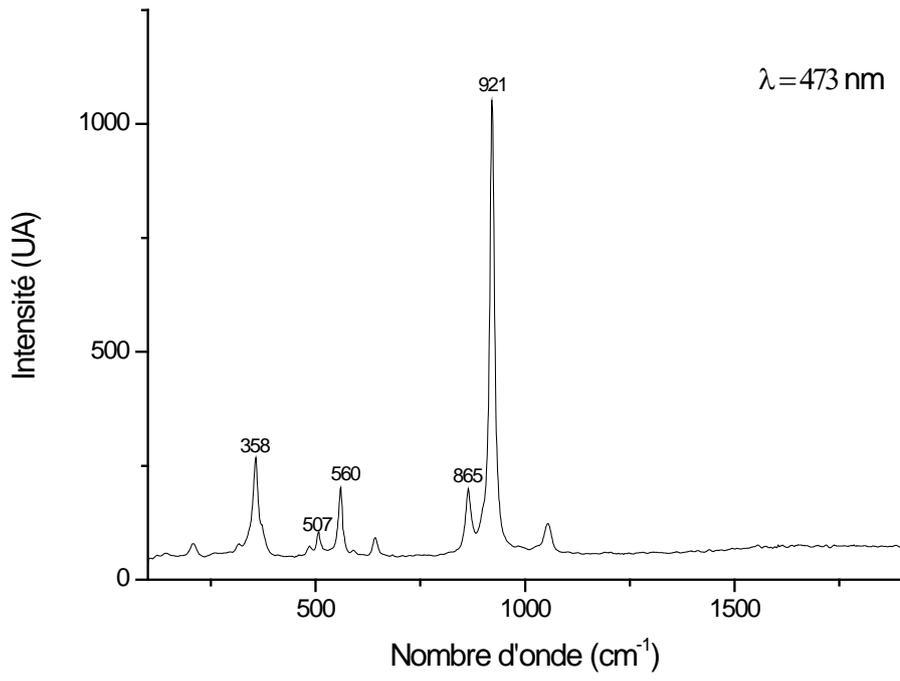
Spectroscope à main :



Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



GrB-R



Couleur : Rouge violacée

Taille : Brut

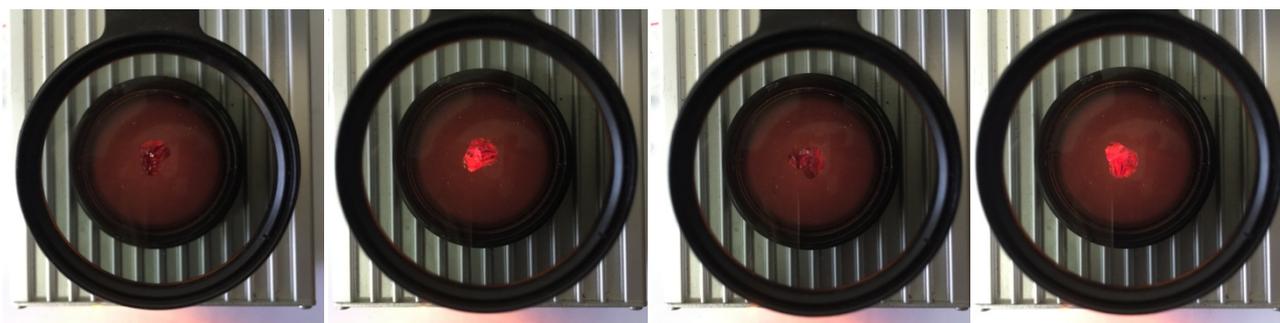
Poids : 8,69 ct

Outils de gemmologie classique

Indices de réfraction

Densité : 3,80

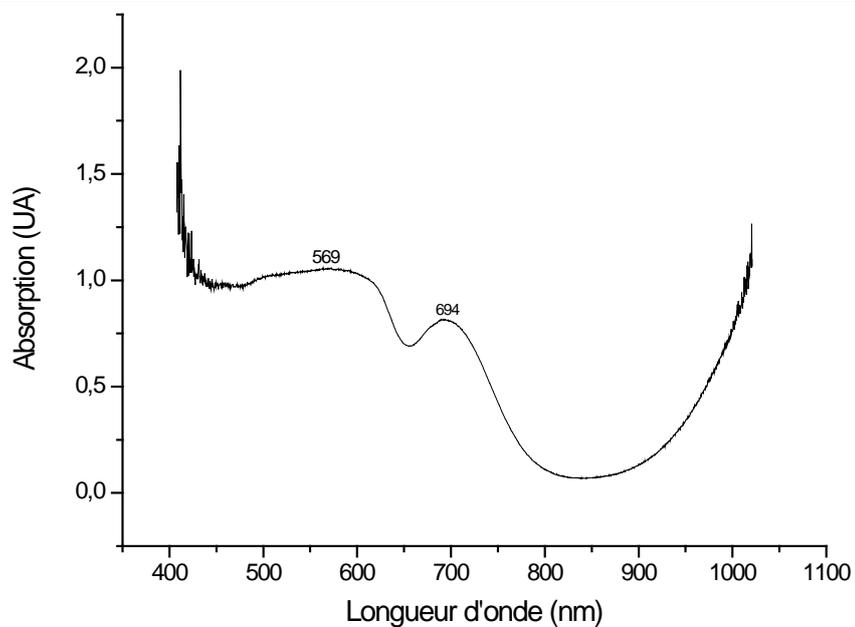
Réaction polariscopes : importantes anomalies d'extinction. Le rétablissement est proche d'être constant, tous les 90°.



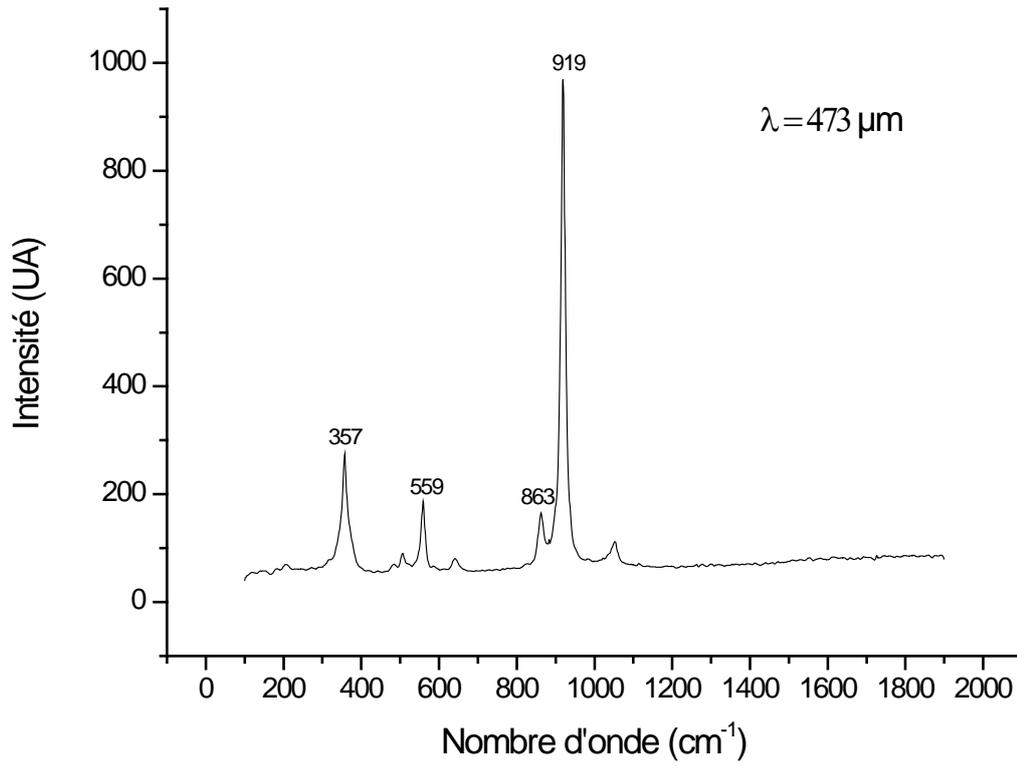
Spectroscope à main :



Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



GrB-0

Couleur : Orange - rouge

Taille : Brut

Poids : 3,40 ct

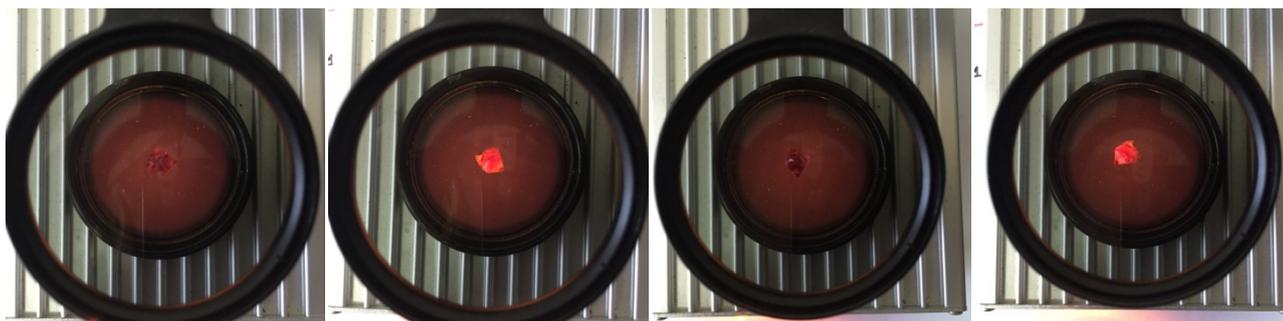


Outils de gemmologie classique

Indices de réfraction

Densité : 3,82

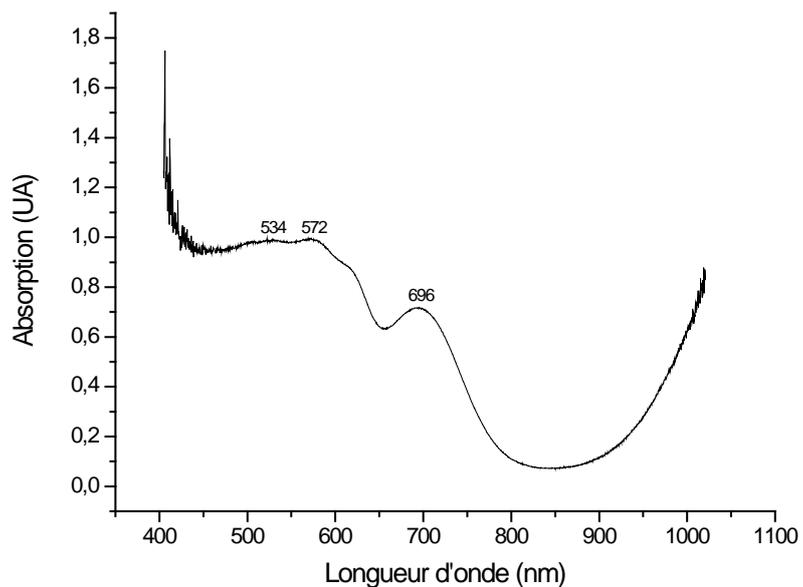
Réaction polariscope : importantes anomalies d'extinction. Le rétablissement est proche d'être constant, tous les 90°.



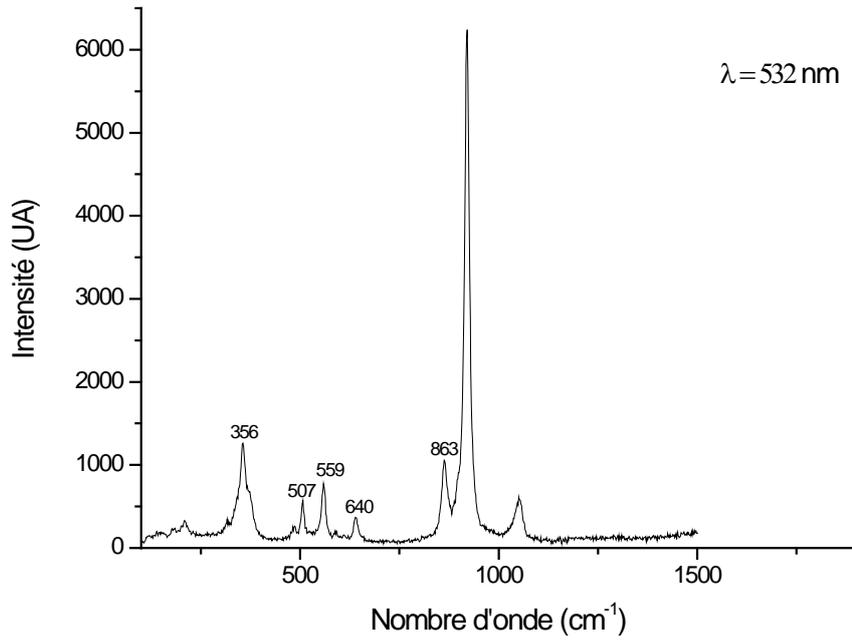
Spectroscope à main :



Spéctre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



Orissa

Couleur : Violet

Taille : RPC

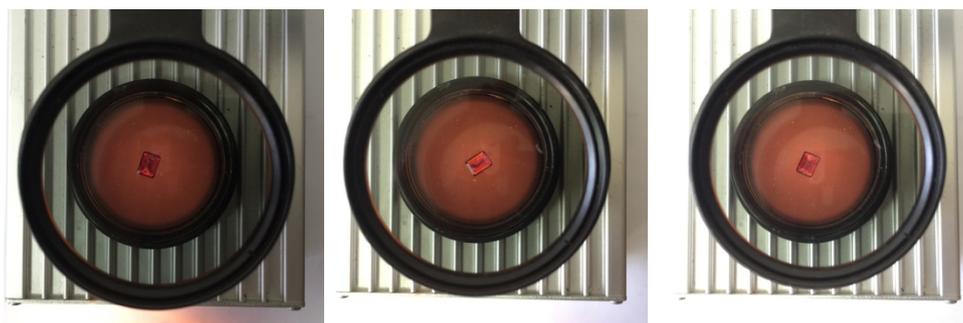
Poids : 2,06 ct

Outils de gemmologie classique

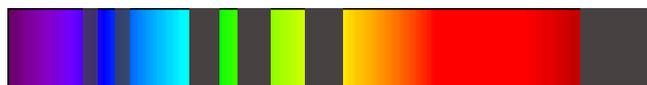
Indices de réfraction

Densité : 3,97

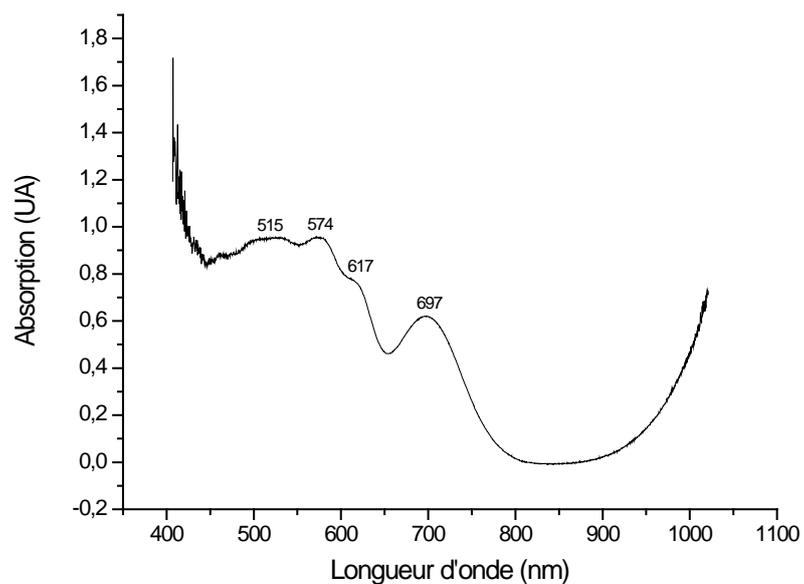
Réaction polariscope : importantes anomalies d'extinction, anomalies roulantes



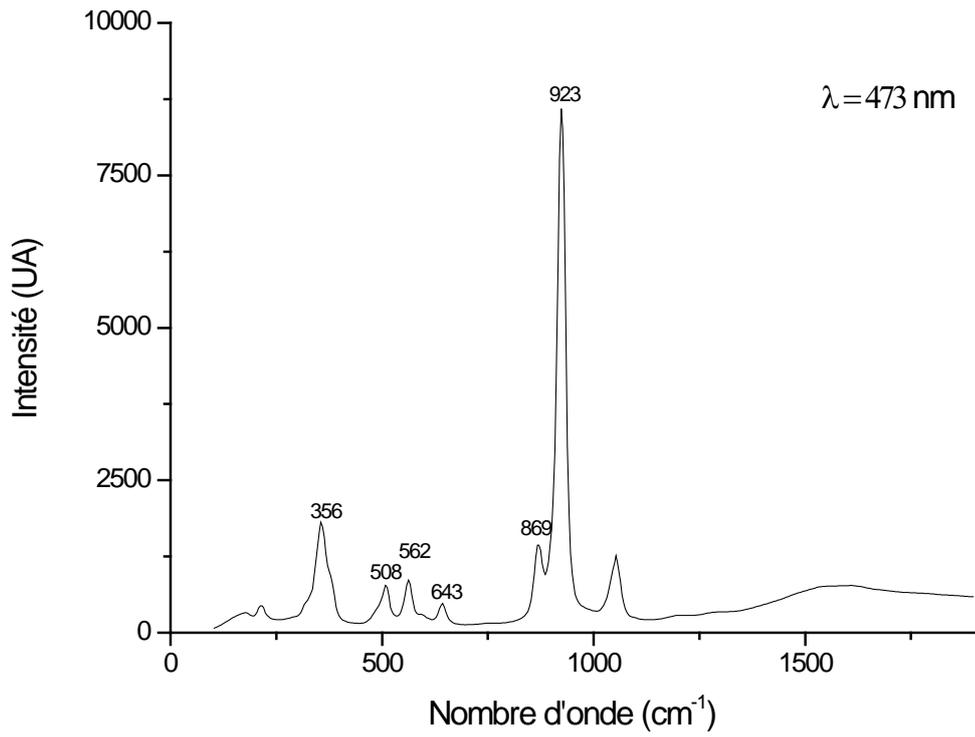
Spectroscope à main :



Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



Grossulaire

Couleur : Orange

Taille : Carré

Poids : 0,20 ct



Outils de gemmologie classique

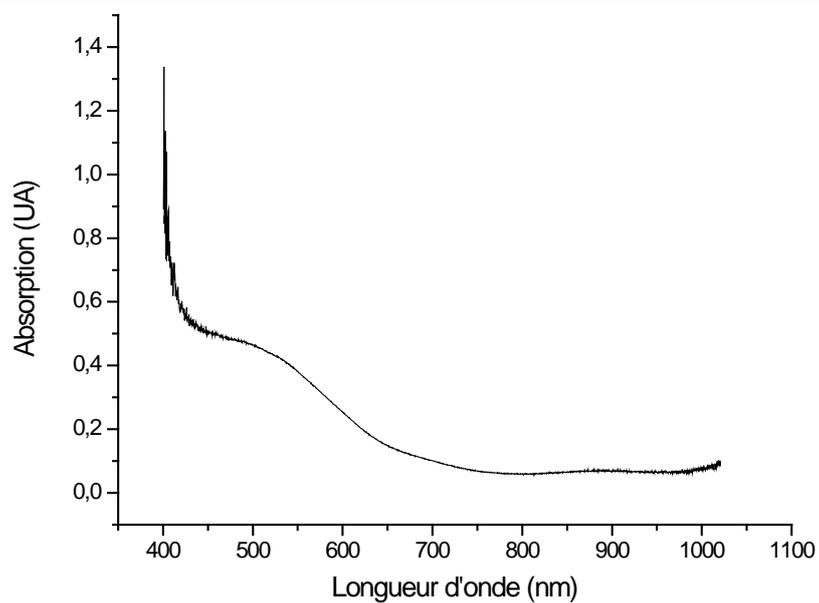
Indices de réfraction

Densité

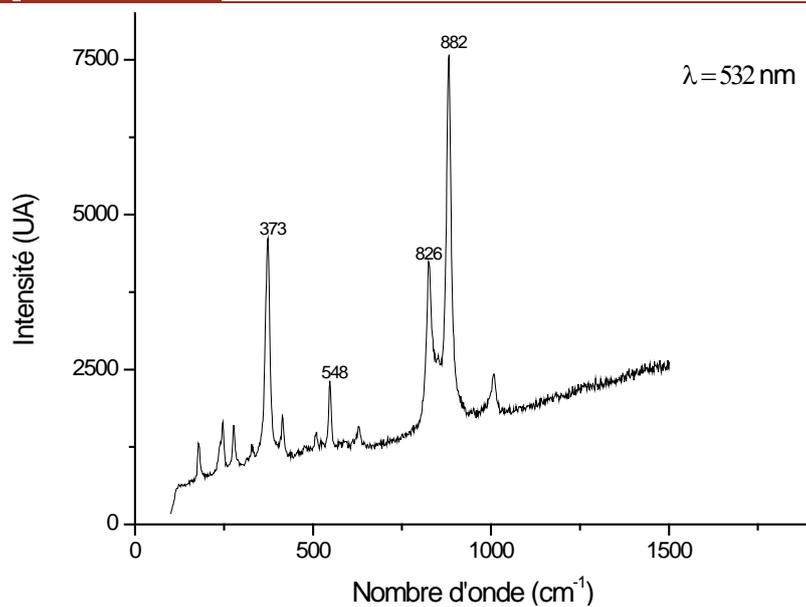
Réaction polariscope : Anomalies d'extinction

Spectroscope à main

Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



Spessartite

Couleur : Orange

Taille : Ovale

Poids : 0,92 ct



Outils de gemmologie classique

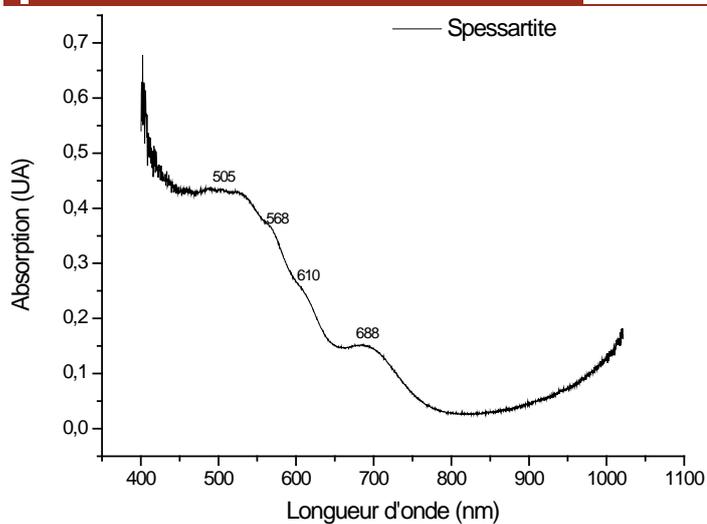
Indices de réfraction

Densité

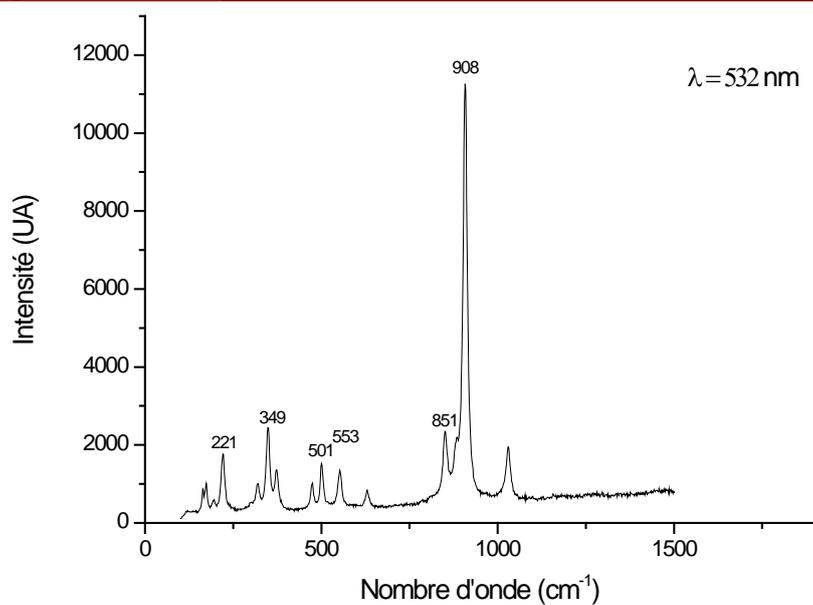
Réaction polariscope : Anomalies d'extinction

Spectroscope à main

Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



GrB-Ampanihy

Couleur : Violet

Taille : Brut

Poids : 2,63 ct

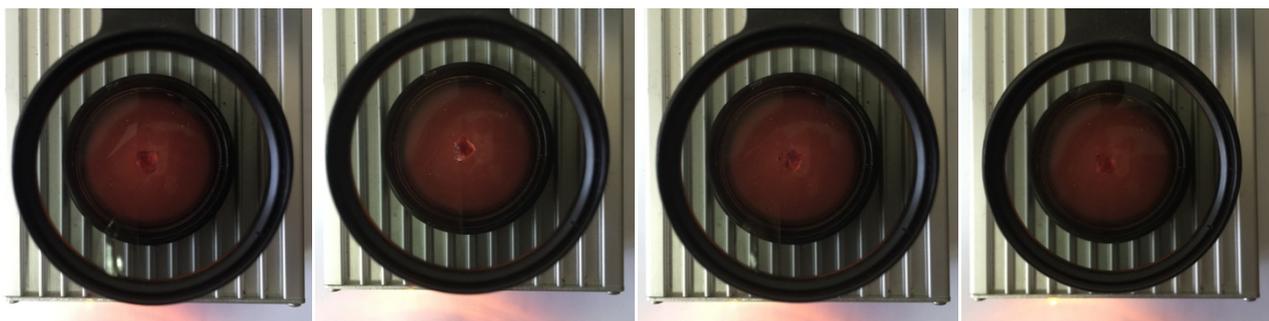


Outils de gemmologie classique

Indices de réfraction

Densité : 3,86

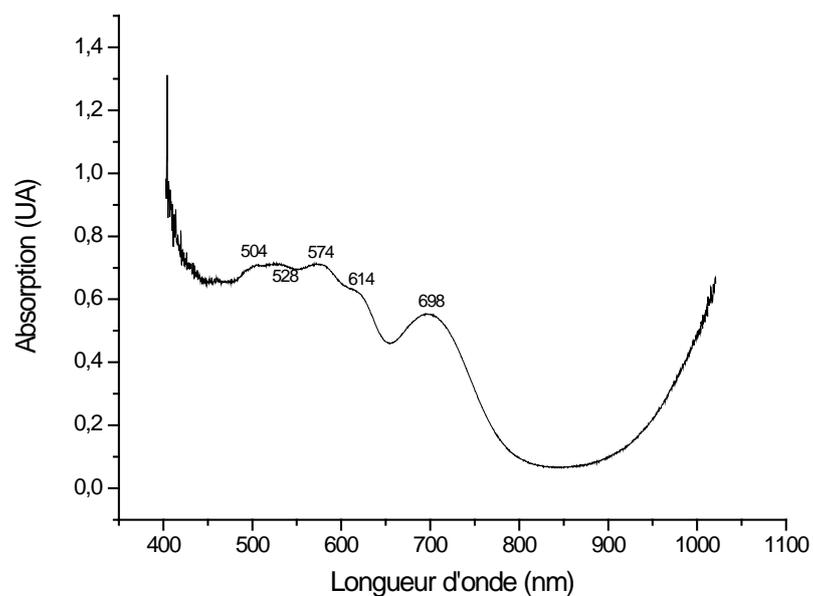
Réaction polariscope : Anomalies d'extinction. Peu visible sur la photo



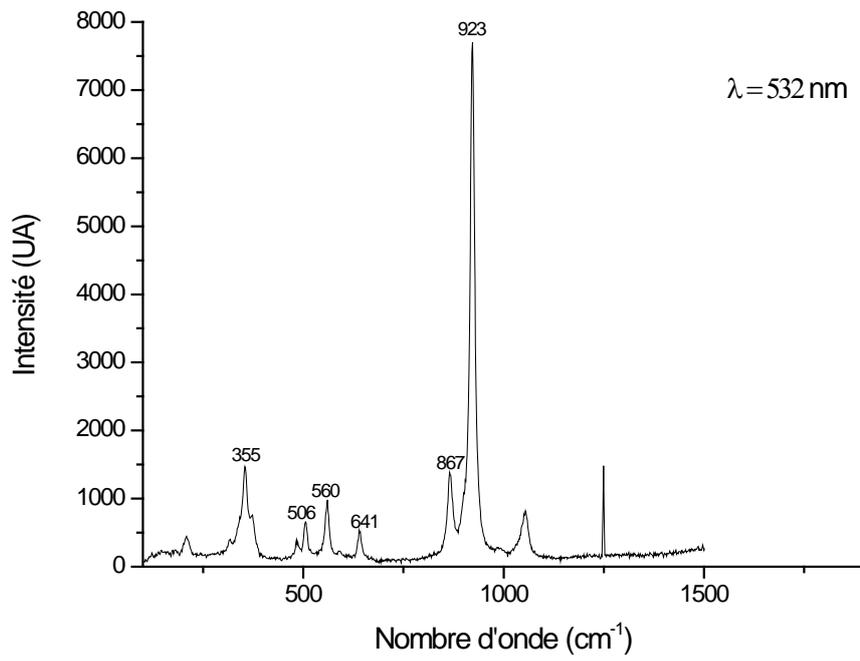
S Spectroscope à main :



Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



GrB-PyAl-Mada

Couleur : Rouge brun

Taille : Brut

Poids : 3,53 ct

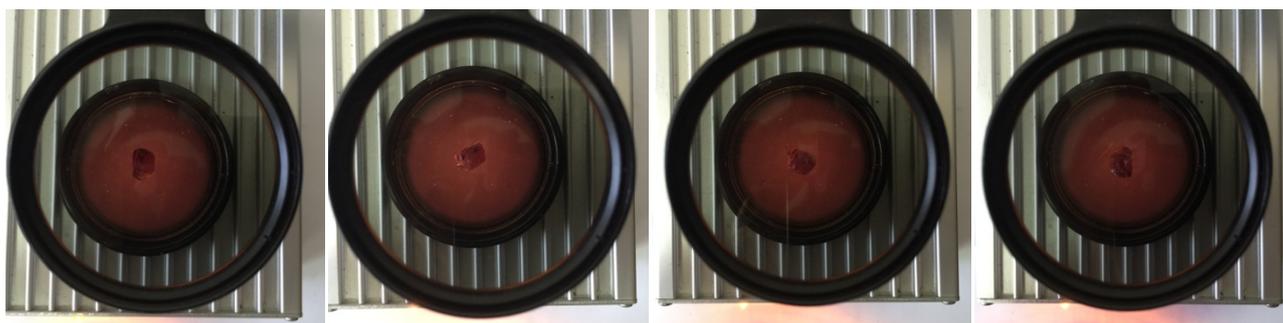


Outils de gemmologie classique

Indices de réfraction

Densité : 4,21

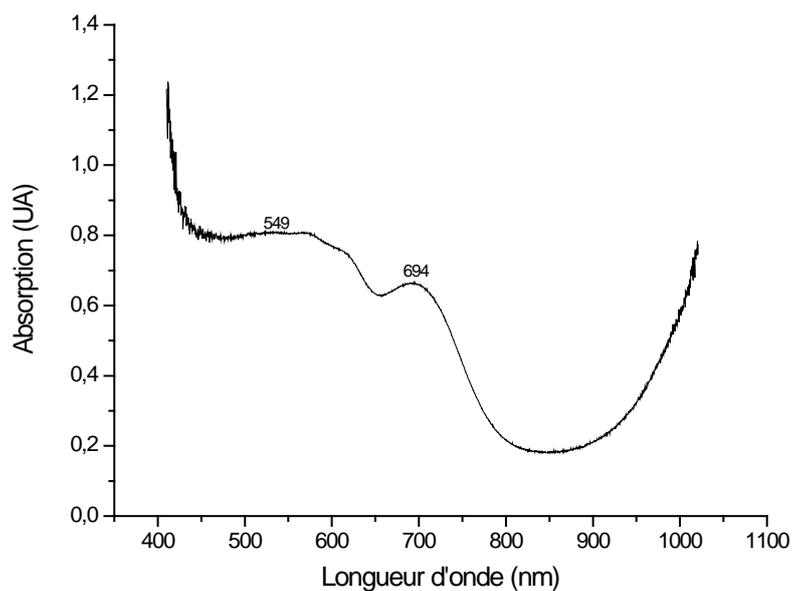
Réaction polariscope : Extinction constante



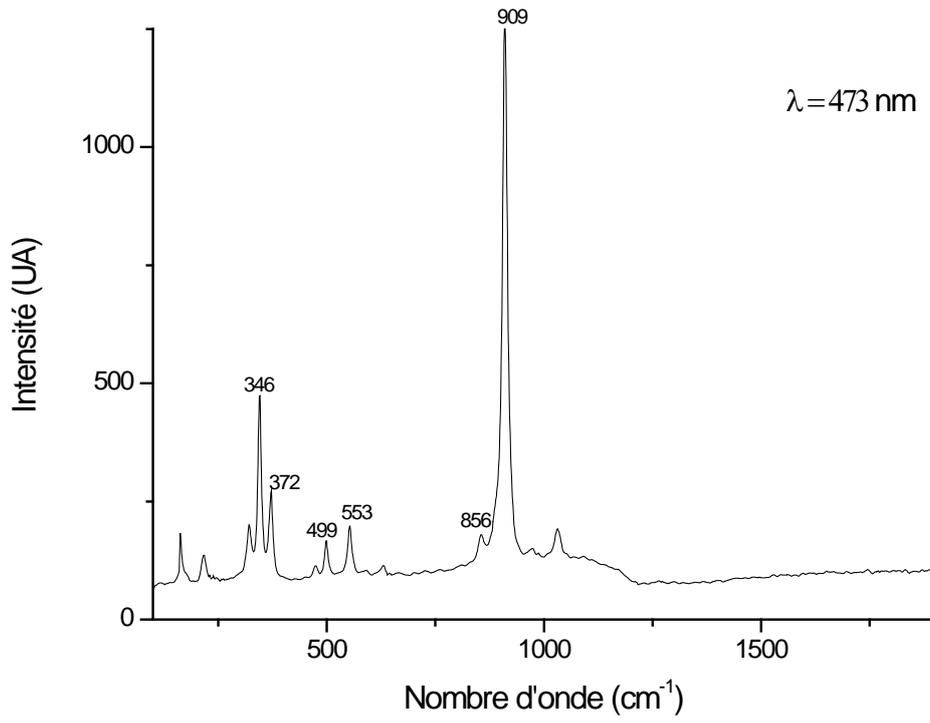
Spectroscope à main :



Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



Hessonite

Couleur : Orange brun

Taille : Ovale

Poids : 4,42 ct

Outils de gemmologie classique

Indices de réfraction

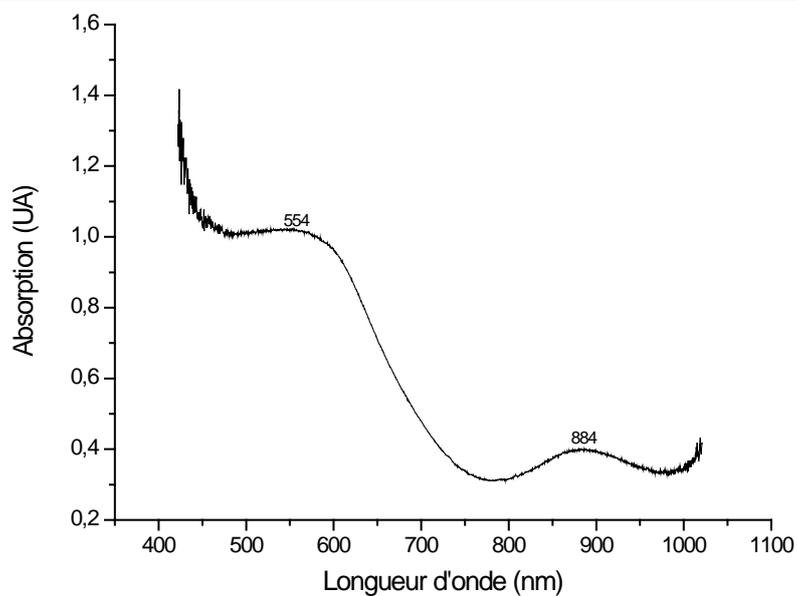
Densité : 3,64

Réaction polariscope : très légères anomalies

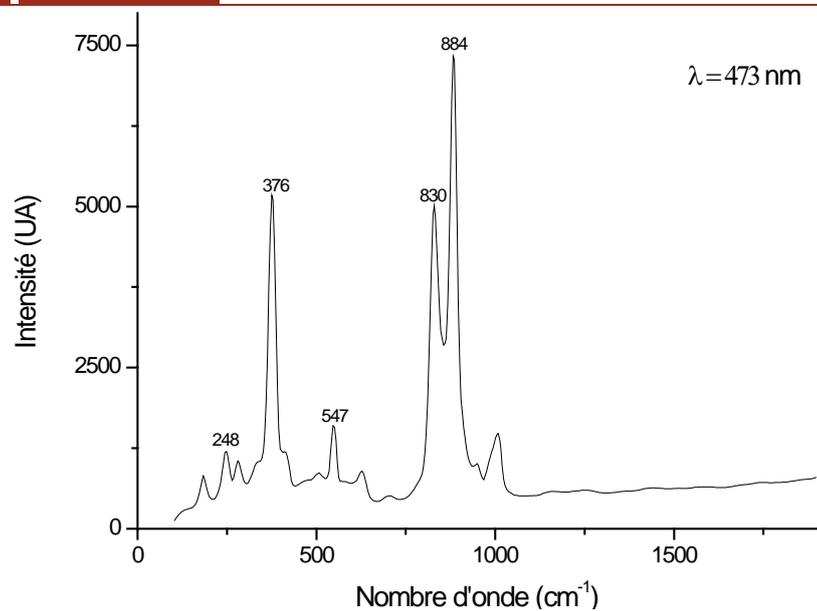
Spectroscopie à main :



Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



PY 1,41

Couleur : Violet

Taille : Ovale

Poids : 1,41 ct



Outils de gemmologie classique

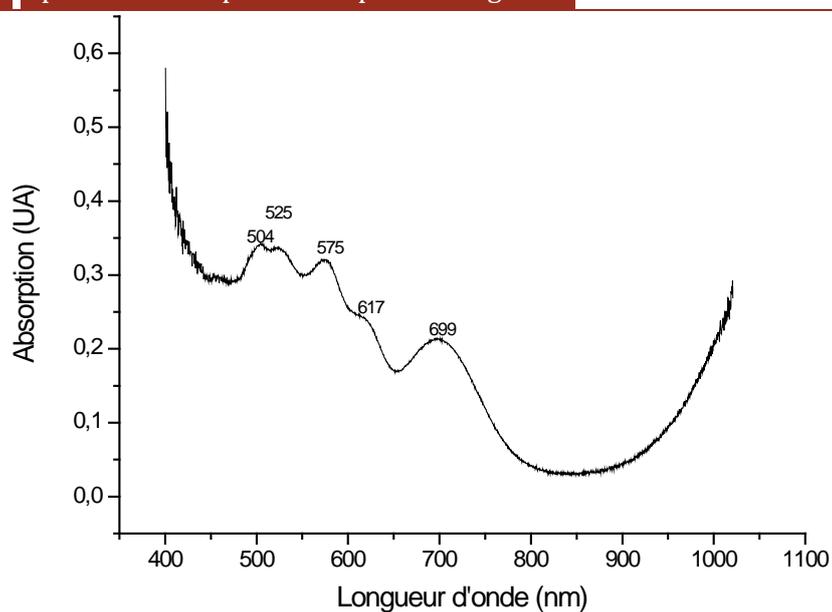
Indices de réfraction

Densité : 3,92

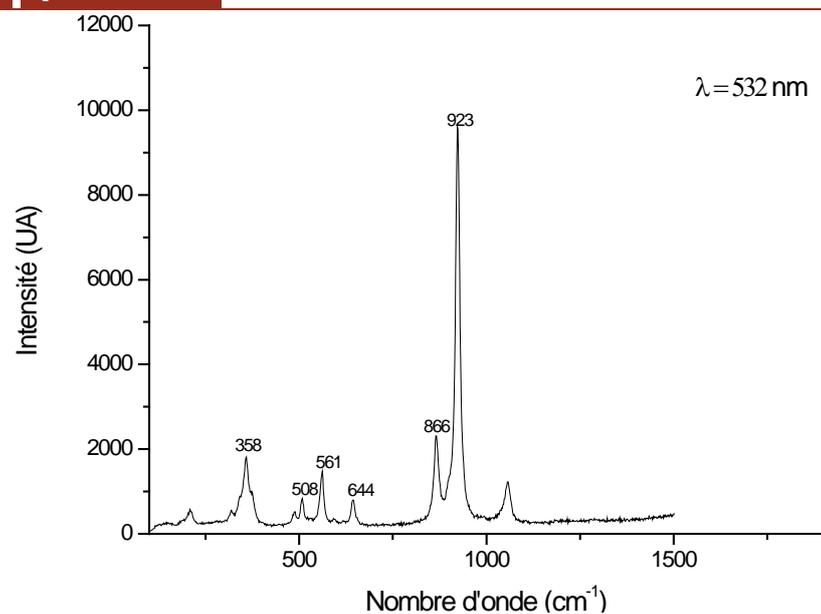
Réaction polariscope : anomalies roulantes

Spectroscope à main

Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman

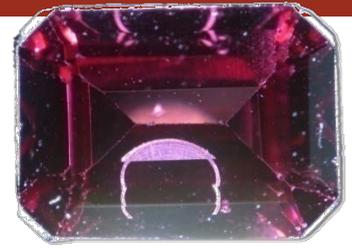


PY 1,13

Couleur : Violet

Taille : RPC

Poids : 1,13 ct



Outils de gemmologie classique

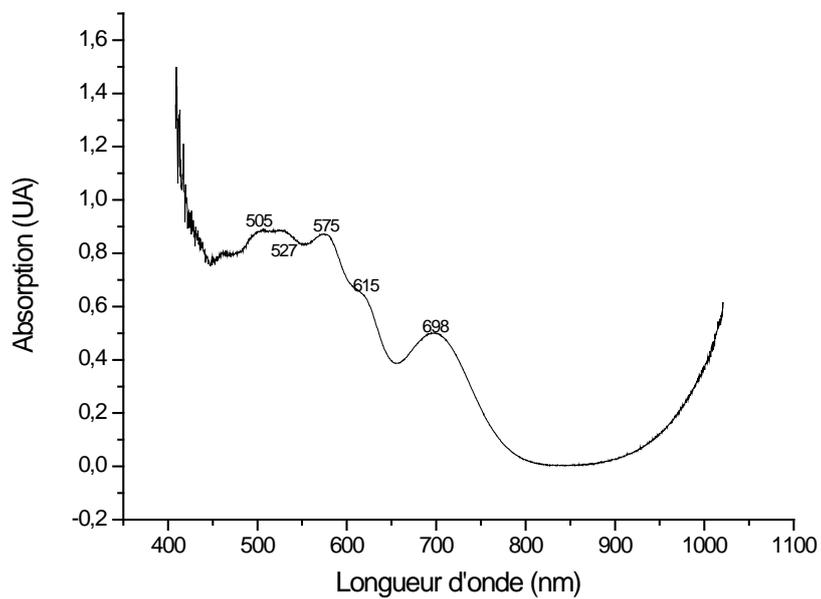
Indices de réfraction

Densité : 3,99

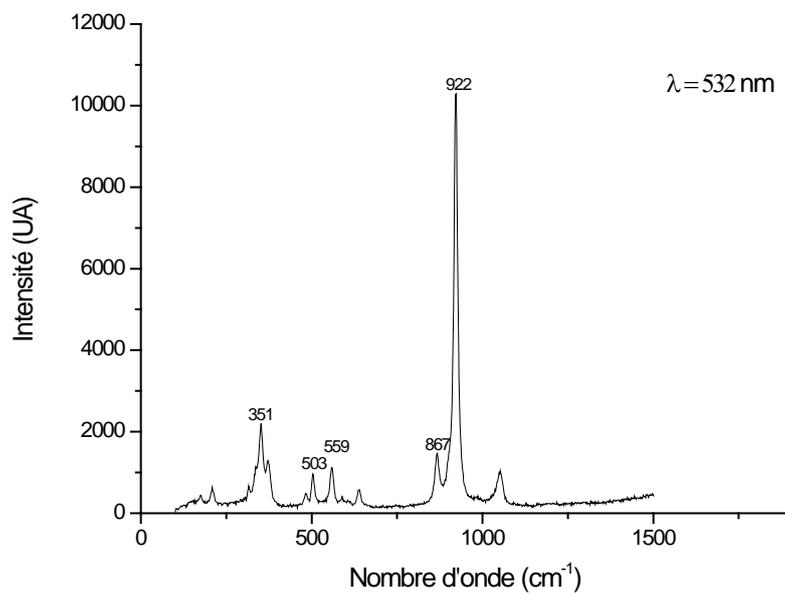
Réaction polariscope : anomalies roulantes

Spectroscope à main

Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



PYAL1,60

Couleur : Violet rosé

Taille : Ovale

Poids : 1,60 ct



Outils de gemmologie classique

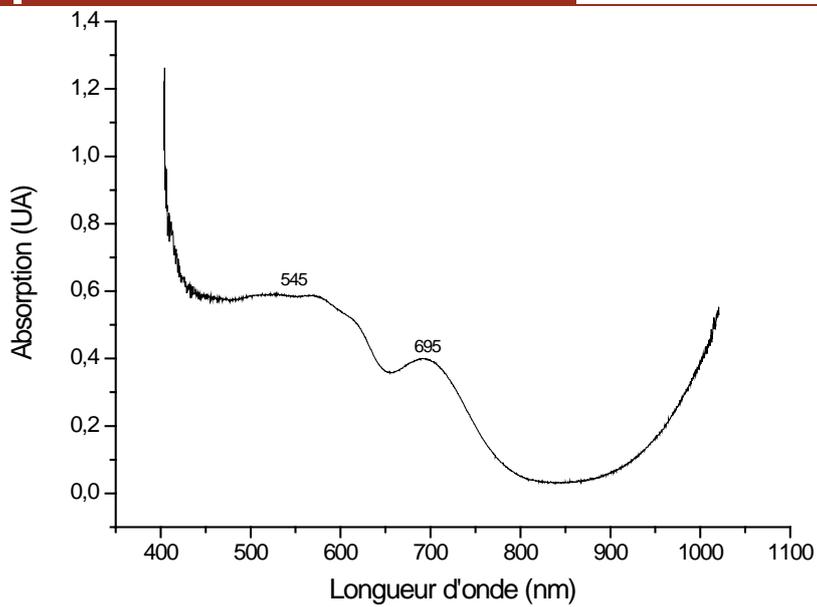
Indices de réfraction

Densité : 3,85

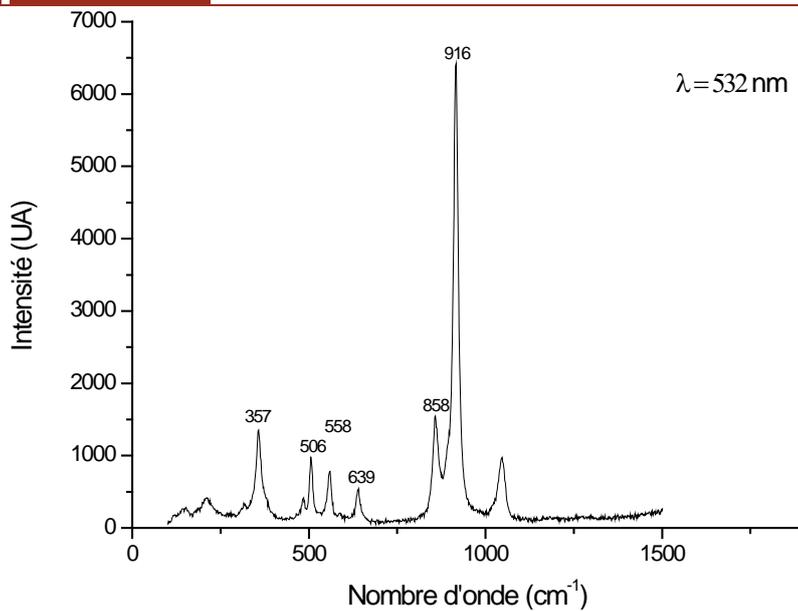
Réaction polariscope : anomalies roulantes

Spectroscope à main

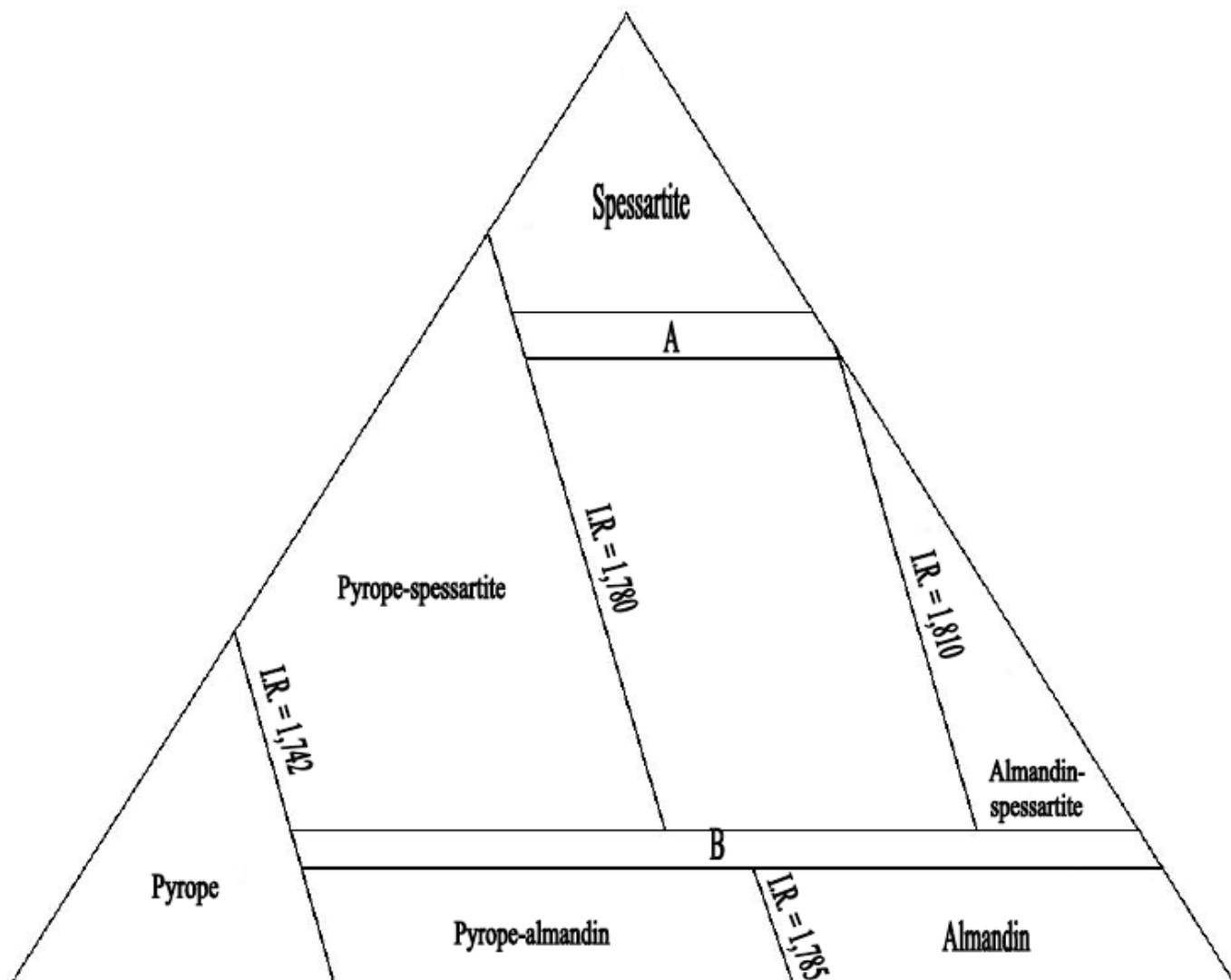
Spectre d'absorption à la sphère intégrante



Spectre Raman



Annexe 2 : diagramme ternaire du groupe des Pyralspites et leurs délimitations.



I.R. : Indices de réfraction

A : Les bandes à 480, 504, 520 et 573 nm deviennent indistinctes et apparaissent mêlées.

B : Les bandes à 410 et 430 nm deviennent visibles avec un spectroscopie à main.

Annexe 3 : Pour aller plus loin....

Cause de la couleur

L'atome est constitué d'un noyau central, où est localisée la quasi-totalité de la masse de l'atome, et d'un nuage d'électrons. Le noyau est composé de protons, particules lourdes et chargées électriquement positivement, et de neutrons, particules lourdes sans aucune charge électrique. Comme les protons et les neutrons sont les particules du noyau, on leur donne le nom de nucléons.

Autour du noyau gravitent des électrons, particules dotées d'une charge électrique négative (de valeur absolue égale à celle du proton) et de masse tellement petite qu'on pourra la négliger. En effet, la masse de l'électron est 1840 fois plus faible que celle d'un proton.

Dans un atome électriquement neutre (=non chargé), le nombre de charges négatives, donc d'électrons, égale le nombre de charges positives, donc de protons. Le nombre atomique Z renseigne dans ce cas le nombre d'électrons gravitant autour du noyau. Mais si le nombre Z est invariable pour un élément donné, le nombre d'électrons qu'il comprend peut varier.

Si un atome gagne 1 ou plusieurs électrons, il acquiert une charge électrique une ou plusieurs fois négative : on parle d'un anion. Si un atome perd 1 ou plusieurs électrons, il acquiert une charge électrique une ou plusieurs fois positive : on parle d'un cation. De façon générale, un ion est un atome (ou un groupe d'atomes) électriquement chargé, car le nombre d'électrons qu'il contient diffère du nombre de protons.

Les électrons présentent différents niveaux d'énergie représentés par des couches électroniques numérotées 1, 2, 3, ... à partir du niveau de base ou niveau fondamental et le numéro d'ordre des différents niveaux est appelé nombre quantique principal ou couches K, L, M, N, O, P, Q. Dans chaque couche existent des sous-niveaux d'énergie différents, dont le nombre d'électrons est limité à :

- 2 électrons au maximum pour le sous niveau s
- 6 électrons au maximum pour le sous niveau p
- 10 électrons au maximum pour le sous-niveau d
- 14 électrons au maximum pour le sous-niveau f.

		Nombre d'électrons par sous-couche				
		s	p	d	f	
Sous-niveaux	n	k ⇒ 1	2	3	4	Nombre total d'électrons par couche
K	1	2				2
L	2	2	6			8
M	3	2	6	10		18
N	4	2	6	10	14	32
O	5	2	6	10	14	32 +
P	6	2	6	10	18 +
Q	7	2	6	8 +
.....

Figure 35 : tableau illustrant l'ordre de remplissage des électrons dans les différentes couches et sous-couches atomiques.

Chaque sous-niveau est caractérisé par diverses orbitales électroniques. Une orbitale ne doit pas être considérée comme une surface de révolution correspondant à la trajectoire de l'électron dans l'espace, mais plutôt comme une zone spatiale où l'électron a une probabilité de présence maximale à un instant déterminé.

Les éléments chimiques constituant un cristal participent à la structure de façon à ce que le système soit affecté de l'énergie potentielle minimum. Chaque élément tend à se placer suivant l'environnement qui lui convient le mieux en relation avec son volume et sa charge. Ainsi, la stabilité d'un édifice cristallin est notamment liée à la coordination

des constituants, c'est-à-dire la manière dont se répartissent des atomes identiques premiers voisins autour d'un autre atome appelé atome central. Il est habituel de considérer un cation comme atome central et son rayon ionique va déterminer la coordination, c'est-à-dire le nombre d'anions, premiers voisins, qui vont l'entourer. Le nombre d'anions entourant un cation central est appelé nombre de coordination. Les droites joignant de centre à centre les anions liés à un cation délimitent un polyèdre de coordination.

L'élément Mn^{3+} , situé en site octaédrique, est relié à 6 anions O^{2-} . La présence de ces anions perturbe l'environnement électrostatique du cation métallique. Les orbitales atomiques du cation orientées vers ces ligands (ou anions) sont repoussées par les forces coulombiennes vers le cœur du cation. L'énergie de ces orbitales, ainsi plus proche du noyau positif du cation s'en trouve alors accrue. Au contraire, les orbitales qui ne sont pas orientées vers les ligands, sont repoussées vers l'extérieur du cation et leur énergie s'en trouve ainsi réduite. Deux niveaux d'énergie apparaissent alors, phénomène nommé levée de dégénérescence.

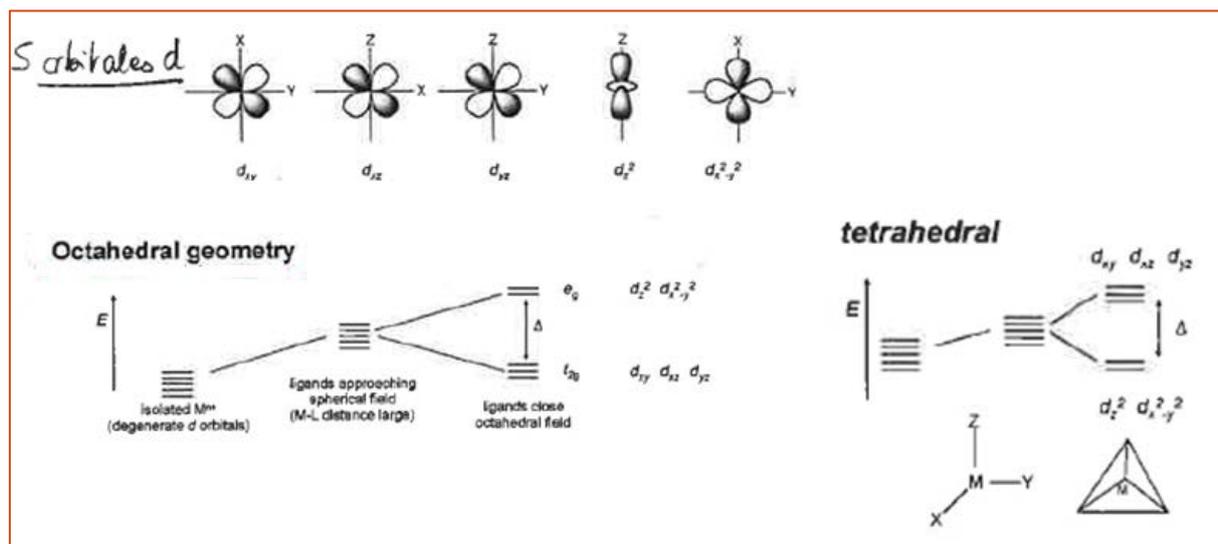
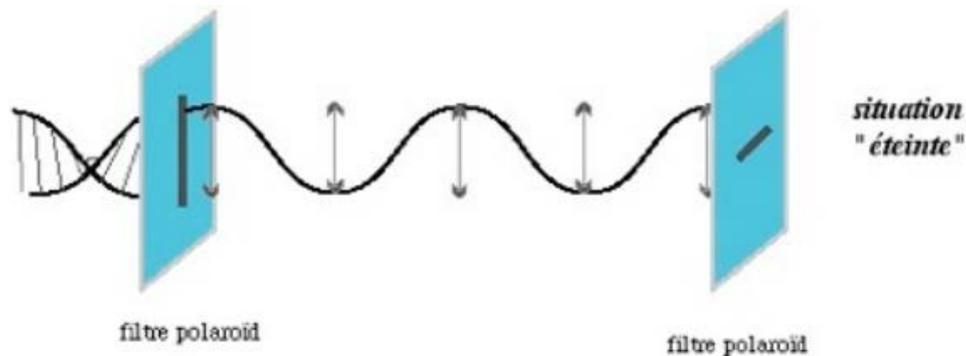


Figure 36 : exemple de dédoublement des niveaux d'énergie des orbitales d selon la géométrie du cristal

Annexe 4 : Pour aller plus loin.... Outils de gemmologie classique

Le polariscope :

La lumière, onde électromagnétique, se déplace dans toutes les directions de l'espace. La lumière est dite polarisée lorsque l'onde vibre dans une seule direction. Un filtre polaroïd est utilisé à cet effet. On interrompt le trajet de cette onde en plaçant un filtre polaroïd perpendiculairement par rapport au premier filtre. Les filtres polaroïds sont alors croisés et plus aucune lumière ne passe.

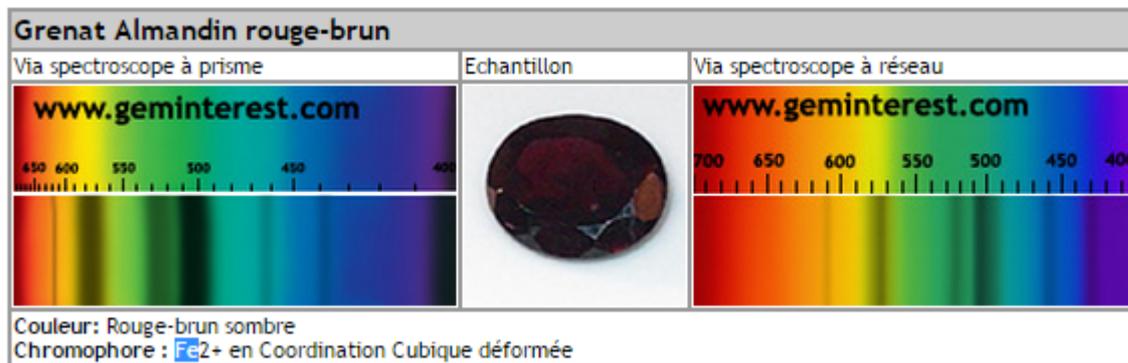


De nombreuses matières présentent pas ou peu d'interaction avec la lumière. Elles ne polarisent pas. Ce sont des matières isotropes telles les substances amorphes et les cristaux cubiques. C'est le cas du diamant, spinelle, grenat ou bien le verre.

Il existe de nombreuses exceptions à cette règle :

- Lorsqu'une pierre anisotrope reste éteinte lors d'une rotation de la gemme... c'est qu'on l'observe dans la direction de l'axe optique ($AO \perp$) aussi appelée *direction d'isotropie*. Placée dans une autre position, la gemme présentera une situation "allumé-éteint". Des saphirs ou des rubis, des tourmalines sont souvent taillés avec l'AO perpendiculaire à la table.
- Une pierre isotrope apparaît légèrement "allumée et éteinte". Il s'agit d'anisotropie anormale, soit une anomalie produite par des tensions internes à la pierre (spinelles de synthèse, verres, certains grenats ...).
- Lorsqu'une pierre translucide reste "allumée" dans toutes les directions d'observation, il s'agira d'une substance microcristalline anisotrope (calcédoine, jade ...) ou d'un cristal anisotrope finement maclé (pierre de lune ...) ou encore d'un matériel polycristallin (une roche).

Annexe 5 : Spectres d'absorption Geminterest



Spectre d'absorption de l'hessonite

