

Université Claude Bernard Lyon 1

**Diplôme Universitaire de Gemmologie  
2015/2016**

**LES GRENATS A CHANGEMENT DE COULEUR  
DE BEKILY (MADAGASCAR)**



**Ando RAOUL**



## Sur les Pierres Précieuses

Quoi, sort-il tant de feux, de rayons, de lumières,  
D'un si froid, si grossier, et si noir élément ?  
Et tant d'astres naissants dans ces sombres carrières  
Font-ils donc de la terre un second firmament ?

Minéraux éclatants, terrestres lumineux,  
Dont la tête des rois brille superbement,  
Je ne vous puis compter que pour des biens vulgaires,  
Et pour moi votre éclat n'est qu'un faible ornement.

Invisible Soleil, qui donnas l'être au monde,  
Viens former dans mon cœur, par ta vertu féconde,  
Pour célestes bijoux, l'espérance et la foi.

Mais que, cessant un jour d'espérer et de croire,  
J'obtienne dans ton ciel, et possède avec toi  
La couronne sans prix des rayons de ta gloire.

**Laurent DRELINCOURT (1626-1680)**

## SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	4
I. BEKILY.....	8
II. LA SERIE DES GRENATS.....	12
A. STRUCTURE ET CRISTALLOGRAPHIE.....	16
B. SCHEMA DE LA SERIE ISOMORPHE DES GRENATS.....	19
III. LES ECHANTILLONS ETUDIES.....	20
IV. LE CHANGEMENT DE COULEUR.....	34
V. GEMMOLOGIE CONVENTIONNELLE.....	36
VI. GEMMOLOGIE DE LABORATOIRE.....	37
A. MICROSONDE RAMAN.....	37
B. FLUORESCENCE X.....	44
C. SPECTROMETRE D'ABSORPTION.....	47
VII. CONCLUSION.....	50
BIBLIOGRAPHIE.....	53

## **INTRODUCTION**

*Né d'une mère malgache, j'ai pour habitude d'aller régulièrement à Madagascar pour des vacances. Partout dans le pays, nous savons naturellement que cette île est une source incroyable en gemmes et minéraux. Les marchands de pierres sont présents aux quatre coins des rues, dans toutes les villes, proposant aux passants de très larges variétés de couleurs et de formes brutes ou taillées, laissant la nature malgache s'exprimer de forte belle manière. Les gisements sont répartis sur la quasi-totalité du territoire, et chacun propose différentes variétés de gemmes qui par la suite, à l'échelle internationale, se retrouveront dans les mains des collectionneurs, portés sur des bijoux, utilisés en joaillerie, et parfois exposés dans des musées. C'est dans cet environnement coloré de Madagascar que j'ai découvert la gemmologie il y a plusieurs années, à l'Institut de Gemmologie de Madagascar, à Antananarivo. Ma fascination pour les pierres a été particulièrement appuyée par les gemmes « à changement de couleur » ou « effet alexandrite ».*

Dans le cursus du Diplôme Universitaire de Gemmologie, j'ai choisi de traiter les « grenats à changement de couleur » de Bekily, gisement situé au Sud de Madagascar. A la lumière du soleil ils apparaissent vert/bleu et passent au rose/violacé sous une lumière artificielle.

Dans cette étude je vais d'abord situer Madagascar et particulièrement la région de Bekily, et je vais également présenter la grande famille des grenats afin de mieux comprendre la classification de ces grenats à changement de couleur de Bekily.

Nous verrons ensuite la présentation photographique des 12 échantillons utilisés pour cette étude, nous étudierons également les causes du changement de couleur de ces grenats.

Puis nous passeront à la gemmologie conventionnelle et à la gemmologie de laboratoire, pour finir sur une conclusion générale.

Les études précédentes ont montré que ces grenats à « Changement de Couleur » se situent dans la série des grenats pyrospites, et sont dans l'intermédiaire « pyrope-spessartite », comprenant à la fois du magnésium (pyrope) et du manganèse (spessartite) en quantité quasiment égale, avec une petite présence de fer. Le chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et le vanadium ( $\text{V}^{3+}$ ) sont présents en faible quantité (en trace) et sont à l'origine de cet effet « Color-Change ». Leur indice de réfraction est compris en 1,74 et 1,78 et leur densité varie entre environ 3,75 à 4.

Les grenats « Color-Change » de Bekily taillés atteignent au maximum le poids de 2,50 carats et la plupart ne dépassent pas les 0.50 carats.

L'île de Madagascar, située au Sud-Est de l'Afrique entre de Canal du Mozambique et l'Océan Indien, est plus vaste que le territoire français. Elle s'étend sur 1600 km de long et 580 km de large, pour une superficie de 587 041 km<sup>2</sup> (Figure 1). L'île malgache est peuplée de 18 595 469 habitants, pour environ 5,62 enfants par femme et une espérance de vie de 57,34 ans. Sa capitale est Antananarivo. La culture malgache dénombre 18 ethnies différentes, réparties sur des territoires différents sur toute la surface de l'île. La langue officielle est le malgache et la langue coloniale est le français.



Figure 1 : Carte de Madagascar

Madagascar se trouve à plus de 2000 km des dorsales de l'Océan Indien et 1000 km du rift est-africain. Le socle recouvre les 2/3 de sa superficie et culmine à 2665m d'altitude (Pic Boby). Son profil topographique transversal est dissymétrique: peu incliné à l'Ouest, il plonge rapidement à l'Est. L'île est 5 fois plus longue que large. La linéarité du trait de côte Est contraste avec les contours irréguliers de la côte Ouest.

Géologiquement, Madagascar peut être divisé en deux zones principales (Figure 2):

- Le socle cristallin ou sous-sol Précambrien complexe, dans la partie Est du pays formé par une base d'âge Archéen, essentiellement formée par des roches à haut degré de métamorphismes tels que des gneiss, migmatites, mica, schistes et amphibolites, et des métasédiments.
- Les formations sédimentaires à l'Ouest, représentée par la formation Karoo, et les dépôts datés du Jurassique au Tertiaire.

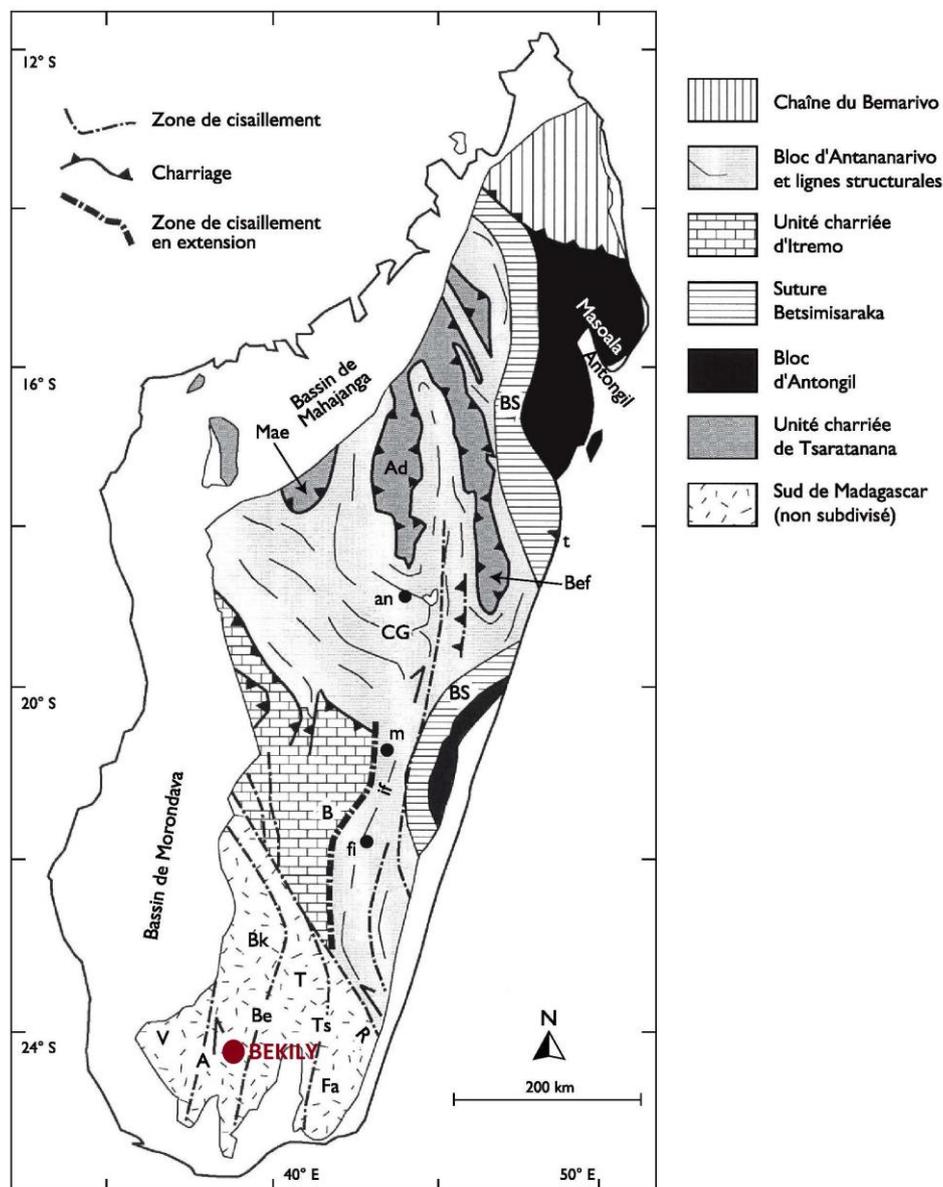


Figure 2 : Carte structurale de Madagascar

## I. BEKILY

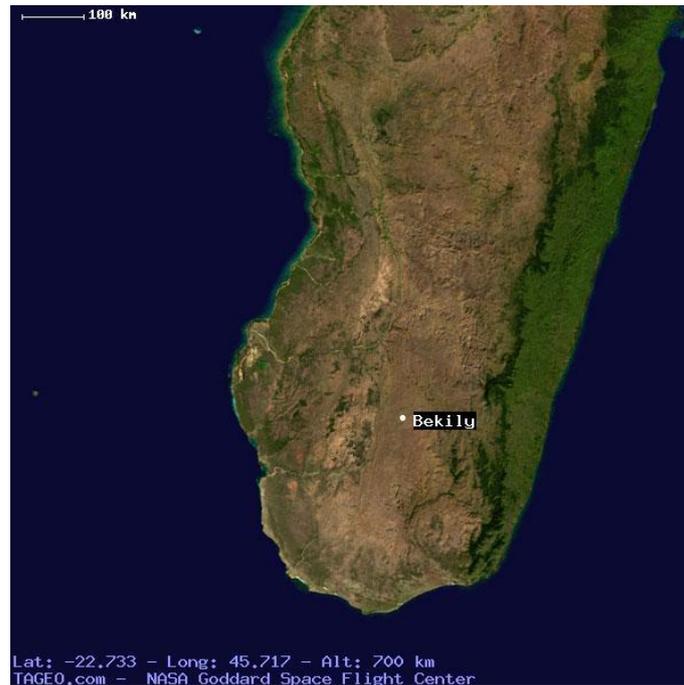


Figure 3 : Carte situant le village de Bekily

Situé dans la province de Tuléar (région d'Androy) au Sud du pays, le village de Bekily (Figures 3 et 4) est le plus proche du gisement de ces fameux grenats « Color-Change ». Cependant, cet endroit n'est indiqué sur aucune carte et seules quelques personnes connaissent précisément où se cachent ces gemmes d'exception. Nous appelons ces personnes les « Sakohendhour », qui est en fait le nom des trois arbres endémiques du lieu.

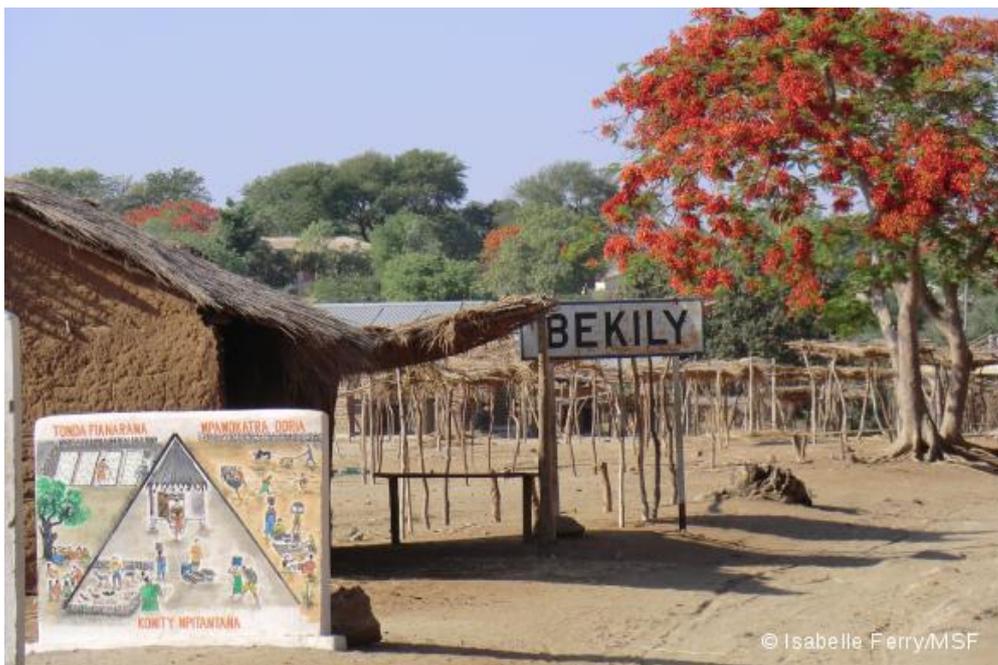


Figure 4 : Photo du village de Bekily (Ref. : <http://www.eric-champeil.fr/madagascar/>)

Le gisement est un simple trou, une galerie creusée à la main avec des outils d'un autre âge. Ici, comme dans tous les gisements de Madagascar, il n'y a pas d'électricité, pas de lumière, pas de machines, et encore moins de sécurité pour les mineurs. La seule machine moderne est une petite pompe motorisée, équipée d'un tuyau d'évacuation d'eau (Figure 5), qui permet d'exploiter les galeries, qui sont la plupart du temps noyée et donc inaccessibles.



*Figure 5 : Pompe motorisée pour évacuer l'eau des galeries d'exploitation (Ref. : <http://www.eric-champeil.fr/madagascar/>)*

Les mineurs de fond remontent de la galerie le minerai renfermant ces grenats, un matériau très dur et très coupant qu'il faudra casser en tapant dessus fortement (Figure 6), pour apercevoir les grenats bleus sous le soleil, plus fragiles que ce minerai.



*Figure 6 : Un mineur avec son outil pour casser le minerai (Ref. : <http://www.eric-champeil.fr/madagascar/>)*

Ensuite arrive l'étape du tri pour trouver ces grenats (Figures 7 et 8) qui compte parmi les gemmes les plus chères, de par leur rareté et leur fabuleux changement de couleur. La figure 9 est une photo d'un brut de cette gemme de Bekily.



Figure 7 : Des mineurs qui trient les pierres (Ref. : <http://www.eric-champeil.fr/madagascar/>)



Figure 8 : Des mineurs en plein tri des grenats à « effet alexandrite » (Ref. : <http://www.eric-champeil.fr/madagascar/>)

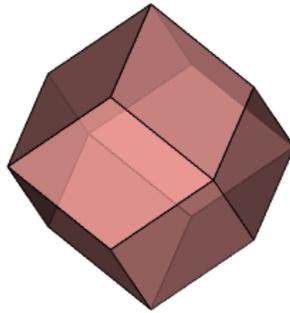


*Figure 9 : Un brut de grenat à changement de couleur de Bekily (Ref : <http://www.civilminerals.com/id105.html>)*

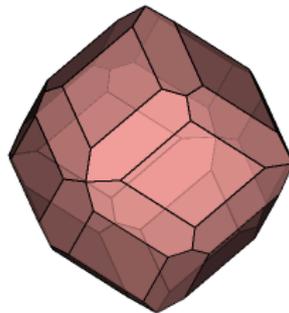
## II. LA SERIE DES GRENATS

Le groupe des grenats propose une large série de couleurs, due à différents éléments colorants. La série isomorphe des grenats est donc classée selon ces éléments qui vont chacun déterminer chaque variété de grenats. Le grenat cristallise dans le système cubique et peut se trouver sous deux habitus différents : sous formes de rhombododécaèdre (Figures 10 et 11) et de tétragonotrioctaèdre (Figures 12 et 13).

### Rhombododécaèdre (12 faces)

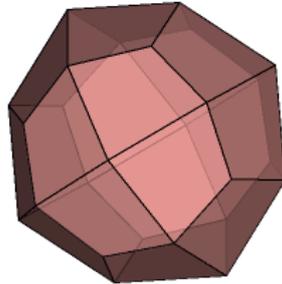


*Figure 10 : habitus de grenat (rhombododécaèdre)*

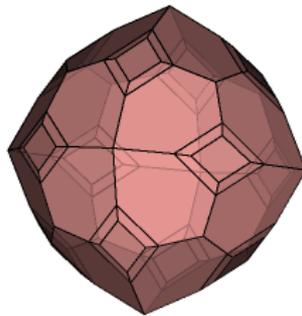


*Figure 11 : habitus de grenat (rhombododécaèdre) avec les arêtes dissoutes*

## Tétraonotrioctaèdre (24 faces)



*Figure 12 : habitus de grenat (tétraonotrioctaèdre)*



*Figure 13 : habitus de grenat (tétraonotrioctaèdre) avec des sommets dissouts*

La formule chimique générale est la même pour tous les grenats :  $X_3 Y_2 (SiO_4)_3$

Nous pouvons diviser la série des grenats en deux groupes en fonction de X et de Y : la série pyralspite et la série ugrandite.

## La série Pyralspite

Pour la série pyralspite, dans la formule  $X_3 Y_2 (SiO_4)_3$ , X = magnésium (Mg), fer (Fe), manganèse (Mn) et Y = aluminium (Al).

Chaque élément X différencie trois variétés de grenats avec des pôles purs.

- Le grenat almandin

L'élément colorant est le fer (Fe).

Formule chimique:  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$

Couleur : Rouge orangé à rouge violacé

Indice de réfraction : 1,76 à 1,81

Densité : 3,80 à 4,20

Dureté : 7,5

- Le grenat pyrope

L'élément colorant est le magnésium (Mg).

Formule chimique:  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$

Couleur : Rouge violacé à orange rougeâtre

Indice de réfraction : 1,72 à 1,76

Densité : 3,70 à 3,80

Dureté : 7 à 7,5

- Le grenat spessartite

L'élément colorant est le manganèse (Mn).

Formule chimique:  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$

Couleur : Jaune-Orange à Orange rougeâtre

Indice de réfraction : 1,79 à 1,82

Densité : 4,12 à 4,20

Dureté : 7 à 7,5

Ces trois variétés de grenats sont des pôles purs avec pour l'élément X : 100% de fer (Fe), 100% de magnésium (Mg) ou 100% de manganèse (Mn). Il existe également des grenats de la série pyralspite dont l'élément X est un mélange entre différents pôles.

- Le grenat pyrope-almandin (Rhodolite)

Les éléments colorants sont le magnésium (Mg) et le fer (Fe).

Formule chimique:  $(Mg,Fe)_3Al_2(SiO_4)_3$

Couleur : Orange rougeâtre à rouge violacé clair

Indice de réfraction : 1,74 à 1,78

Densité : 3,80 à 3,95

Dureté : 7 à 7,5

- Le grenat almandin-spessartite

Les éléments colorants sont le manganèse (Mn) et le fer (Fe).

Formule chimique:  $(\text{Mn,Fe})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

Couleur : Orange rougeâtre à rouge orangé

Indice de réfraction : 1,79 à 1,82

Densité : 4,10 à 4,20

Dureté : 7,5

- Le grenat pyrope-spessartite

Les éléments colorants sont le magnésium (Mg) et le manganèse (Mn).

Formule chimique:  $(\text{Mg,Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

Couleur : Jaune verdâtre à violet

Indice de réfraction : 1,74 à 1,78

Densité : 3,75 à 4

### La série Ugrandite

Pour la série ugrandite, dans la formule  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ , X = calcium (Ca) et Y = aluminium (Al), fer (Fe).

Pour cette série, il existe trois pôles purs.

- Le grenat grossulaire

L'élément colorant est l'aluminium (Al).

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

Couleur : Incolore (leuco-grenat), jaune pâle, jaune orange à orange rougeâtre (hessonite), vert foncé à vert jaune (tsavorite)

Indice de réfraction : 1,70 à 1,75

Densité : 3,40 à 3,80

Dureté : 7 à 7,5

- Le grenat andradite

L'élément colorant est le fer (Fe).

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

Couleur : Rouge foncé à noir (mélanite), jaune verdâtre à jaune brun (topazolite), vert jaunâtre à vert émeraude (démantoïde)

Indice de réfraction : Environ 1,89

Densité : 3,80 à 4,10

Dureté : 6,5 à 7,5

-Le grenat uvarovite

L'élément colorant est le chrome (Cr).

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

Couleur : Vert-noir, vert à vert foncé à vert émeraude

Indice de réfraction : environ 1,87

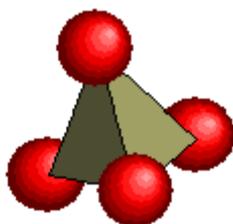
Densité : 3,40 à 3,77

Dureté : 7,5

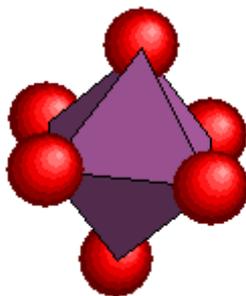
## A. STRUCTURE ET CRISTALLOGRAPHIE

L'organisation cristalline de la série des grenats est la même pour toutes les variétés, seul les éléments chimiques sont différents pour chaque espèce respective. A noter également que les éléments présents en traces (s'il y en a) viennent en substitution à certains éléments de la base, avec le même état de covalence.

Le grenat grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  (Figures 16 et 17) a été choisi pour l'exemple de la structure cristalline des grenats. Les atomes de calcium (Ca) sont représentés en orange, ceux de l'aluminium (Al) en violet, ceux de l'oxygène (O) en rouge et ceux du silicium (Si) en beige. Les polyèdres (Figures 14 et 15) visibles sont sur les représentations :



*Figure 14 : Polyèdre (tétraèdre) de la liaison  $\text{SiO}_4$  avec 1 atome de silicium (en beige) en liaison avec 4 atomes d'oxygène (en rouge) aux sommets du tétraèdre. Sur la représentation cristallographique des Figures 16 et 17, les atomes d'oxygène ont été masqués pour une meilleure visibilité.*



*Figure 15 : Polyèdre (octaèdre) de la liaison  $\text{AlO}_6$  avec 1 atome d'aluminium (en violet) en liaison avec 6 atomes d'oxygène (en rouge) aux sommets de l'octaèdre. Sur la représentation cristallographique des Figures 16 et 17, les atomes d'oxygène ont été masqués pour une meilleure visibilité.*

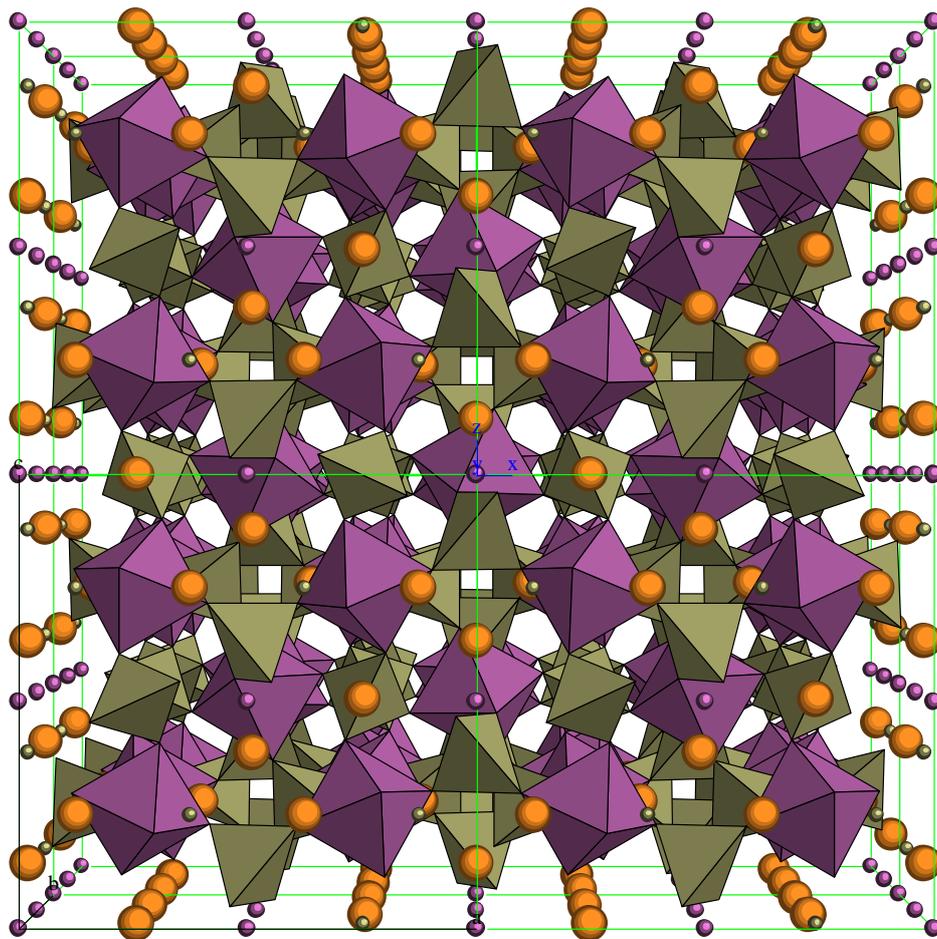


Figure 16 : Représentation cristallographique du grenat grossulaire (Vue 1)

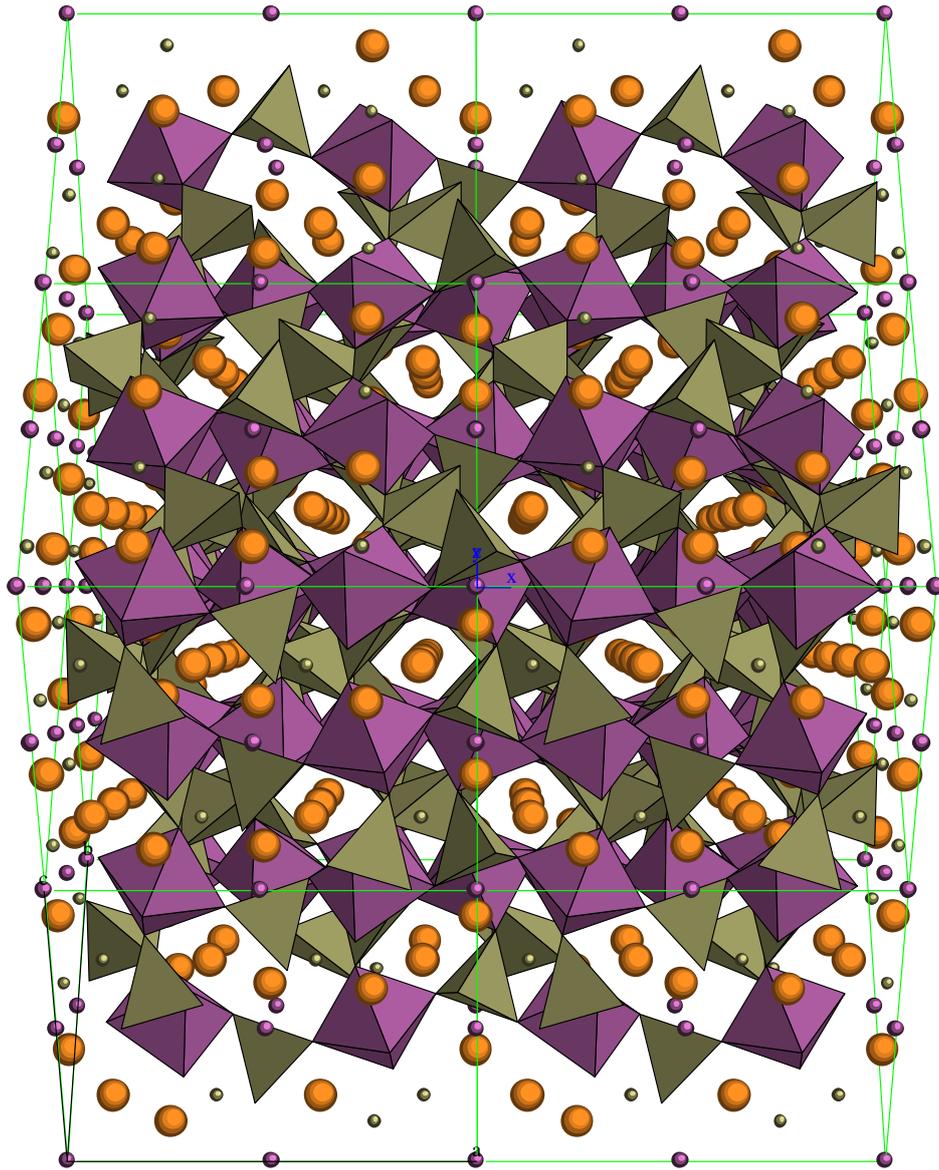


Figure 17 : Représentation cristallographique du grenat grossulaire (Vue 2)

## B. SCHEMA DE LA SERIE ISOMORPHE DES GRENATS

Ci-dessous, un schéma représentant la série isomorphe des grenats avec ses pôles purs (Figure 18) :

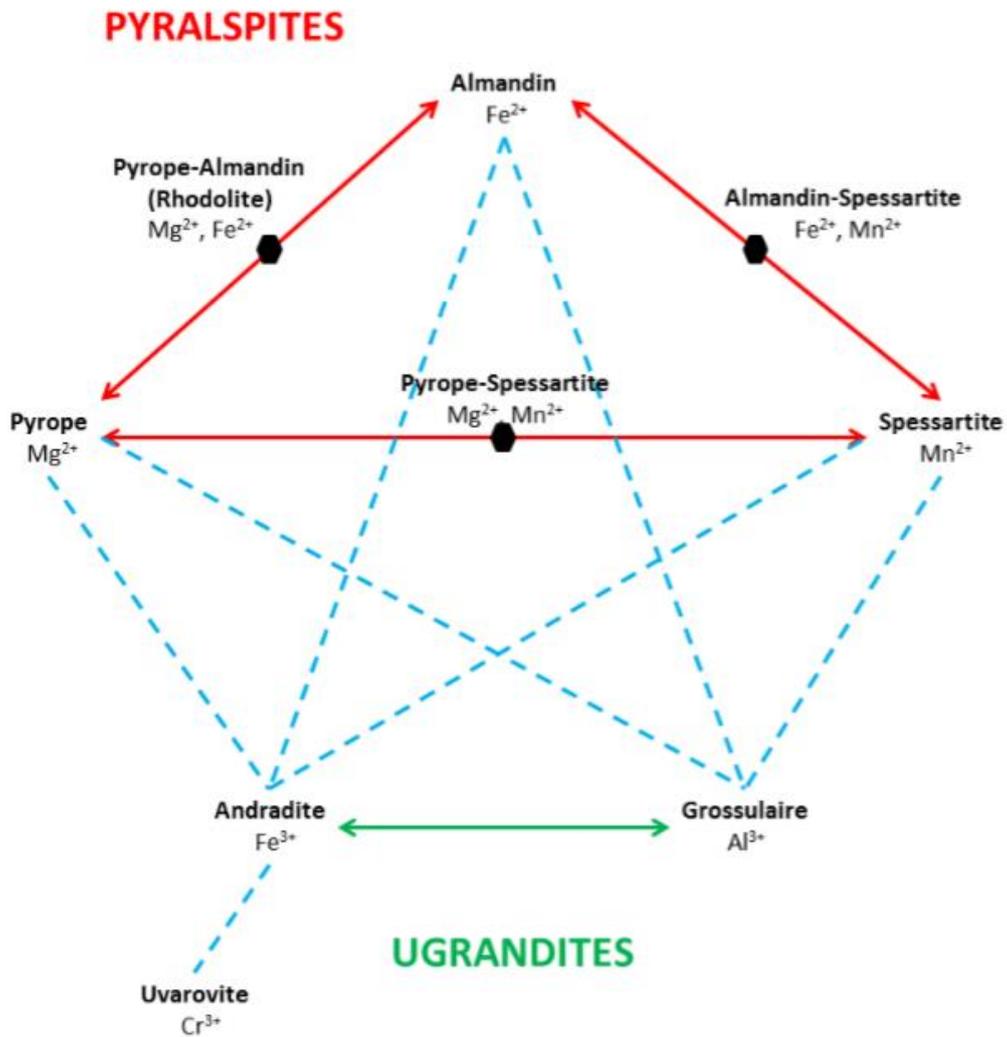


Figure 18 : La série isomorphe des grenats

### **III. LES ECHANTILLONS ETUDIES**

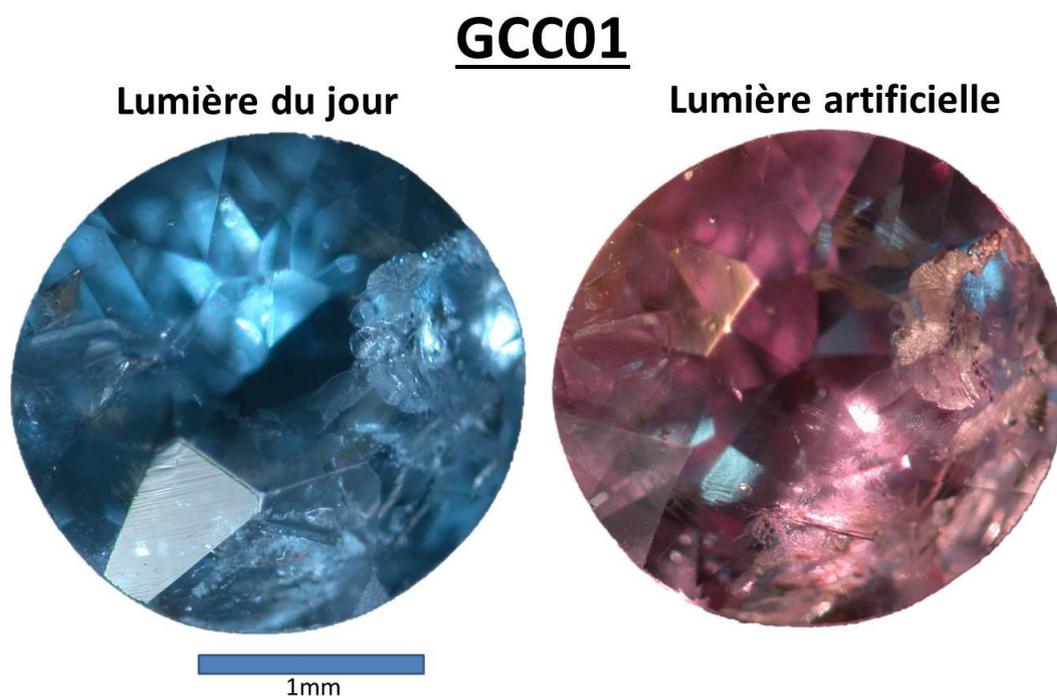
Nous avons à disposition 12 échantillons qui proviennent de Bekily. Ces grenats font partis de ma collection personnelle, qui ont été achetés sur le marché de gemmes d'Andravoahangy à Antananarivo. Ces grenats sont taillés en rond brillant. Chacun est numéroté de GCC01 à GCC12 (Figures 19 à 30).

Les photographies ont été prises avec un appareil photo numérique à partir d'un microscope trinoculaire sans aucun traitement d'image. Seuls les fonds ont été supprimés pour une meilleure visibilité de chaque échantillon.

Les figures 19 à 30 mettent en évidence le « Changement de Couleur ». A la lumière blanche, les échantillons montrent une couleur bleu-verte, alors qu'à la lumière incandescence, les gemmes montrent une couleur rose rougeâtre à rose violacé à pourpre.

Les figures 31 à 37 sont les photos des inclusions présentes dans les échantillons.

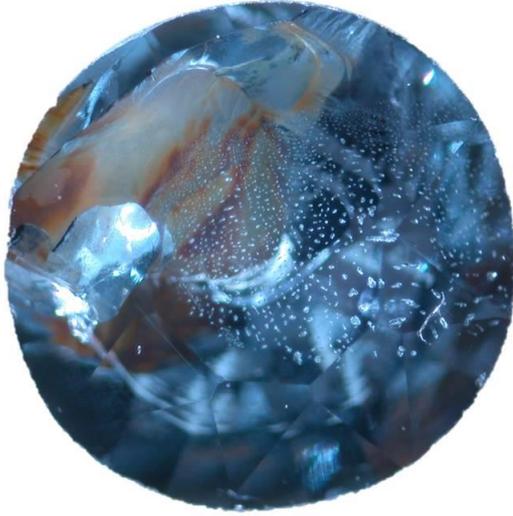
#### **MISE EN EVIDENCE DU CHANGEMENT DE COULEUR**



*Figure 19 : Changement de couleur de l'échantillon GCC01*

## GCC02

Lumière du jour



1mm

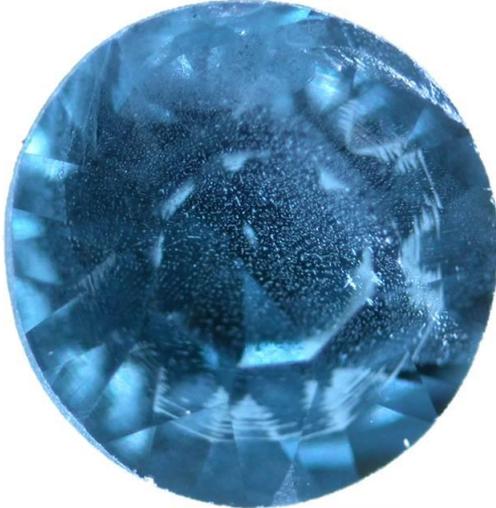
Lumière artificielle



*Figure 20 : Changement de couleur de l'échantillon GCC02*

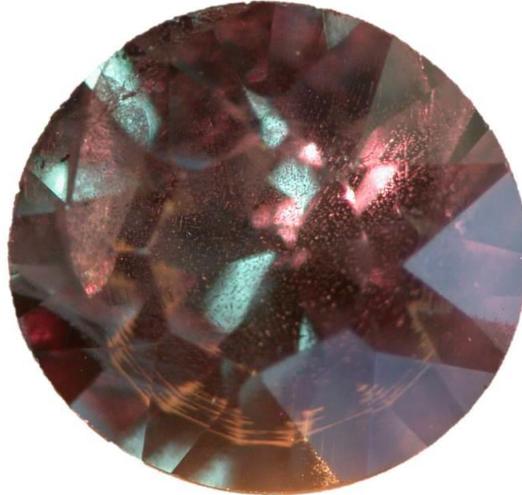
## GCC03

Lumière du jour



1mm

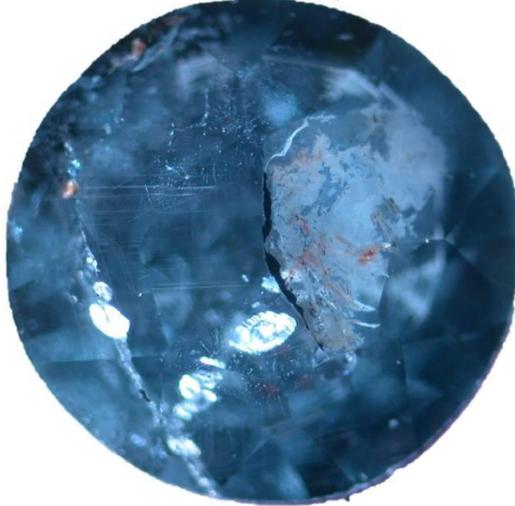
Lumière artificielle



*Figure 21 : Changement de couleur de l'échantillon GCC03*

## GCCO4

Lumière du jour



1mm

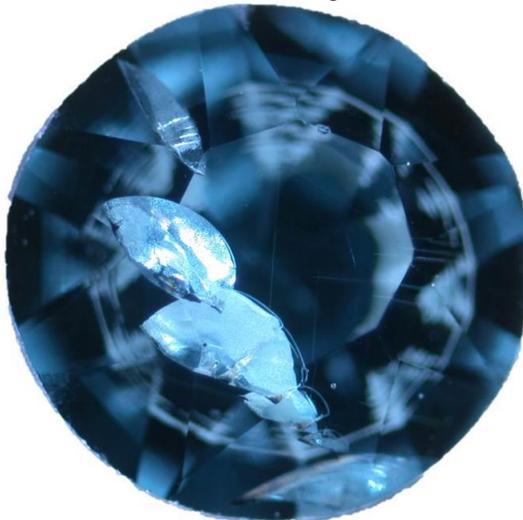
Lumière artificielle



*Figure 22 : Changement de couleur de l'échantillon GCCO4*

## GCCO5

Lumière du jour



1mm

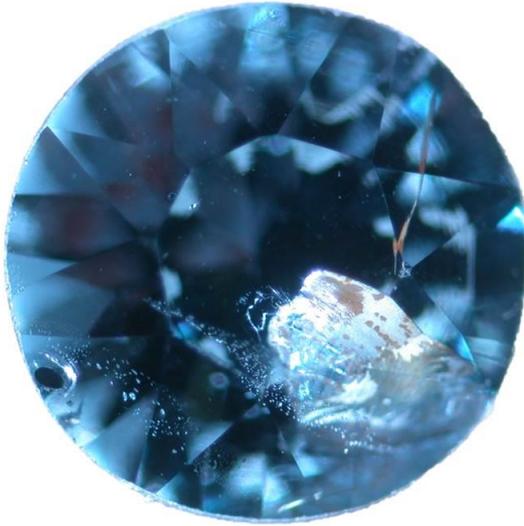
Lumière artificielle



*Figure 23 : Changement de couleur de l'échantillon GCCO5*

## GCC06

Lumière du jour



1mm

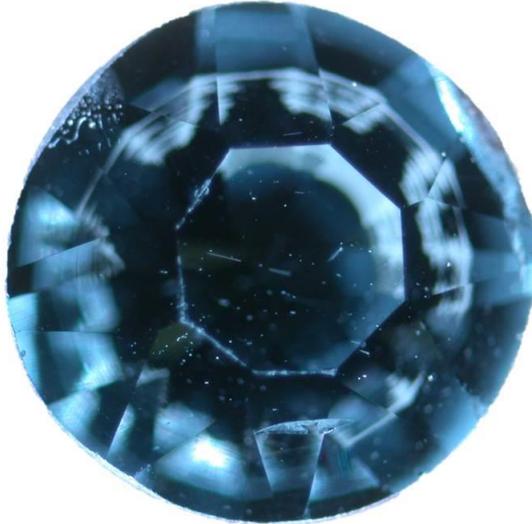
Lumière artificielle



*Figure 24 : Changement de couleur de l'échantillon GCC06*

## GCC07

Lumière du jour



1mm

Lumière artificielle



*Figure 25 : Changement de couleur de l'échantillon GCC07*

## GCC08

Lumière du jour



1mm

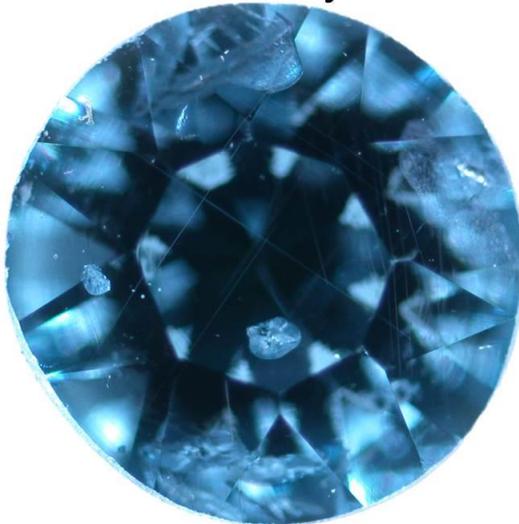
Lumière artificielle



*Figure 26 : Changement de couleur de l'échantillon GCC08*

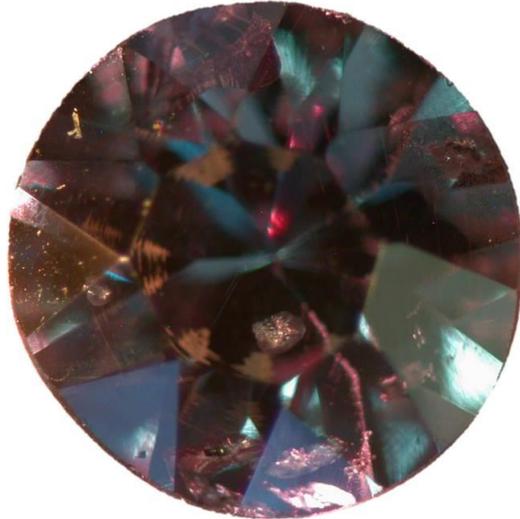
## GCC09

Lumière du jour



1mm

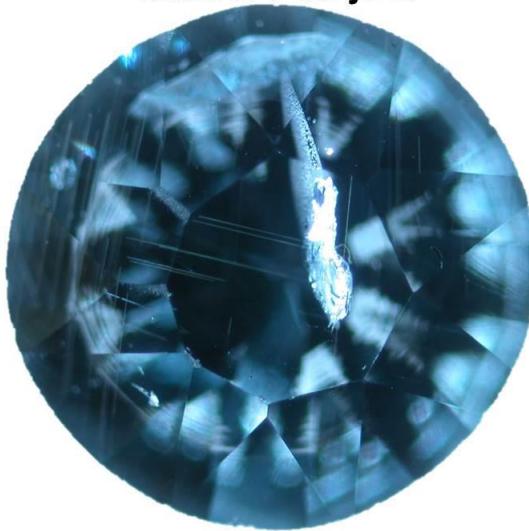
Lumière artificielle



*Figure 27 : Changement de couleur de l'échantillon GCC09*

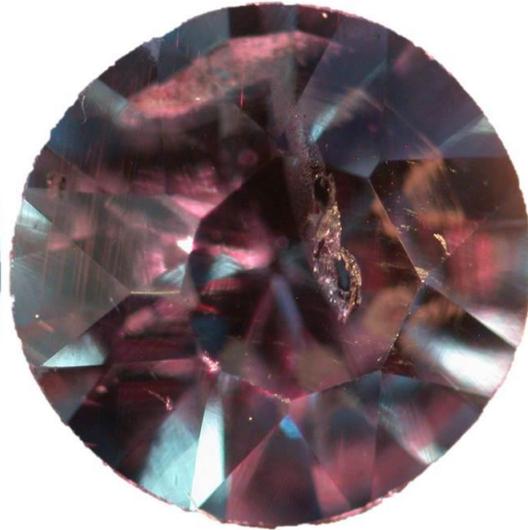
## GCC10

Lumière du jour



1mm

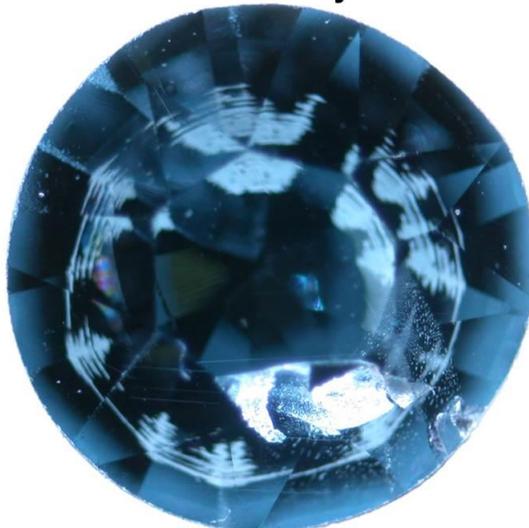
Lumière artificielle



*Figure 28 : Changement de couleur de l'échantillon GCC10*

## GCC11

Lumière du jour



1mm

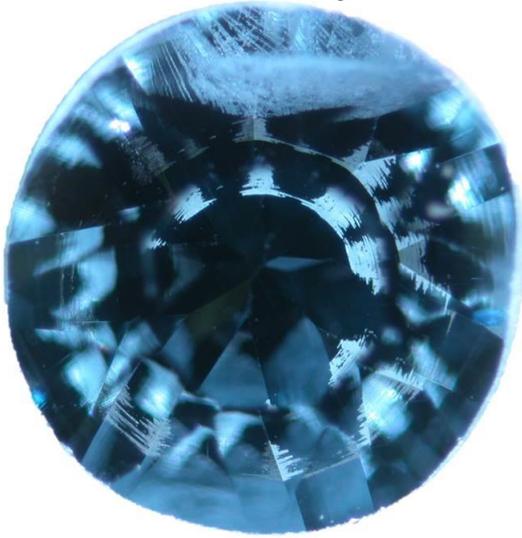
Lumière artificielle



*Figure 29 : Changement de couleur de l'échantillon GCC11*

## GCC12

Lumière du jour



Lumière artificielle



1mm

*Figure 30 : Changement de couleur de l'échantillon GCC12*

## Inclusions



GCC01: Fractures internes et « givres de guérison »

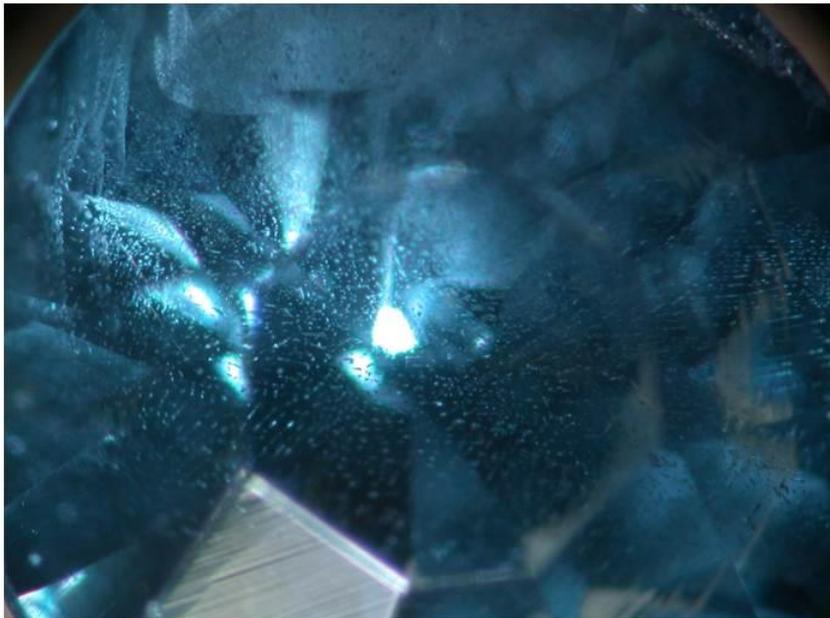


GCC01: Fractures internes avec parfois des oxydes de fer

*Figure 31 : Inclusions de l'échantillon GCC01*

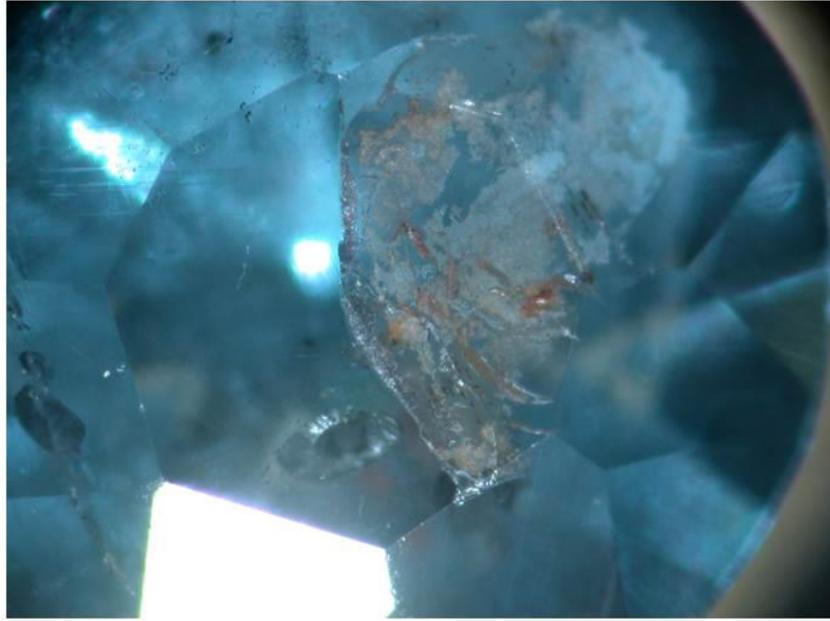


GCC02: Fracture interne avec oxydes de fer et « givre de guérison »

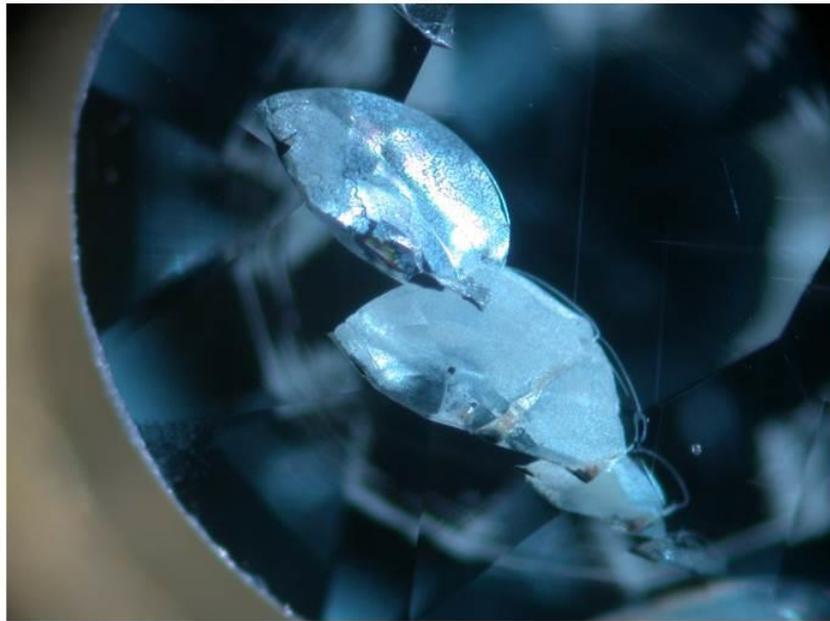


GCC03: « Givres de guérison »

*Figure 32 : Inclusions des échantillons GCC02 et GCC03*

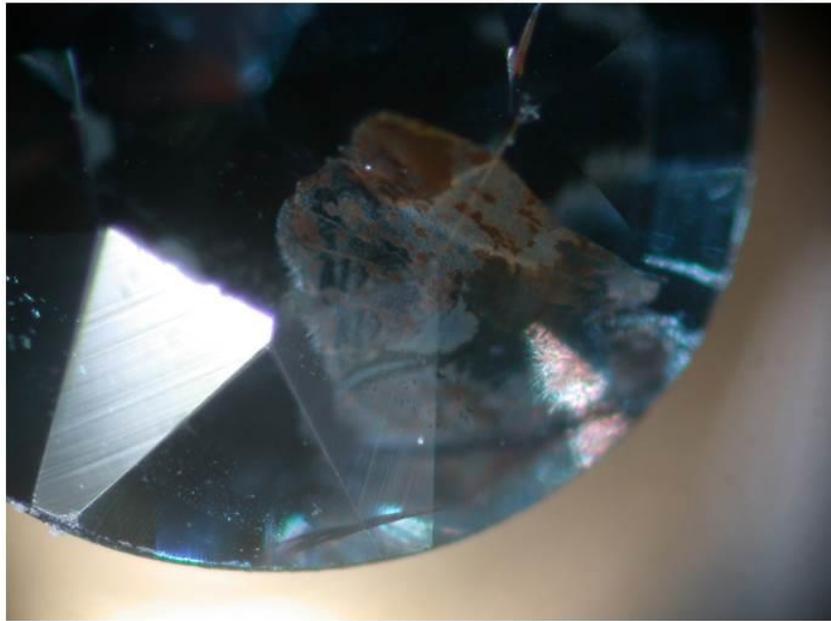


GCC04: Fracture interne avec oxydes de fer



GCC05: Fractures internes

*Figure 33 : Inclusions des échantillons GCC04 et GCC05*

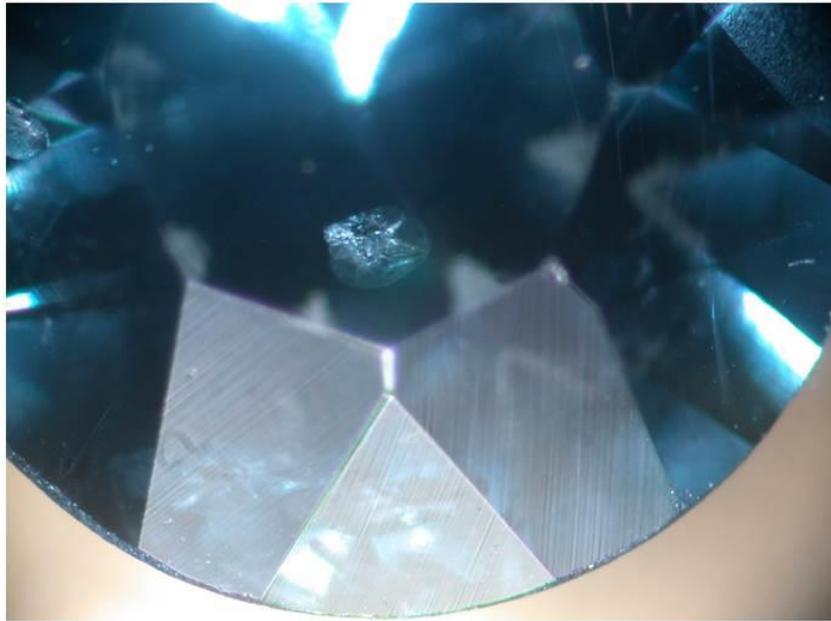


GCC06: Fracture interne avec oxydes de fer

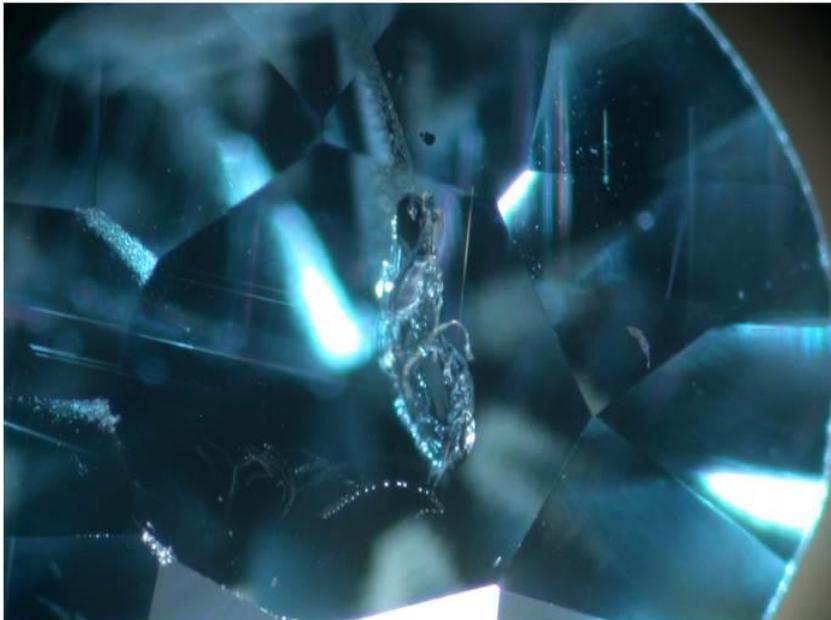


GCC08: Fractures internes et « givres de guérison »

*Figure 34 : Inclusions des échantillons GCC06 et GCC08*

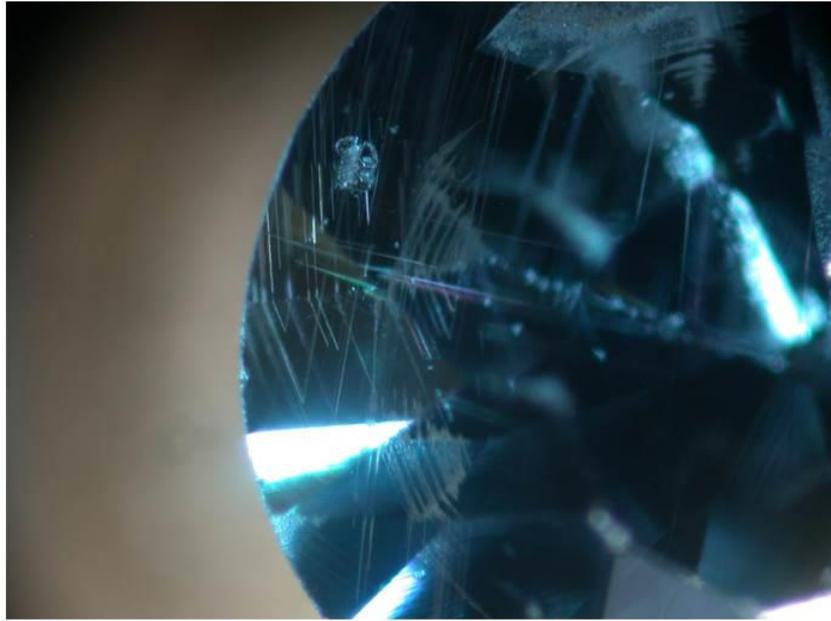


GCC09: Fracture interne



GCC10: Fracture interne

*Figure 35 : Inclusions des échantillons GCC09 et GCC10*



GCC10: Fracture interne et aiguilles de rutile orientées

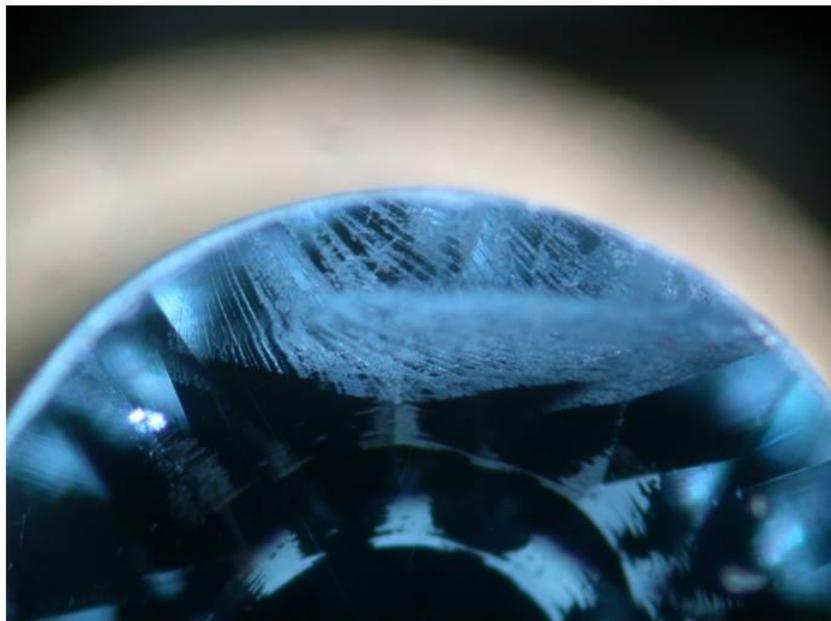


GCC10: Fracture interne et aiguilles de rutile orientées

*Figure 36 : Inclusions de l'échantillon GCC10*



GCC11: Fracture interne et « givre de guérison »



GCC12: Fracture interne

*Figure 37 : Inclusions des échantillons GCC11 et GCC12*

#### **IV. LE CHANGEMENT DE COULEUR**

Le soleil est notre principale source de lumière. Mais l'être humain utilise également d'autres sources de lumière comme le feu sur une bougie, par exemple. Et il a su créer et inventer différentes sources de lumière, utilisées au quotidien : ampoule incandescente, LED, lampes halogènes, lampes au tungstène.

A la lumière du soleil, les gemmes montrent leurs belles couleurs. Cependant, aujourd'hui, n'étant pas toujours à l'extérieur, nous observons beaucoup les gemmes avec des lumières artificielles comme la lumière blanche, qui reproduit exactement la lumière du jour.

Certaines gemmes montrent une couleur différente selon le type d'éclairage. La plus connue est l'alexandrite, qui apparaît verte sous la lumière du soleil et rouge sous une lampe incandescente (ou sous une flamme). Ce phénomène optique, « Changement de couleur », « Color-Change », a été également appelé « effet Alexandrite ».

Les grenats à « Changement de couleur » de Bekily, montrent une couleur bleu-verte à la lumière du jour, et passent au rose rougeâtre à rose violacé sous une lumière incandescente, comme le montrent les photos des échantillons.

A l'œil humain, la couleur d'une gemme est la conséquence de l'absorption de la lumière par la gemme. La lumière, qui est une longueur d'onde visible, va être en partie absorbée par la gemme. Ainsi, les couleurs de cette lumière qui ne sont pas absorbées par la gemme, vont lui donner une ou plusieurs couleurs (pour l'œil humain).

Les longueurs d'onde de la lumière visible vont de 400 à environ 800nm, c'est-à-dire du violet (400nm) au rouge (environ 800nm), comme le montre le spectre de la lumière ci-dessous (Figure 38) :



*Figure 38 : Spectre de la lumière du jour*

Une des raisons de ce « Changement de couleur » est la nature de la lumière utilisée. En effet, la lumière du jour est très riche en « vert » et en « bleu », par conséquent, la gemme peut donner des tons de couleurs dans le « vert-bleu », comme les grenats à « changement de couleur » de Bekily. La lumière incandescente, quant à elle, est très riche en rouge ; la gemme apparaîtra alors avec des couleurs proches du rouge, rose rougeâtre à rouge violacé.

Mais ce « changement de couleur » est également la conséquence d'éléments présents en traces dans la gemme, qui vont générer ce « Color-Change ». En effet, dans ces grenats de Bekily, le changement de couleur ne serait pas possible sans certains éléments nécessaires à ce phénomène.

Lors des analyses de laboratoire de Gemmologie, dans les chapitres suivants, nous allons déterminer ces éléments qui génèrent ce « changement de couleur », et nous allons pouvoir classer ces grenats dans la classification de la série isomorphe des grenats, savoir de quel(s) pôle(s) se rapprochent-ils.

## V. GEMMOLOGIE CONVENTIONNELLE

Ci-dessous quelques caractéristiques des échantillons (Tableau 1) et le spectre observé (Figure 39).

Echantillons	Dimensions en mm	Poids en Carats	Caractéristiques Optiques	I.R.	Densité
GCC01	3,30 x 1,80	0,15	Isotrope	1,778	3,77
GCC02	3,33 x 2,15	0,18	Isotrope	1,779	3,83
GCC03	3,30 x 2,00	0,17	Isotrope	1,777	3,80
GCC04	3,20 x 1,90	0,15	Isotrope	1,774	3,73
GCC05	3,30 x 1,80	0,15	Isotrope	1,778	3,93
GCC06	3,30 x 2,10	0,18	Isotrope	1,778	3,88
GCC07	3,30 x 1,90	0,15	Isotrope	1,777	3,96
GCC08	3,30 x 2,20	0,18	Isotrope	1,775	3,86
GCC09	3,30 x 2,20	0,18	Isotrope	1,779	3,73
GCC10	3,30 x 2,00	0,16	Isotrope	1,778	3,73
GCC11	3,20 x 1,80	0,14	Isotrope	1,780	3,88
GCC12	3,25 x 2,10	0,17	Isotrope	1,778	3,77

Tableau 1 : Caractéristiques des échantillons (gemmaologie conventionnelle)

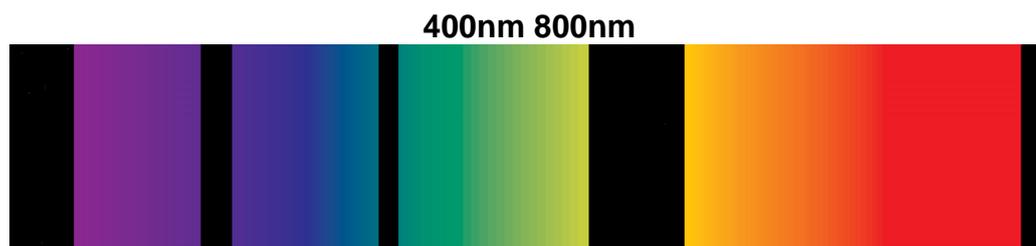
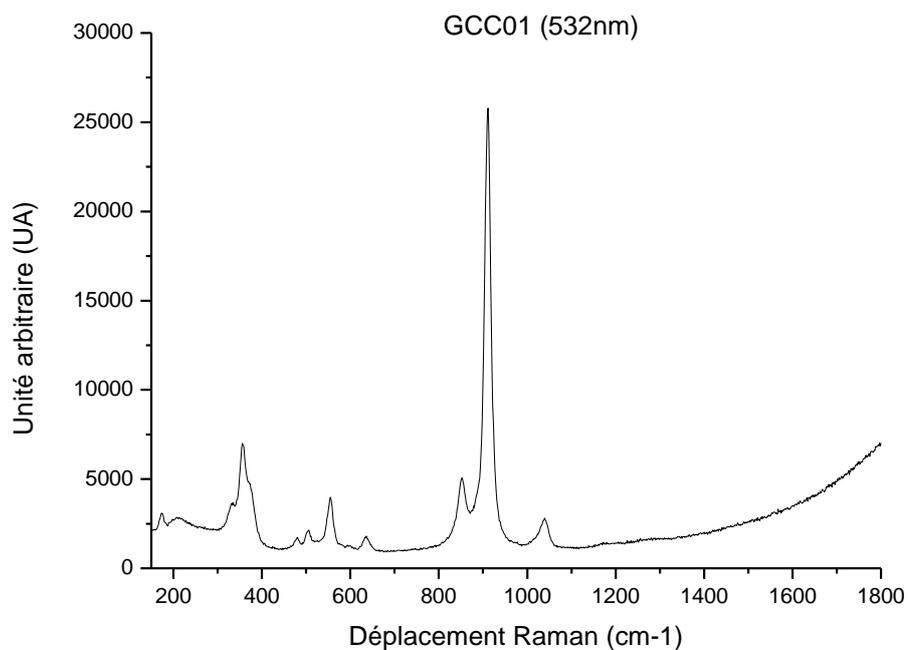


Figure 39 : Spectre observé des échantillons. C'est le même pour tous les échantillons.

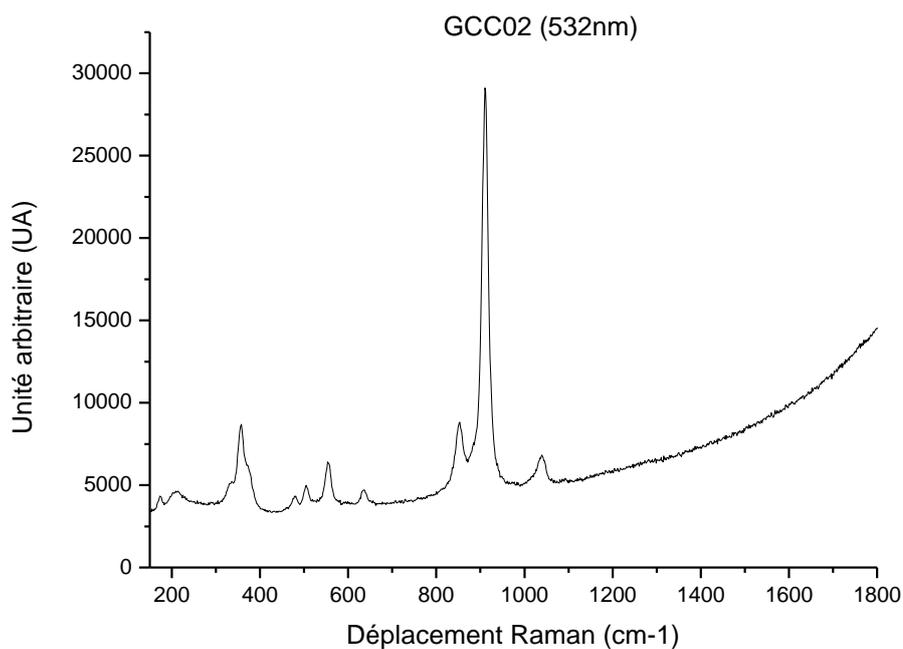
## V. GEMMOLOGIE DE LABORATOIRE

### A. MICROSONDE RAMAN

Les analyses à la microsonde Raman ont été faites avec un laser vert à 532nm (Figures 40 à 46).



*Figure 40 : Spectre Raman (532nm) de l'échantillon GCC01*



*Figure 41 : Spectre Raman (532nm) de l'échantillon GCC02*

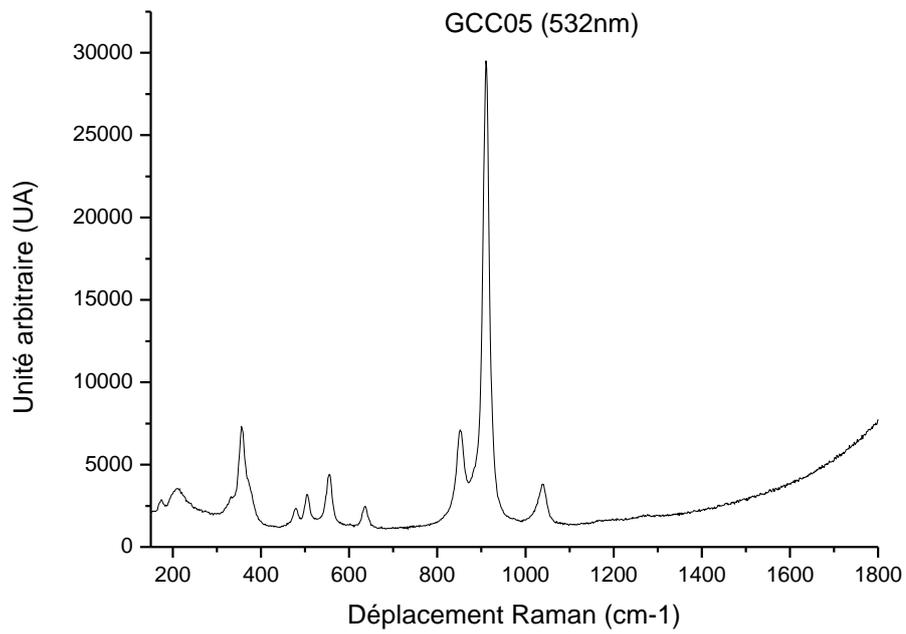


Figure 42 : Spectre Raman (532nm) de l'échantillon GCC05

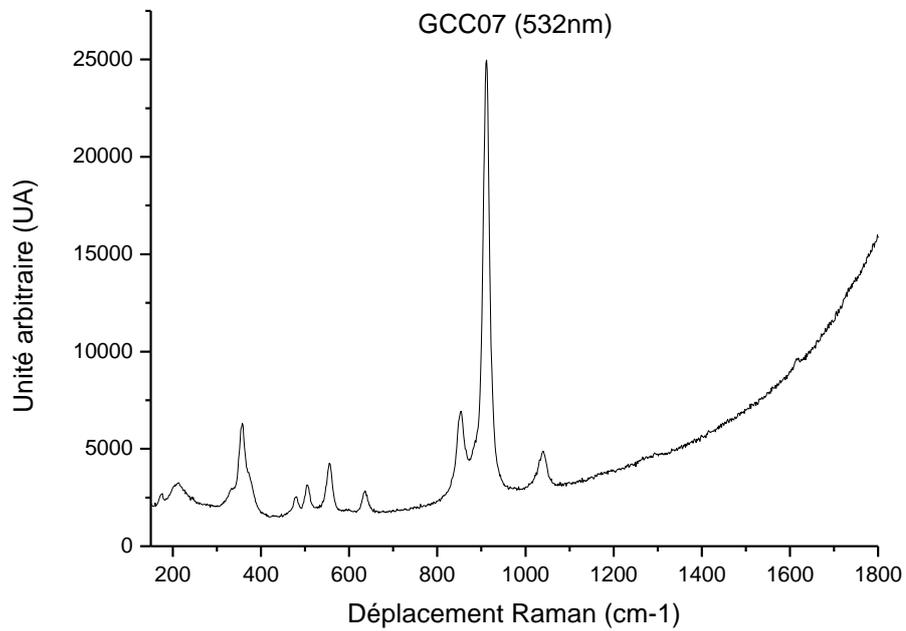


Figure 43 : Spectre Raman (532nm) de l'échantillon GCC07

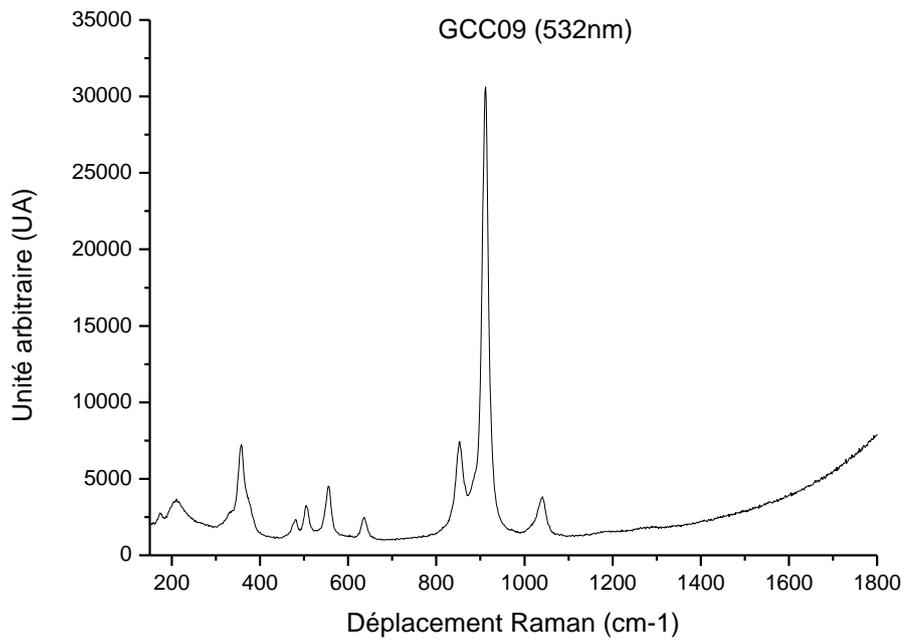


Figure 44 : Spectre Raman (532nm) de l'échantillon GCC09

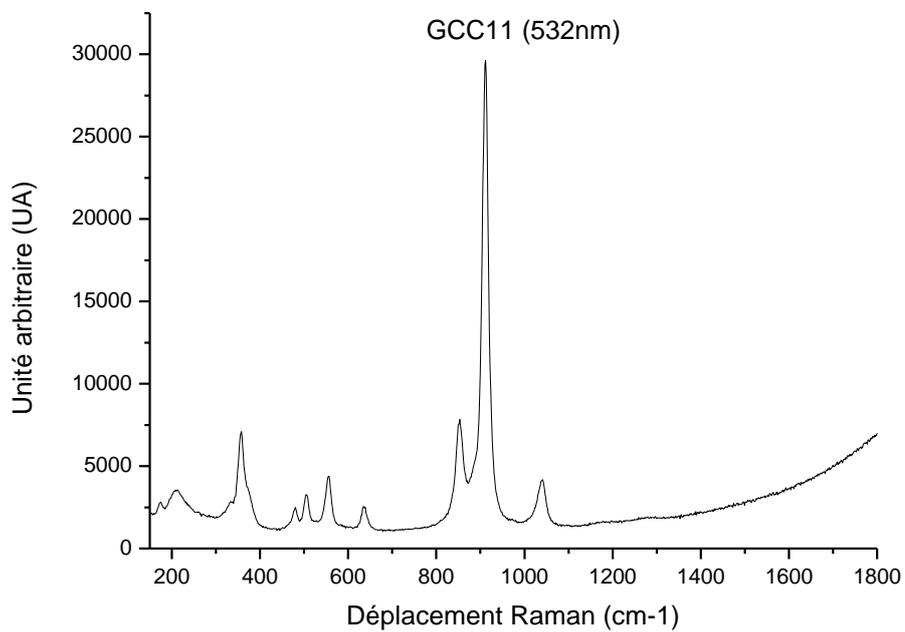
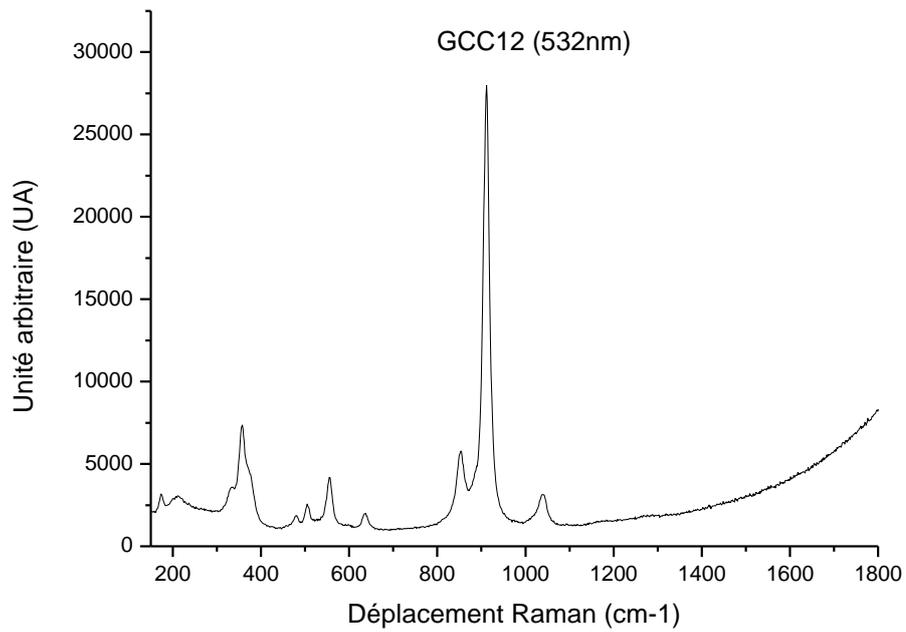


Figure 45 : Spectre Raman (532nm) de l'échantillon GCC11



*Figure 46 : Spectre Raman (532nm) de l'échantillon GCC12*

En comparant tous les spectres obtenus au Raman, nous observons les mêmes spectres avec des pics principaux. En se référant à différentes bases de données, nous pouvons définir à quel type de grenats correspondent ces pics (Figure 47) :

- 1040 : Pyrope
- 910 : Spessartite
- 870 : Pyrope
- 630 : Spessartite
- 560 : Pyrope
- 505 : Spessartite
- 350 : Spessartite
- 210 : Almandin
- 185 : Spessartite

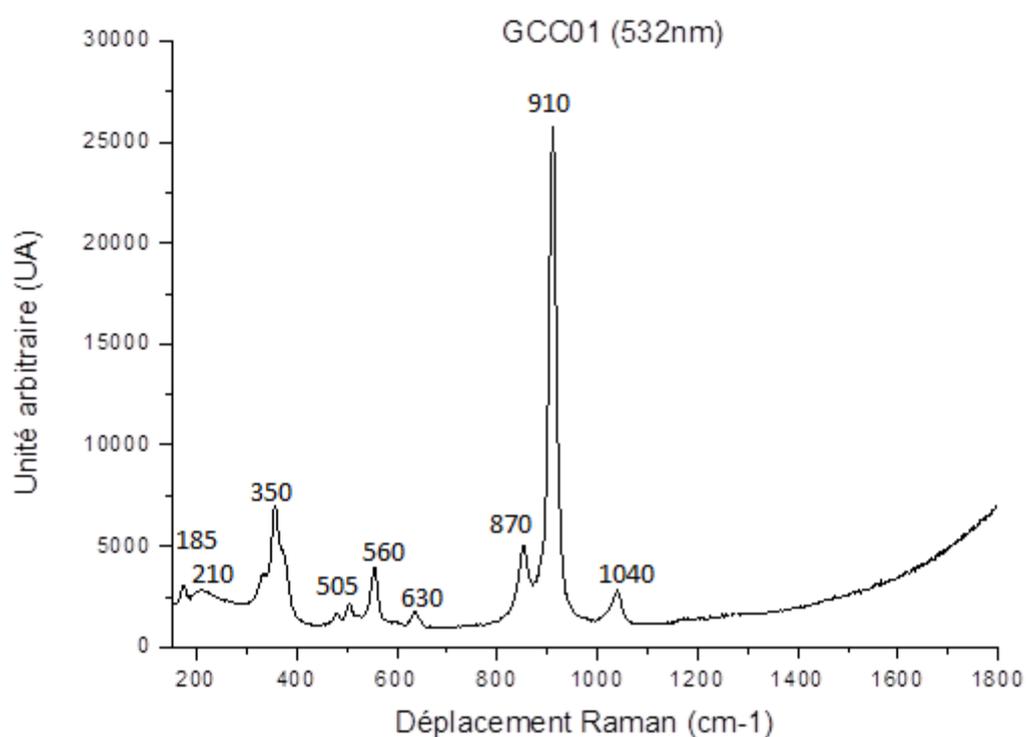


Figure 47 : Spectre Raman (532nm) de l'échantillon GCC01 avec les pics.

Comparaison avec les spectres de la base de données du logiciel CrystalSleuth (Figures 48 à 50) :

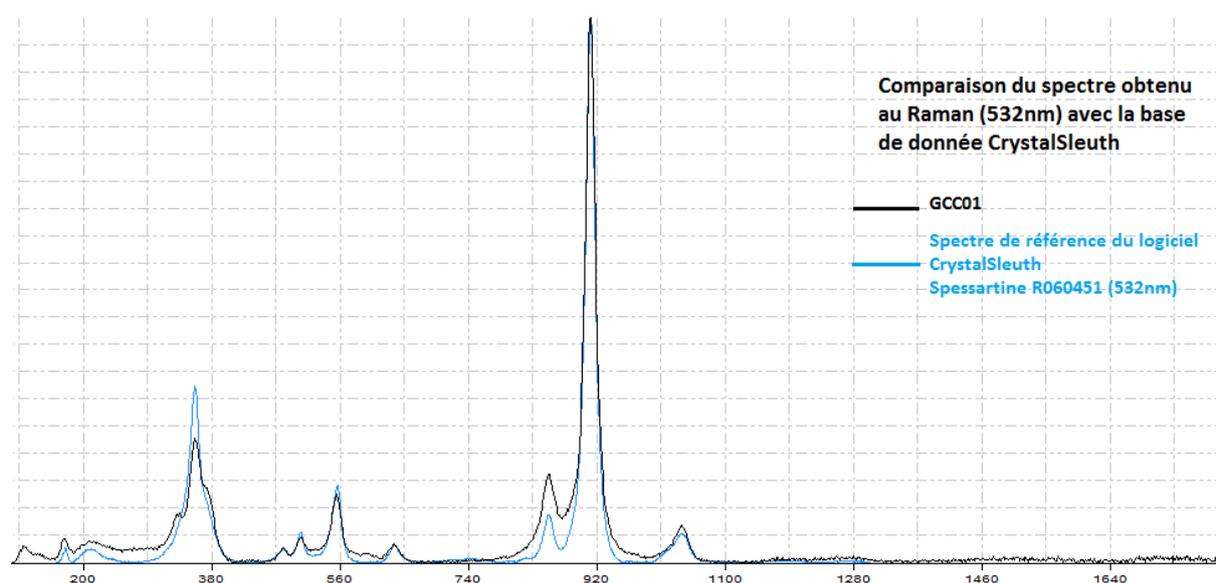


Figure 48 : Comparaison du spectre Raman de l'échantillon GCC01 (en noir) avec un spectre de référence du spessartite du logiciel CrystalSleuth (en bleu)

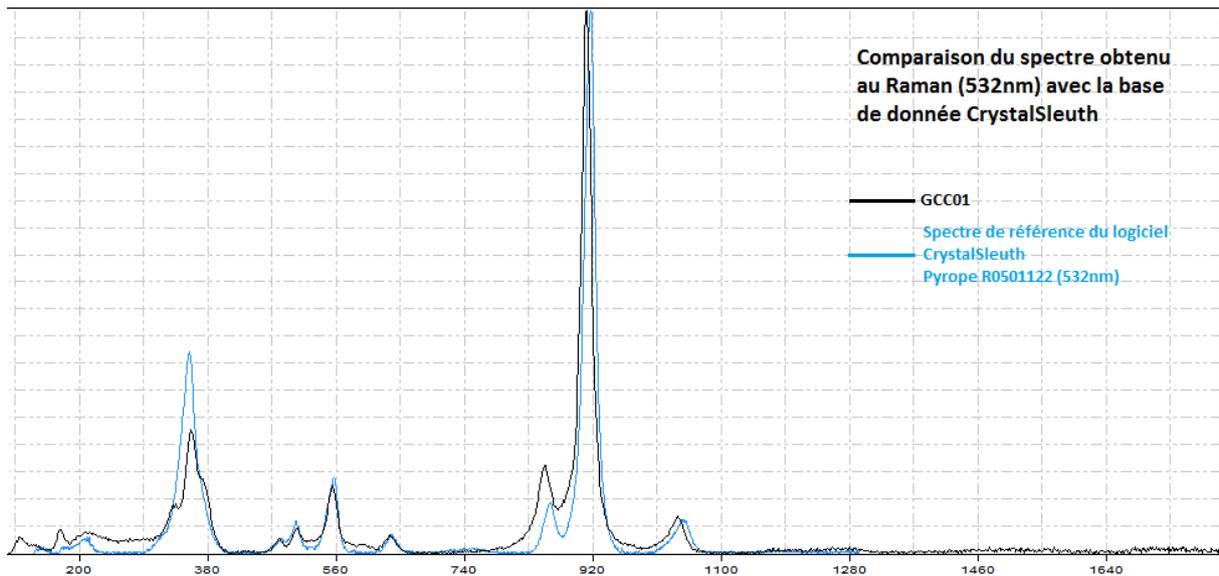


Figure 49 : Comparaison du spectre Raman de l'échantillon GCC01 (en noir) avec un spectre de référence du pyrope du logiciel CrystalSleuth (en bleu)

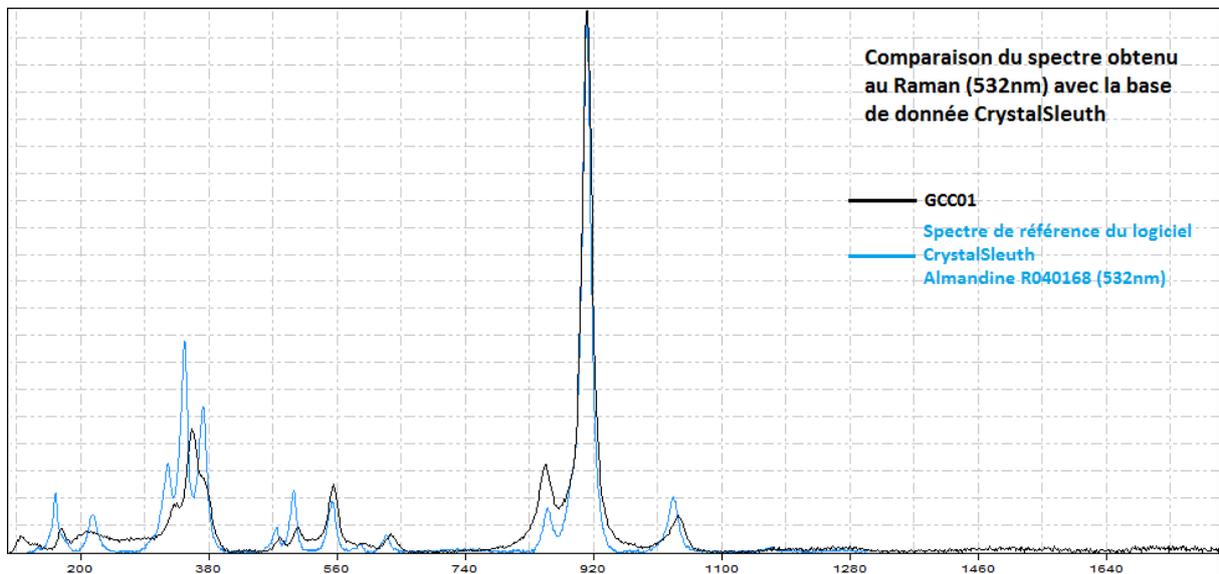
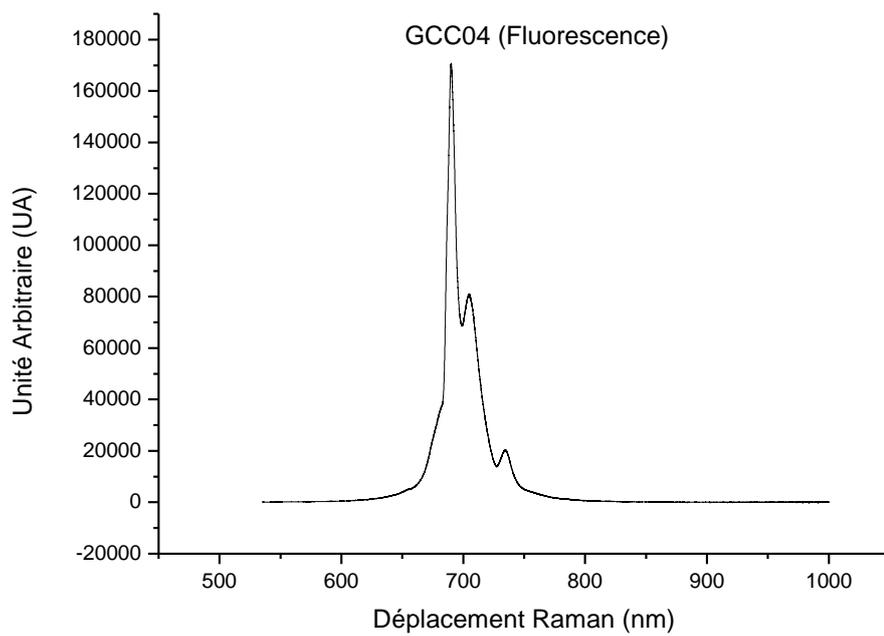


Figure 50 : Comparaison du spectre Raman de l'échantillon GCC01 (en noir) avec un spectre de référence de l'almandine du logiciel CrystalSleuth (en bleu)

Les spectres Raman correspondent à ceux du spessartite et du pyrope, nous pouvons en déduire que ces 12 échantillons font partie de la série pyralspite, et se situent dans les pyrope-spessartite et paraît un peu plus proche de spessartite.

Les échantillons ont également été analysés au Raman (532nm) pour rechercher de la fluorescence de 352 à 1000nm (Figure 51). Ils montrent tous exactement le même spectre, avec un pic principal à 690nm correspondant à la fluorescence du chrome (Cr).

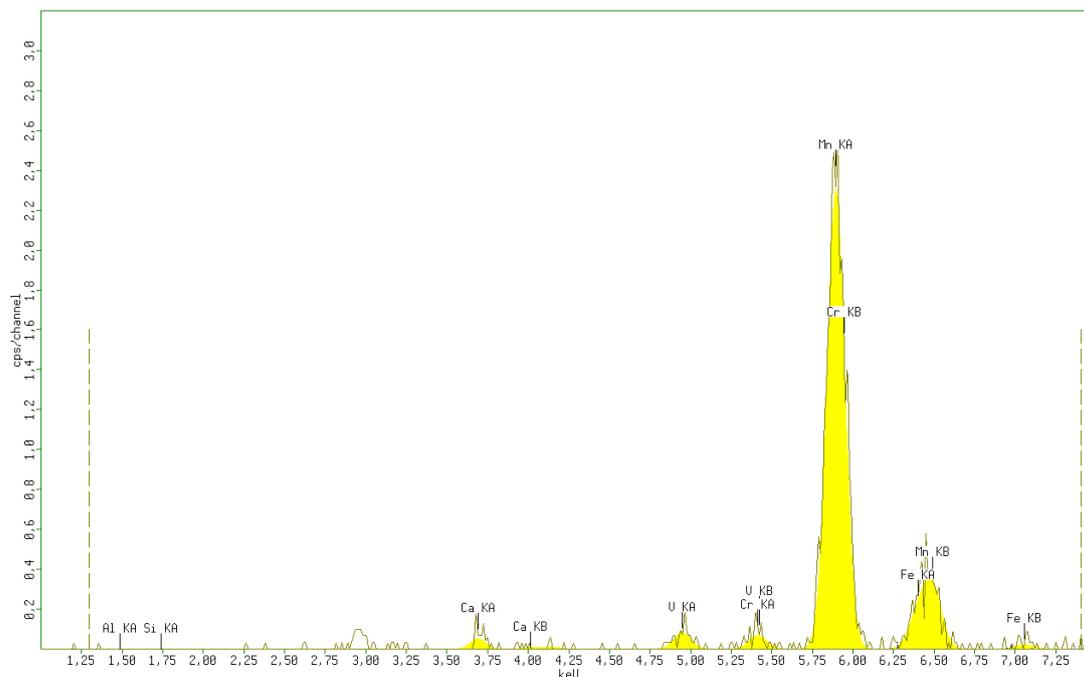


*Figure 51 : Spectre Raman de fluorescence de l'échantillon GCC04 avec un pic principal à 690nm (fluorescence du Chrome).*

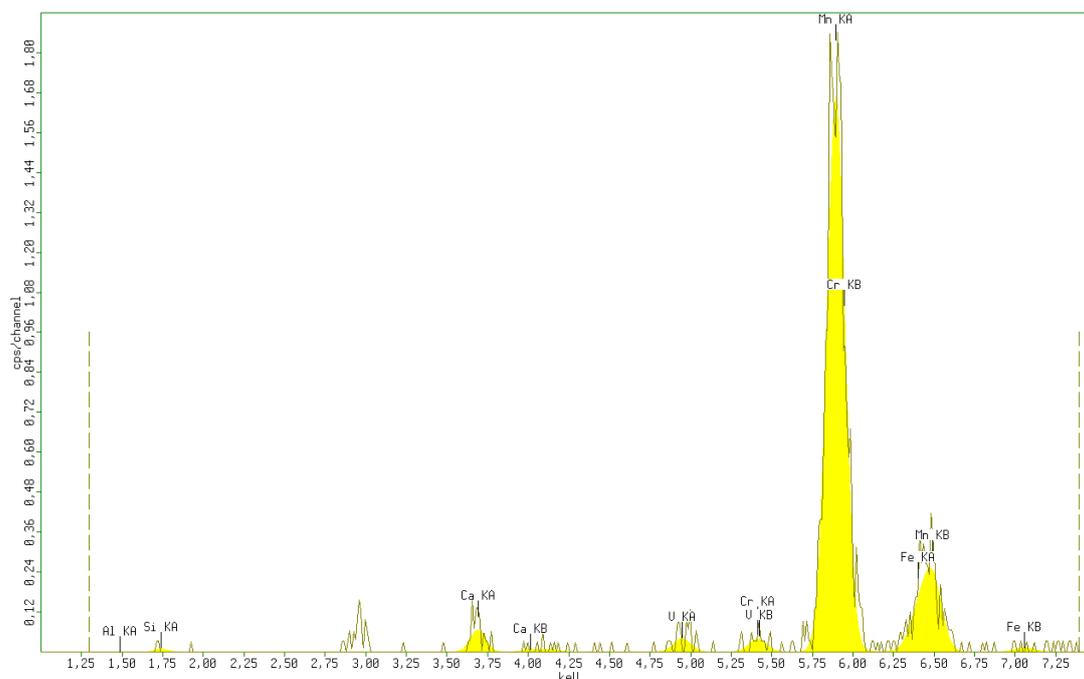
## **B. FLUORESCENCE X**

La Fluorescence X (Analytical X-Ray) permet de faire une mesure qualitative des éléments chimiques d'un matériau. Il ne permet pas de faire une mesure quantitative exacte, et ne peut pas détecter les éléments trop légers (Na, Mg, Al, Si, P, S).

Les 12 échantillons ont été analysés, voici leur rapport ci-dessous (Figures 52 à 55) :



*Figure 52 : Analyse de l'échantillon GCC01 à la Fluorescence X*



*Figure 53 : Analyse de l'échantillon GCC03 à la Fluorescence X*

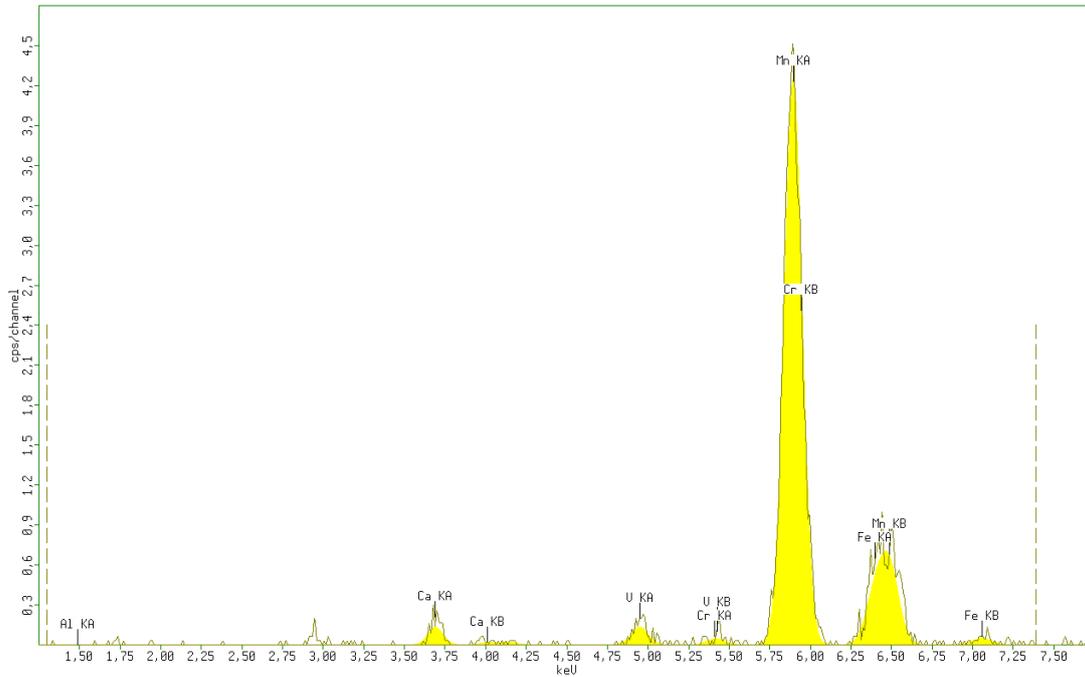


Figure 54 : Analyse de l'échantillon GCC06 à la Fluorescence X

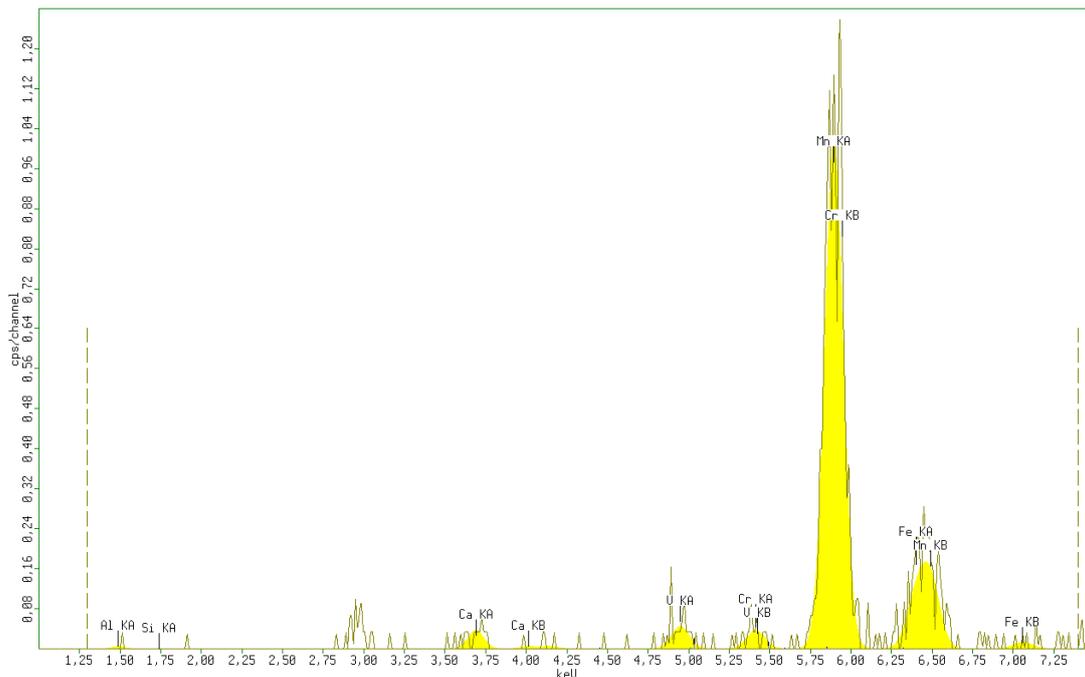


Figure 55 : Analyse de l'échantillon GCC10 à la Fluorescence X

Les analyses des échantillons à la fluorescence X, montrent la majorité des éléments présents dans ces grenats pyrope-spessartite. Malheureusement, l'élément magnésium (Mg) est trop léger pour pouvoir être détecté et reprover que ces gemmes sont composées d'une partie de pyrope  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ . L'aluminium (Al) est également trop léger pour être détecté. L'analyse quantitative ne peut donc pas être complète.

Ces analyses montrent que nous avons dans ces grenats :

- Manganèse (Mn) en forte quantité
- Fer (Fe) en petite à moyenne quantité
- Chrome (Cr) en faible quantité (traces)
- Vanadium (V) en faible quantité (traces)
- Calcium (Ca) en faible quantité (traces)

Si nous prenons en compte uniquement les éléments détectés à ces analyses, pour pouvons dire approximativement la quantité globale obtenue :

Manganèse (Mn) 80%

Fer (Fe) 10%

Chrome (Cr) 3%

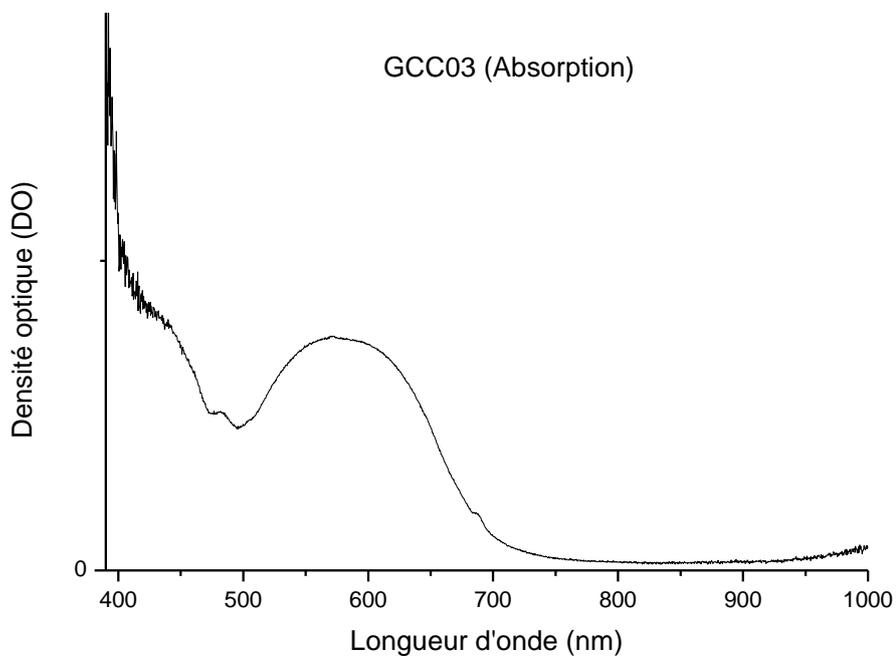
Vanadium (V) 3%

Calcium (Ca) 3%

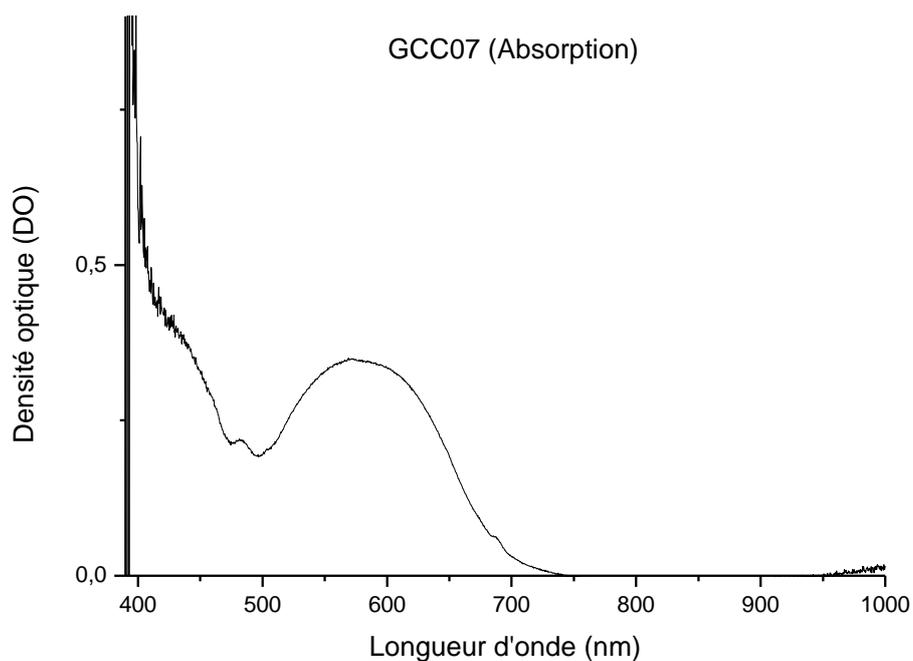
Note : Cette analyse quantitative est approximative et ne prend pas en compte le magnésium (Mg), l'aluminium (Al), le silicium (Si) et l'oxygène (O) qui sont présent mais non-détectable à la Fluorescence X.

### C. SPECTROMETRE D'ABSORPTION

Le Spectromètre d'Absorption permet d'avoir un spectre de la gemme, mettant en évidence les longueurs d'onde de la lumière visible absorbées par la gemme (Figures 56 à 59).



*Figure 56 : Spectre d'absorption de l'échantillon GCC03*



*Figure 57 : Spectre d'absorption de l'échantillon GCC07*

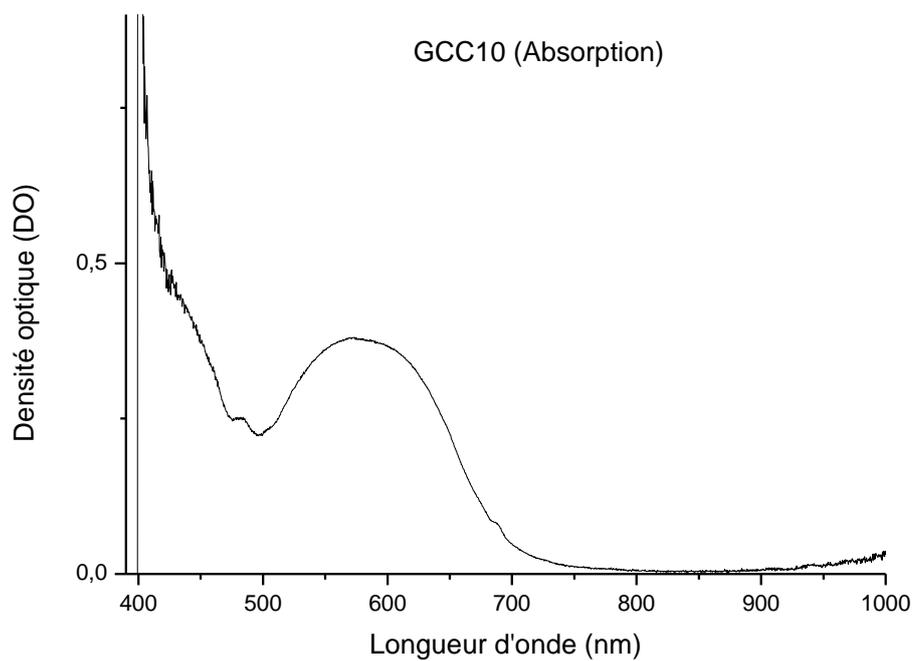


Figure 58 : Spectre d'absorption de l'échantillon GCC10

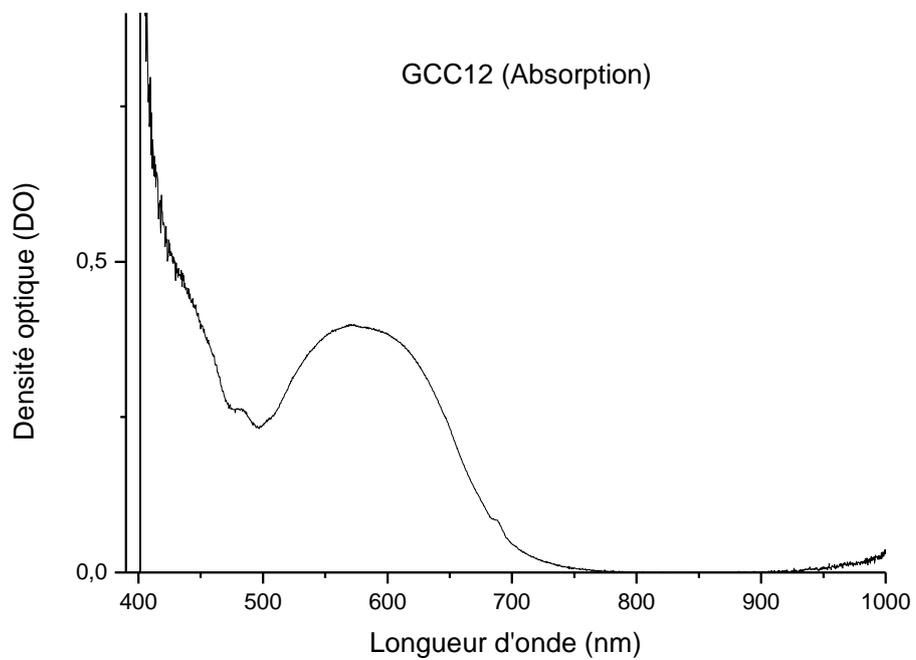


Figure 59 : Spectre d'absorption de l'échantillon GCC12

Selon l'étude menée par Ziyin Sun, Aaron C. Palke et Nathan Renfro dans la revue « Gems & Gemology, Winter 2015 » pour l'article « Color-Change, Pink Pyrope Garnet » (Figure 60), le Manganèse ( $Mn^{2+}$ ) montrent des raies d'absorption à 410nm, 422nm et 430nm, le fer ( $Fe^{2+}$ ) des raies d'absorption à 504nm et 521nm, le chrome ( $Cr^{3+}$ ) et le vanadium ( $V^{3+}$ ) montrent d'une bande d'absorption de 550 à 600nm.

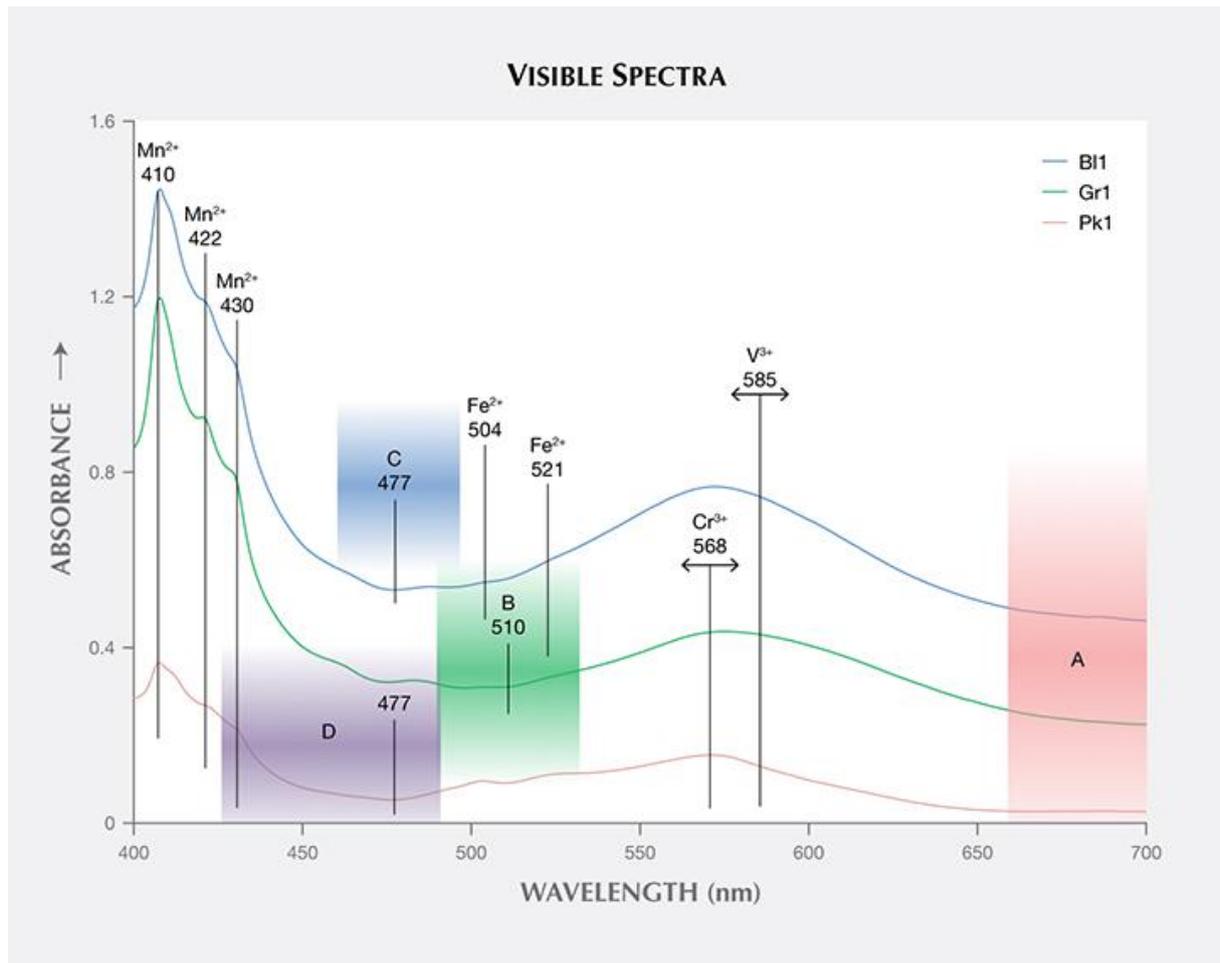


Figure 60 : Extrait de l'article « Color-Change, Pink Pyrope Garnet » paru dans « Gems & Gemology », n° Winter 2002, Page 359. Spectre visible du grenat à changement de couleur.

## VII. CONCLUSION

L'analyse complète, montre que les 12 échantillons étudiés ont des indices de réfraction compris entre 1,774 et 1,780. Leur densité varie entre 3,73 et 3,93.

Les analyses à la Microsonde Raman montrent que les gemmes se situent dans l'intermédiaire « pyrope-spessartite » dans la série pyralspite (Figure 61). Les spectres se rapprochent légèrement plus du Spessartite. Malgré la présence de fer, les spectres Raman obtenus ne correspondent pas exactement au grenat almandin, selon la base de données du logiciel CrystalSleuth.

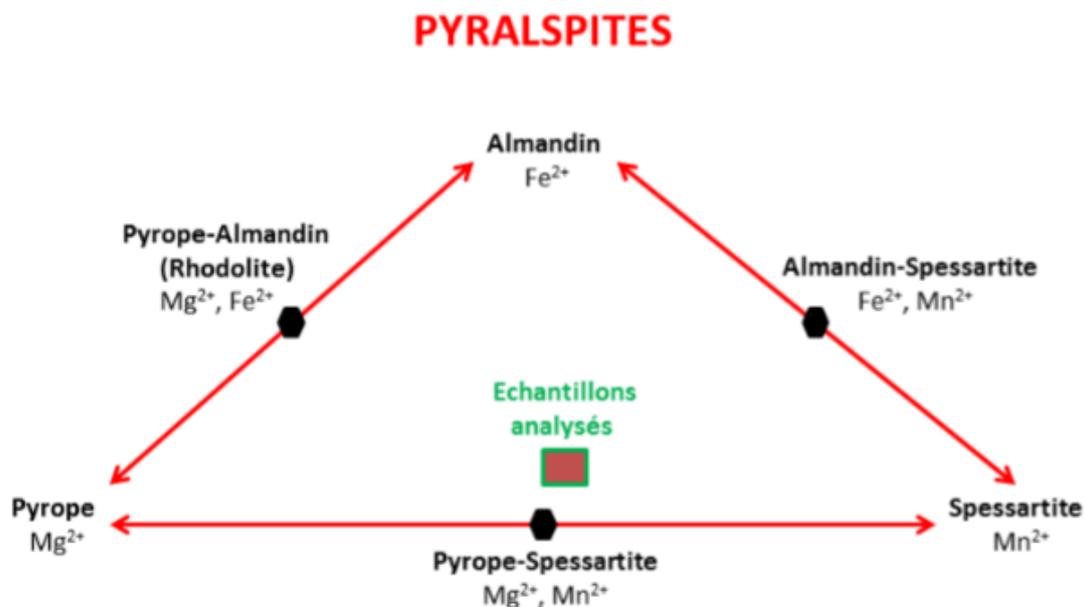


Figure 61 : Classement dans la série des pyralspites des échantillons analysés

L'analyse chimique par Fluorescence X, n'est pas exacte puisque le silicium (Si), l'oxygène (O), l'aluminium (Al) et le magnésium (Mg) sont des éléments trop légers pour avoir pu être détectés. Les spectres Raman ont prouvé qu'il y avait à peu près autant de magnésium et de manganèse, puisque ces spectres sont partagés entre le grenat pyrope (magnésium) et le spessartite (manganèse). En revanche, le chrome et le vanadium sont bien présents en trace, mais suffisamment présents pour générer ce « Changement de Couleur ». A noté également la faible présence de fer et de calcium.

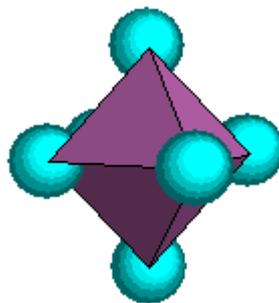
Les spectres d'absorption obtenus le montrent des raies d'absorption à 410nm, 422nm et 430nm par le manganèse ( $Mn^{2+}$ ), des raies d'absorption à 504nm et 521nm par le fer ( $Fe^{2+}$ ) et le chrome ( $Cr^{3+}$ ) et le vanadium ( $V^{3+}$ ) montrent d'une bande d'absorption de 550 à 600nm.

La formule chimique grenat pyrope-spessartite est  $(Mg,Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$ .

La structure du grenat pyrope-spessartite est représentée ci-dessous (Figures 62, 63 et 64):



*Figure 62 : Tétraèdre d'un atome de silicium (Beige) lié à 4 atomes d'oxygène (Cyan). Sur la représentation cristallographique (Figure 64) les atomes d'oxygène ont été cachés pour une meilleure visibilité.*



*Figure 63 : Octaèdre d'un atome d'Aluminium (Violet) lié à 6 atomes d'Oxygène (Cyan). Sur la représentation cristallographique (Figure 64) les atomes d'Oxygène ont été cachés pour une meilleure visibilité.*

Le Magnésium (Mg) et le Manganèse (Mn) ont un état de valence  $2+$ , et peut être substitué par la présence de Fer et de Calcium, également dans un état de valence  $2+$ . L'Aluminium a un état de valence  $3+$ , et peut être substitué par le Chrome et le Vanadium également sous état de valence  $3+$ .

Dans la figure 64, le Magnésium ( $Mg^{2+}$ ) et le Manganèse ( $Mn^{2+}$ ) sont représentés en Rouge, avec la possibilité d'être substitués par le Fer ( $Fe^{2+}$ ) et le Calcium ( $Ca^{2+}$ ). L'Aluminium ( $Al^{3+}$ ) est représenté en Violet et peut être substitué par le Chrome ( $Cr^{3+}$ ) et le Vanadium ( $V^{3+}$ ).

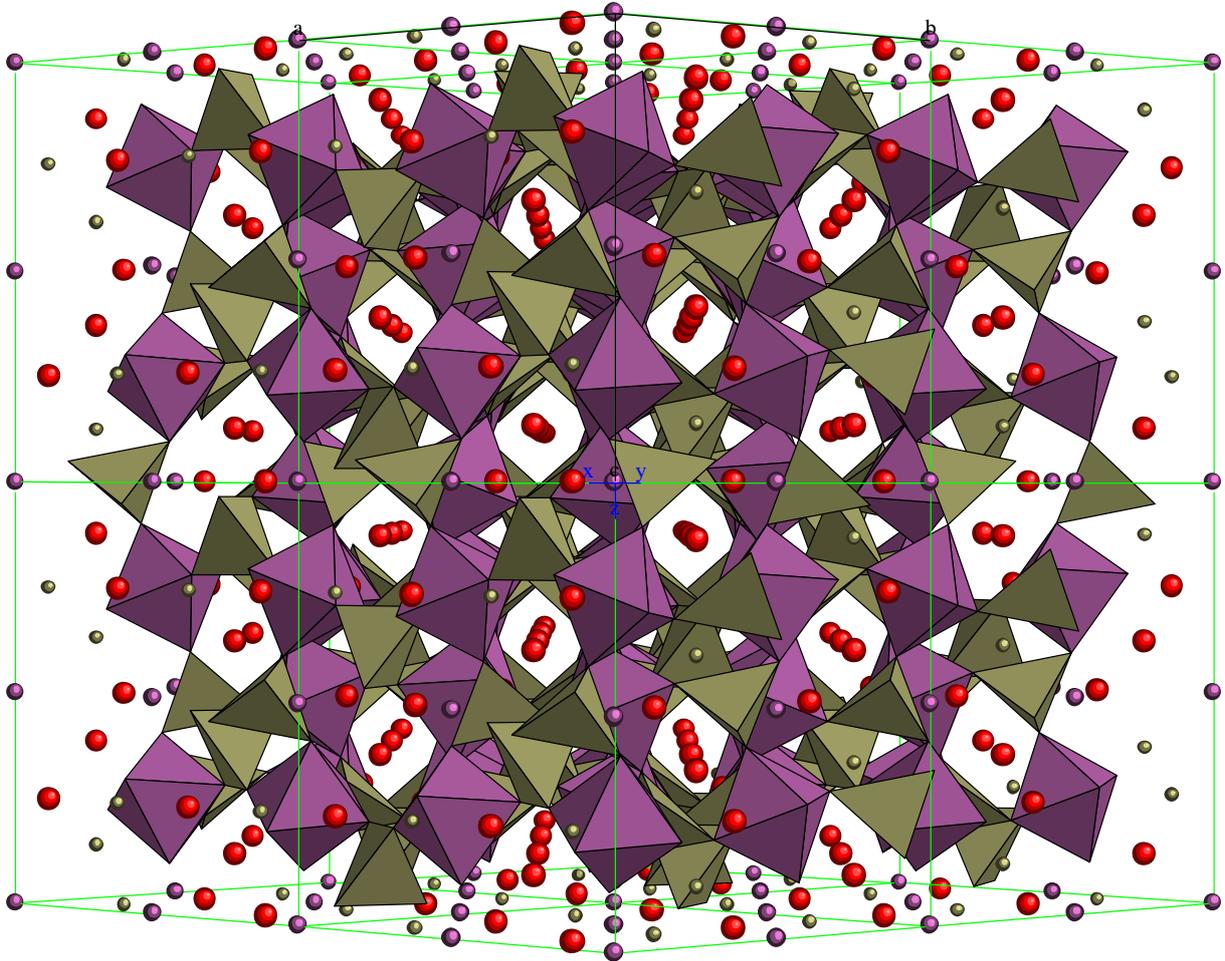


Figure 64 : Représentation de la structure cristallographique du Grenat Pyrope-Spessartite

## **BIBLIOGRAPHIE**

- Revue AFG, n° 138/139 (Décembre 1999), p. 72-73
- The Journal of Gemology, n° 27-7 (2001), p. 395-408
- The American Mineralogist, n°49 (1964), p. 644-655
- Gems & Gemology, Winter 1982, p. 197-203
- Gems & Gemology, Winter 2001, p. 296-308
- Gems & Gemology, Summer 2002, p. 148-155
- Gems & Gemology, Winter 2015, p. 348-369
- Les Grenats, Alain Abreal
- <http://www.eric-champeil.fr/grenats-madagascar/>
- <http://www.civilminerals.com/id105.html>
- <http://www.canalmonde.fr/r-annuaire-tourisme/monde/guides/cartes.php?p=mg>
- <http://www.msf.fr/actualite/articles/carnet-route-tonga-soa-bekily>
- <http://www.tageo.com/index-e-ma-v-06-d-m313614.htm>
- <http://www.mindat.org/>