

8.3 Andradites iridescentes

On parle des andradites iridescentes depuis le début des années 2000. Mais leur découverte est bien antérieure, les premières pierres ont été extraites de la mine d'Adélaïde, Nevada, Etats-Unis, en 1934. On a alors entrepris des recherches sur les origines de leur jeu de couleur. Mais, le matériau n'étant pas de qualité gemme, cela n'est pas allé bien loin. Puis, Sonora au Mexique, est devenu célèbre pour la production de pierres de qualité suffisante pour le marché des gemmes. Mais sa production ne s'est jamais vraiment développée et les pierres ont disparu peu de temps après leur mise en circulation, et ce pendant plusieurs années à la fin des années 1980...

8.3.1. Introduction

Même en y prêtant attention, un grenat irisé peut être confondu avec une opale, ou une ammolite. Même la lapidaire Meg Berry, basée à Fallbrook, en Californie., qui est pourtant habituée à examiner des gemmes, avoue qu'elle n'aurait jamais imaginé que ces nouvelles pierres iridescentes, soient en fait des grenats andradite. «Le grenat n'est pas une famille de gemmes connue pour des pierres présentant certains phénomènes», dit-elle. Et pourtant...

Vous connaissez certainement l'échelle de Mohs, cette série qui permet de classer la dureté d'un minéral sur une échelle graduée de 1 à 10. Mais n'avez-vous jamais entendu parler de l'échelle de Meg, cette série qui permet d'échelonner de 1 à 10 les difficultés d'usinage des gemmes pour les lapidaires ?

Cette échelle a été imaginée et définie par Meg Berry : « L'échelle du défi de Meg », comme elle l'appelle : c'est un dispositif qu'elle utilise pour estimer les difficultés et la durée de temps qu'il faut pour maîtriser un nouveau joyau. Depuis 2003, elle a intégré ce type de grenat dans son échelle. Bien qu'elle trouva ces grenats irisés comme étant l'une des plus belles pierres qu'elle n'ait jamais travaillée, Meg Berry lui a assigné, peut-être la plus haute notation qu'elle n'a jamais octroyée sur son échelle de défi: 8+ : valeur supérieure aux références de Meg Berry que sont les « sept pierres de dureté élevée.

Si Berry utilise le mot «défi» pour parler des mystères, plutôt que des frustrations posées par un nouveau joyau, c'est un terme d'affection : «J'ai encore des choses à apprendre sur ce joyau», dit Berry.

L'andradite irisée est le premier grenat qui doit être considéré comme un phénomène de pierre pure et simple. En effet, si ce n'était pour son jeu de couleur semblable à l'opale, elle serait, selon Berry, "seulement digne d'être utilisée dans les mares à poissons et les jardins." Au lieu de cela, elle peut engendrer une course vers l'argent.

8.3.2. Différents sites

Si ce paragraphe discute des irisations des andradites, il est toutefois nécessaire de différencier les andradites polychromes dites "rainbow" ou "arc-en-ciel", des andradites monochromes.

G. Baudry (2019) a référencé les différents sites selon l'aspect des andradites :

- Pour les occurrences qui délivrent des pierres à l'effet irisé, en mode polychrome, la plus célèbre est incontestablement la mine de Khose à Tenkawa (1983) au Japon, qui a fourni des cristaux rhombododécaédriques aux faces bien marquées. Il y eut au préalable, le district minier d'Alamos à Sonora au Mexique toujours avec des cristaux aux formes rhombododécaédriques, la mine d'Huanggangliang, dans le comté de Keshiketeng en Chine, avec la même cristallisation.

Des cristaux irisés avec des cristallisations tétragonotrioctaédriques ont été récoltés dans la région minière d'Adelaide, dans le Nevada (1943) et dans la mine de San Pedro au Nouveau Mexique (U.S.A).

- Dans la catégorie des cristaux irisés monochromes (qui réfléchissent seulement un aspect métallisé), il est possible de citer la célèbre région minière de Dalnegorsk' en Russie (effet irisé gris alumineux) avec des cristaux rhombododécaédriques, le gisement de Stanley Butte (gris alumineux) en Arizona (USA), la mine de Wessel dans la région d'Hotazel en Afrique du Sud (doré) la mine de la Valenciana (gris alumineux) en Argentine également rhombododécaédriques, et plus récemment, la Mongolie intérieure (doré).
- En France de rares occurrences ont permis de réaliser quelques découvertes, notamment par G. Baudry, dans les skarns de Perros Guirec (andradites avec irisation dorée), pegmatites de Plougoulm (Almandin-Spessartite avec irisation dorée) de cristallisation tétragonotrioctaédrique (voire de tronçures de ce dernier avec une base de rhombododécaèdres).

- Enfin , la nouveauté 2019, les andradites Sahariennes, les premières sur le continent Africain, aux irisations que je noterai AAA.

8.3.3. Mexique

a. Site

C'est sur ce site que furent découverts les premiers grenats iridescents avec un intérêt économique en 2003, dans la Sierra Madre, district minier de Cananea, Sonora, Mexique, à la latitude de 19°43'N et la longitude de 99°14'O.

L'andradite s'est formée dans des skarns au détriment de roches sédimentaires, associées à des roches carbonatées paléozoïques et à des quartzites mineures.

b. Grenats

Bien que la mine principale des andradites iridescentes mexicaines soit située à environ 200 kilomètres au sud-est de Hermosillo, Sonora, au Mexique, toute sa production était expédiée en Californie pour être taillée. Et comme les autres gisements dans le monde ne produisent plus ou n'ont pas d'importance économique, pour le moment, le plus grand, sinon le seul marché pour les grenats irisés se trouve aux États-Unis. Pire encore, les propriétaires de la mine, Pala International, Fallbrook, Californie, et JOEB Enterprises, situé à proximité de Solana Beach, attribuent à Meg Berry une grande partie de leur production. De fait, on peut la considérer comme la spécialiste des andradites iridescentes.

Dans les années 2010, le grenat irisé façonné était principalement disponible en cabochons ou en formes libres. Mais depuis, Meg Berry, ainsi que son compatriote prospecteur Glenn Lehrer à San Francisco, se sont mis à faceter ces grenats. Leur facetage consiste en des coupes selon les plans principaux du cristal, de manière à présenter les plus belles irisations possibles.

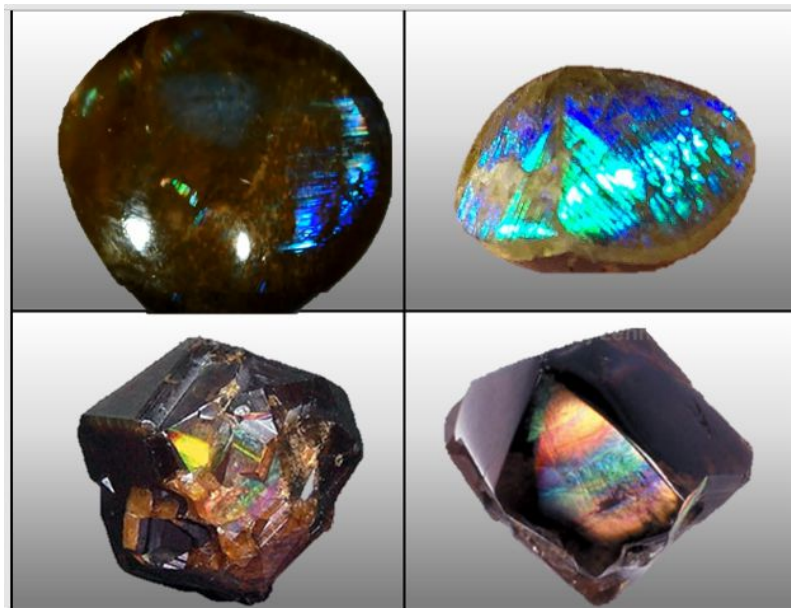


Figure 49 : Iridescence : Quelques andradites de Sonora, Mexique

- extrait d'une video sur youtube
- Andradite ressemblant à une opale, 4.39 carats. \$1,200.
- et d) andradites brutes

8.3.4. Japon

a. Site

C'est dans la localité de Nara, au Japon, que fut découvert le second site de dimension commerciale de grenats aux reflets iridescents.

Le village de Tenkawa, dans le comté de Yoshino, à Nara, est célèbre pour son sanctuaire, l'un des trois principaux au Japon, de la déesse Sarasvati, et pour être une base du chemin de pèlerinage à Omine, où

est le centre de Shugen-do (l'un des partis religieux du bouddhisme japonais). Ces lieux ont été inscrits sur la liste du patrimoine mondial de l'Unesco en juillet 2004.

Nota

Saravati, est la déesse de la connaissance, de l'éloquence, de la sagesse et des arts, elle était aussi à l'époque védique, la divinité des rivières. Assimilée à Shatarupa, la « multiforme », elle est à la fois l'épouse, la demi-sœur et la fille de Brahma, le dieu créateur de la trimurti indienne; leur union souligne la notion que la connaissance est une condition sine qua non de la création. Elle est Vach, le « Verbe originel et créateur ».

Géologiquement, les strates formées du Trias au Jurassique dans la ceinture de Chichibu sont disséminés dans le nord-est de Tenkawa, et les complexes d'accrétion du Crétacé (groupe Hidaka) appartenant à la ceinture de Shimanto sont présents dans la zone sud-ouest du village. Les roches granitiques d'Omines datées du Miocène (par intermittence) ont pénétré ces roches sédimentaires brutalement du Nord au Sud, les métamorphisant avec formation de skarns ou de hornfels. Des dépôts métasomatiques de contact se sont formés dans l'auréole de contact du pluton et certaines mines ont été ouvertes pour l'extraction de minerai de fer.

Un groupe de minéralogistes amateurs ont prospecté autour de ces mines et ont eu le bonheur d'y trouver des andradites arc-en-ciel, toutes irisées. En septembre 2004, une veine de grenats arc-en-ciel de qualité supérieure a été découverte. Ces grenats ont d'ailleurs été présentés comme "Super Grenat arc-en-ciel", dans le titre de la conférence à l'assemblée annuelle de la « Société Gemmologique du Japon ». Toutefois, il ne s'agissait là que d'un qualificatif sans connotation scientifique, et fut retiré du rapport de conférence.

La veine de grenats était située au milieu d'une pente, mais son affleurement a rapidement fait place à des mines dont il ne reste maintenant qu'une fosse le long de la veine avec une grande quantité de monticules de roches stériles répartis au bas de la pente.

Depuis, le site n'a cessé d'être visité par des collectionneurs, jusqu'à ce que cela devienne un problème pour les autorités locales. Des panneaux ont été installés par la police locale et le Bureau du village, et la collecte de minéraux et d'autres substances est maintenant absolument interdite comme l'indique le panneau sur la photo en bas à droite.



Figure 50 : Iridescence : Site du village de Tenkawa, comté de Yoshino, Nara

b. Grenat

Les grenats sont fortement idiomorphes et la plupart d'entre eux sont de forme dodécaèdres rhombiques avec des faces $\{110\}$ bien développées. Leur taille peut varier de quelques mm à 1 cm, jusqu'à au maximum 2 ~ 3 cm. La couleur est de brun rougeâtre à brun, ou avec un éclat métallique. La plupart d'entre eux sont opaques ou légèrement translucides.

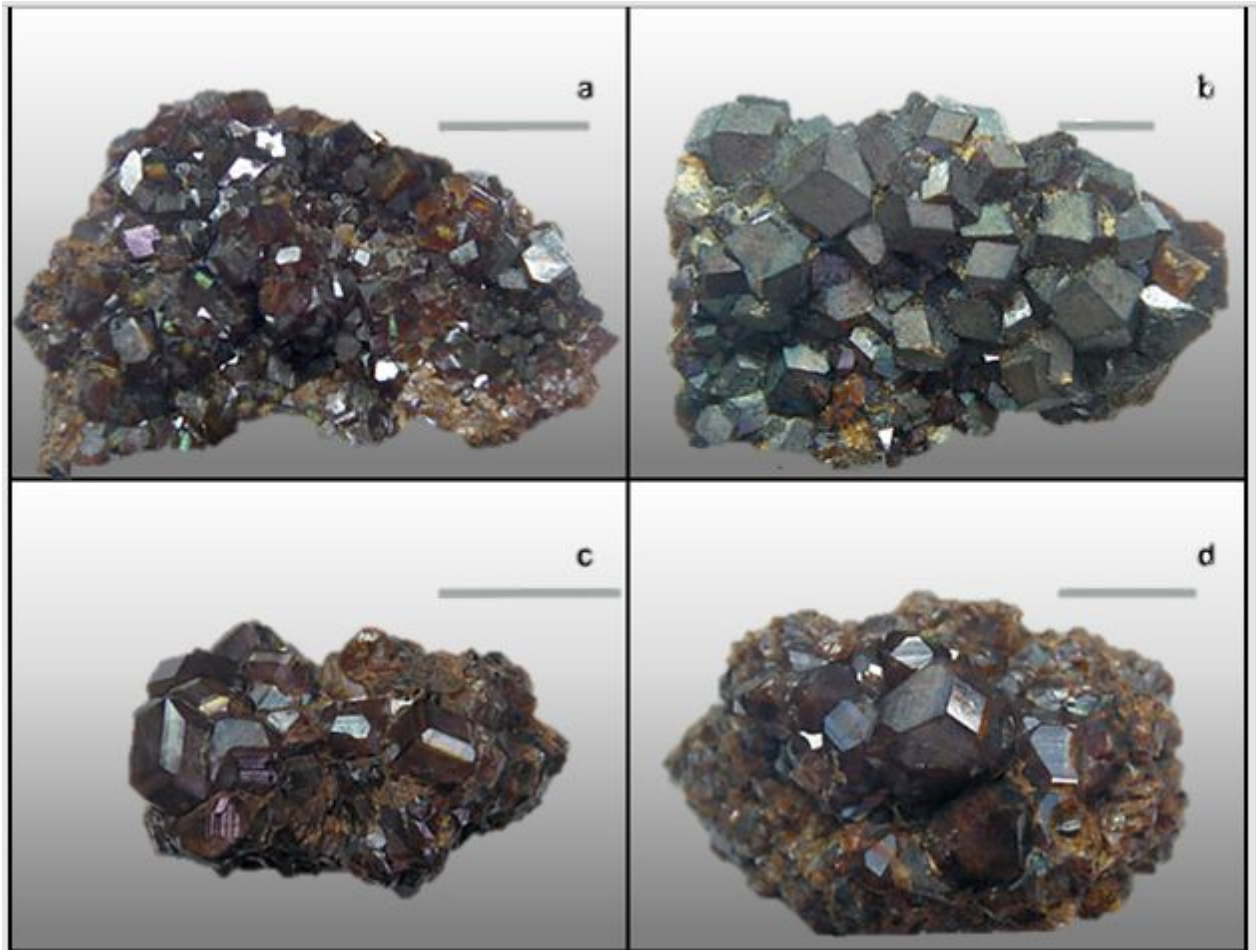


Figure 51 : Iridescence : Echantillons de grenats arc-en-ciel de Tenkawa.

L'aspect arc-en-ciel est souvent observé sur les protubérances des faces cristallines ou lorsque des stries sont développées comme sur les faces de séparation entre deux cristaux adjacents, et certaines faces planes des cristaux peuvent sembler colorées par elles-mêmes.

Des cristaux avec des faces $\{211\}$ finement développée peuvent apparaître. Ces cristaux sont souvent translucides, et la face $\{211\}$ tend à montrer une couleur arc-en-ciel plus brillante.

Plus rarement, il peut se former des cristaux avec des faces $\{211\}$ dominantes par rapport au faces $\{110\}$.

Les grenats de cette zone contiennent généralement des fissures (qui peuvent être, en fait, une fracture dans le cristal).

L'argillisation des échantillons est généralement observée entre les cristaux dont la plupart des grappes de cristaux, sont si fragiles qu'elles s'émiettent lorsqu'elles sont tenues dans les mains.

Cependant, les grenats japonais sont très différents des pierres mexicaines, dont la couleur tend davantage vers le verdâtre et présentent une iridescence lamellaire semblable à des stries, donnant parfois un astérisme. Les grenats andradites iridescents du Japon sont, quant à eux, franchement brun-rouges avec une iridescence qui rappelle l'éclat des labradorites.

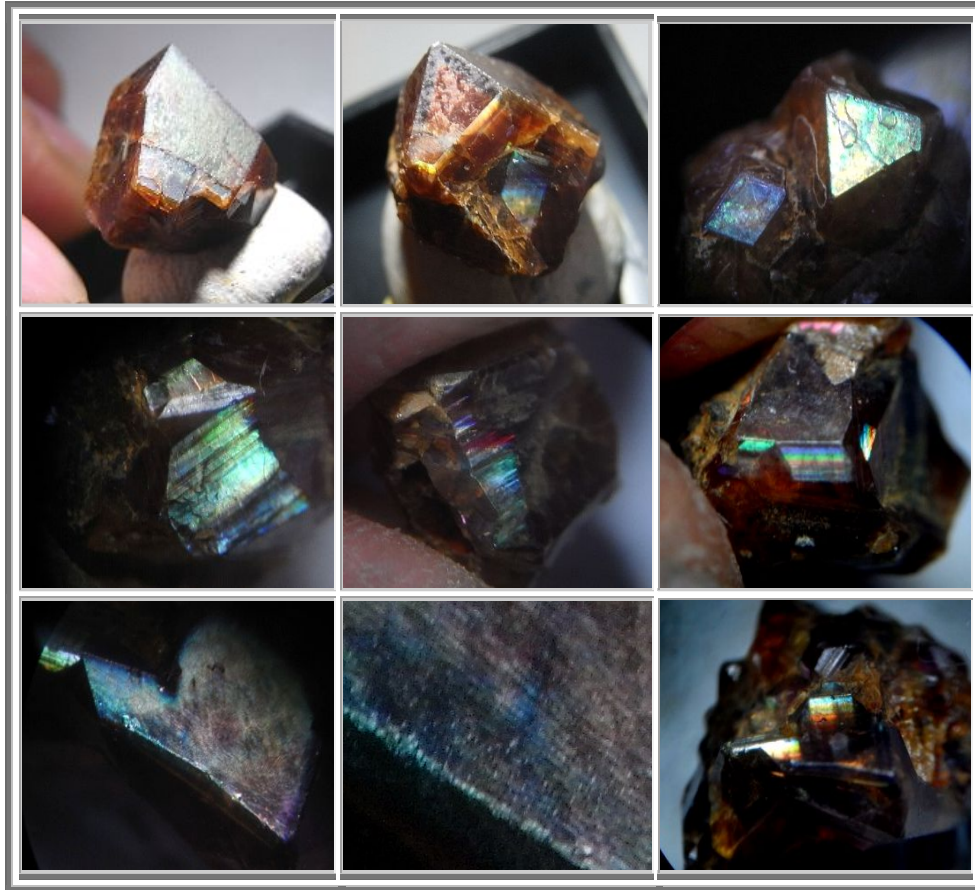


Figure 52 : Iridescence : Andradites iridescentes du Japon, collection perso

Images 7-8-9 : même face {100} : vue d'ensemble – zoom présentant l'aspect ondulé de la surface - la face {100} transparente présente peu d'iridescence mais permet de voir l'iridescence plus importante des faces {110} des cristaux attenants, dès qu'on augmente l'angle incident.

8.3.5. Niger

En mars 2019, j'ai été contacté par Sylvain L. ([www.facebook.com \(Aquapaza\)](http://www.facebook.com/Aquapaza) ou sur géoforum (Kass)), qui est un spécialiste des pierres du Niger. Un chercheur d'or a mis la main en janvier 2019, sur une petite mais néanmoins superbe poche de grenats andradites iridescents.

a. Site

Sylvain L m'a écrit : « Concernant la géologie, cela provient d'un filon dans le Sahara à la frontière algérienne (à environ 50 km du site aurifère de Tchibarakaten). Ils sont descendus dans un filon duquel ils sortaient du grenat rouge et à partir de 7 m-n, le grenat est devenu irisé. Suite à la transaction que j'ai faite avec les artisans miniers il y a moins d'1 mois, ils sont repartis sur le site pour continuer le travail, il n'est donc pas certain que la ressource soit tarie. »

b. Grenats

Sur un plan cristallographique, G. Baudry (2019) a pu différencier trois types de cristallisation aux vues des échantillons présentés : Le classique tétragonotrioctaèdre (faces {211}), un autre faciès avec une base de rhombododécaèdre et des tronçures très prononcées du tétragonotrioctaèdre, et pour finir un faciès complexe composé de différentes faces.

La taille des cristaux varie du millimètre jusqu'à plus rarement 2-3 cm.



Figure 53 : Iridescence : Andradites iridescentes du Niger, photos Sylvain

8.3.6. Nature des grenats iridescents

Les grenats iridescents ont parfois été confondus avec des ammolites ou des opales, surtout après des tailles en cabochons.

Aujourd'hui, les techniques d'analyses se sont multipliées et développées, et il est possible d'identifier ces pierres, avec peu de risques d'erreurs.

Voici donc les données gemmologiques de ces pierres :

- Le comportement au polariscopie révèle de très nombreux défauts de polarisation (probablement dus à des tensions internes et/ou aux supposées dislocations de la maille cristalline) (Img 4).
- L'indice de réfraction est hors des limites du réfractomètre (> 1.790).
- La densité mesurée par pesée hydrostatique est de l'ordre de 3.82.
- Le spectre d'absorption observé via un spectroscopie de bureau à prisme (Img 6.a) ou à réseau diffractant (Img 6.b) de la lumière transmise par un échantillon montre une bande intense vers 440 nm associée à une large absorption du violet et du bleu.
- Les pierres sont inertes sous le filtre Chelsea, ne montrent aucune fluorescence sous UV long ou court et, comme attendu, ne montrent aucun pléochroïsme.

Ces données indiquent qu'il s'agit d'un **grenat andradite** $[\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3]$.

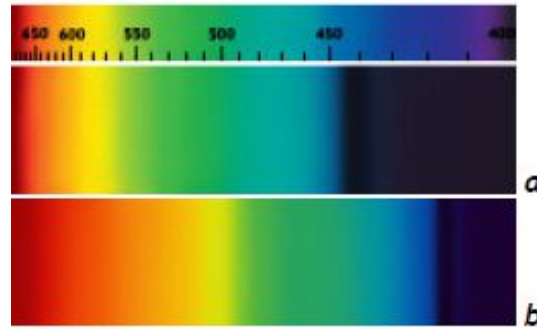


Figure 54 : Iridescence : Spectre d'absorption en éclairage transmis des andradites iridescentes

8.3.7. Structure des andradites iridescentes

a. Observations et analyses

Différentes techniques, optiques ou morphologiques, peuvent conduire à des mesures de symétries différentes pour un même cristal biréfringent. Ainsi, il convient de tirer partie de toutes les techniques, pour définir les symétries vraies des cristaux.

Les caractéristiques de la surface de la face (110) semi-transparente obtenues en microscopie sont présentées dans la figure ci-après :

- Les stries couvrant la surface sont parallèles à la direction [110]
- Il y a répartition aléatoire de fractures, comme dans les autres andradites
- Une face striée (110) contient des blocs rhomboédriques du contour de la face (110) (fig. b). La striation est limitée à la couche superficielle
- Les blocs forment un dessin de croissance parallèle
- Aucune bosse, ni aucun centre de croissance ne sont observés sur ces faces

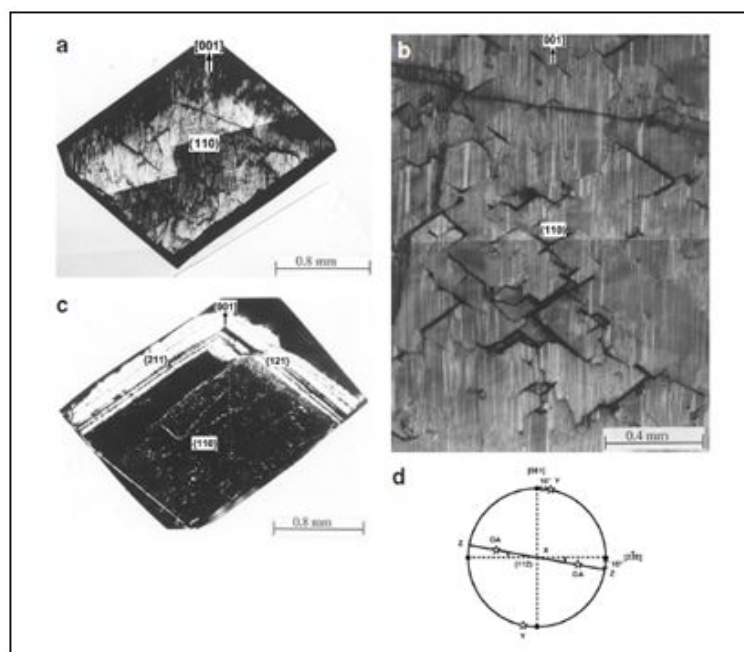


Figure 55 : Iridescence : Microphotographies et direction stéréographique d'une andradite de Sonora.

a) La face semi-transparente est recouverte par des stries le long de la direction [001]. Quelques fractures naturelles sur la face de croissance sont également présentes.

b) Image agrandie de la partie centrale de (a) qui présente la surface striée avec des blocs rhomboédriques. Ces blocs observés selon (110) montrent que la croissance est parallèle.

c) Microphotographie polarisée de la lame mince (110) de (a);

les régions brillantes/blanches des secteurs {112} montrent une biréfringence, alors que les secteurs {110} sont quasi isotropes. La direction cristallographique [001] est affichée.

d) Projection stéréographique des propriétés optiques mesurées dans les secteurs {112} de la section (110)

Après avoir étudié les caractéristiques de surface de la face (110), des lames minces parallèles et perpendiculaires aux faces (110) ont été préparées et exploitées en microscopie optique polarisée, ainsi que pour analyse à la microsonde électronique et en imagerie d'électrons rétro-diffusés.

Dans la coupe de (110), on observe des secteurs de croissance de {110} et {112}, correspondant à leurs faces de croissance. Les secteurs de {112} forment les bordures du secteur des {110} et sont plus biréfringents que ces derniers. L'orientation mutuelle des deux secteurs {112} suit la direction [113], tandis que l'orientation mutuelle d'un secteur {110} et d'un secteur {112} suit la direction [220].

Le secteur des {110} est quasi isotrope. Cependant, quelques secteurs triangulaires corrélés avec les blocs rhomboédriques de la face (110) et les fractures sont visibles dans le secteur de croissance {110} à faible biréfringence. Ce secteur apparaît optiquement quasi homogène.

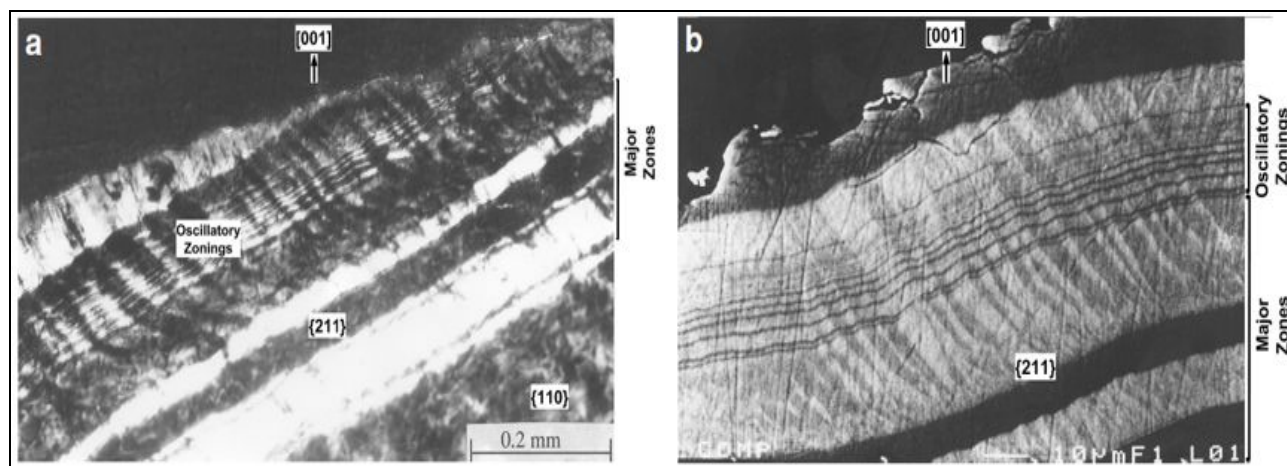


Figure 56 : Iridescence : Microphotographie optique en polarisation croisée et en électrons rétro-diffusés d'un secteur {112} sur une lame mince (110) d'andradite de Sonora

Les deux images montrent les mêmes régions de l'échantillon mais avec des contrastes différents. Le secteur {112} se compose de zones oscillatoires de croissance avec des lamelles inclinées et des zones plus épaisses, avec une alternance de bandes de croissance biréfringentes et de bandes quasi isotropes.

La figure a) ci-dessus est une microphotographie optique polarisée d'une section (110) du cristal d'andradite prélevé dans la partie supérieure gauche de la figure c de la figure précédente. La direction [001] est indiquée. Les parties les plus brillantes du secteur {112} sont biréfringentes, tandis que le secteur {110} est quasi isotrope. Le secteur {112} est constitué de zones de croissance fines en oscillations, avec des zones plus épaisses.

Près de la surface du cristal, les zones de croissance sont recoupées par des lamelles inclinées, périodiques et alternées (sombres et lumineuses), et se transforment en forme ondulée formant un motif de macle. Les orientations de la plupart des lamelles inclinées sont parallèles aux côtés de la face (112).

Les principales zones de croissance alternent bandes de croissance biréfringentes et bandes de croissance isotropes mais de manière non périodique. Elles sont de largeur différente et apparaissent sans les lamelles en croix.

Le secteur {112} est chimiquement inhomogène, avec un contraste de composition. Les lamelles inclinées ne traversent pas les bandes de croissance (110) de grandes dimensions.

Sur les photos suivantes, on constate que le cœur est formé d'un secteur très important {110}. La surface du cristal, en revanche est constituée d'une alternance de couches très fines de zones de croissance (110) et de zones principales.

La plupart des lamelles inclinées ne sont visibles que dans les zones oscillatoires et ont les orientations des côtés des secteurs de croissance triangulaires (110), formant des figures ressemblant à des pyramides.

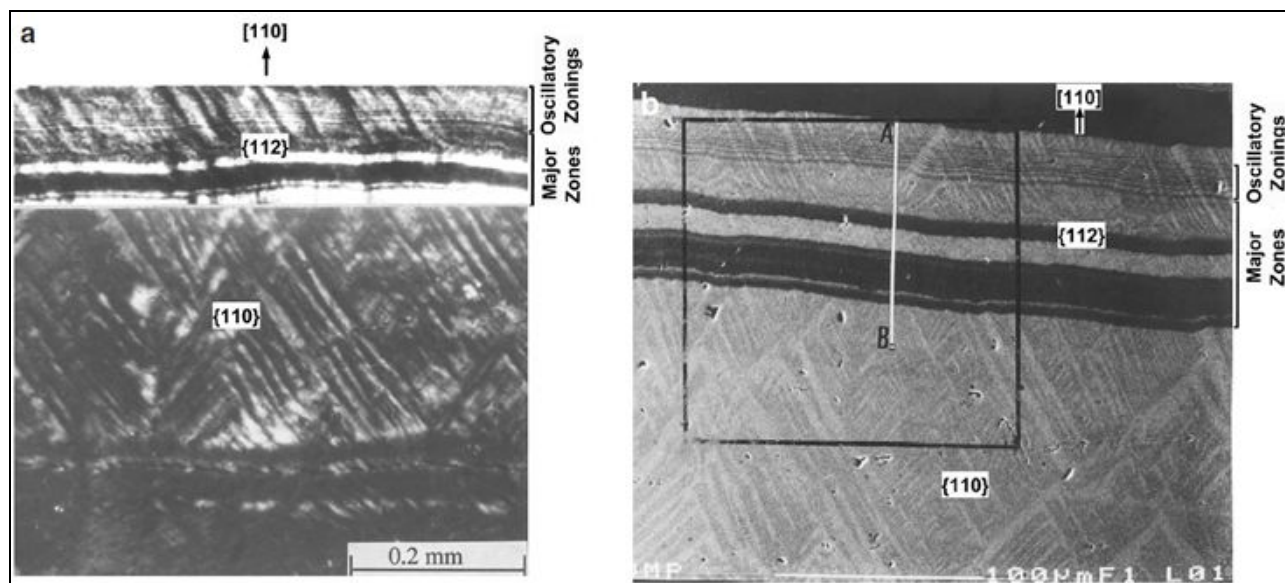


Figure 57 : Iridescence : Microphotographie en optique polarisée et en imagerie électronique d'une andradite de Sonora présentant des zones principales et des zones alternées du secteur {112} près du bord d'une lame mince selon (001). La direction [110] est verticale. Le secteur {110} montre un motif croisé de blocs rhombiques. Les lamelles inclinées ne traversent pas les bandes de croissance dans la zone principale

Sur la photo b) ci-dessus, la structure du domaine textural apparaît clairement avec l'orientation de la croissance selon [110], et la visualisation des secteurs de croissance respectifs dont l'identification est indiquée.

Les zones biréfringentes (claires) sont riches en Al^{3+} , et les parties sombres, isotropes sont riches en Fe^{3+} . Les caractéristiques morphologiques d'une telle texture ressemblent aux blocs triangulaires et rhomboédriques de la face (110). Dans les principales zones du secteur {112}, les changements rapides de composition sont clairs. Les orientations des lamelles en croix inclinées dans les deux secteurs correspondes aux côtés des faces (112) et (110). Même dans les zones oscillatoires, les orientations sont assez évidentes.

	secteurs {112} biréfringents	secteurs {110} isotropes
SiO ₂ wt%	36.04 (0.71)	35.68 (0.37)
Al ₂ O ₃	4.07 (1.26)	1.14 (0.17)
Fe ₂ O ₃	25.64 (1.54)	29.79 (0.29)
FeO	0.07 (0.14)	0.01 (0.02)
MnO	0.26 (0.43)	0.17 (0.03)
CaO	33.79 (0.39)	33.32 (0.32)
Total	99.87	100.11
Si <i>apfu</i>	3.00	2.99
Al	0.00	0.02
ΣZ cations	3.00	3.01
Al	0.42	0.10
Fe	1.58	1.90
ΣY cations	2.00	2.00
Mn	0.02	0.01
Ca	3.00	3.01
ΣX cations	3.02	3.02
Grs mol.%	20.57	4.57
Adr	79.32	95.02
Sps	0.11	0.01

Table 7 : Iridescence : Compositions chimiques des secteurs

Secteurs {112} biréfringents et secteurs isotropes {110} des faces, d'une andradite de Sonora

Les compositions sont exprimées en pourcentages d'oxydes, obtenues en analyses par microsonde électronique. Sont présentées les moyennes des résultats de huit analyses pour chaque secteur, avec les écarts types entre parenthèses. Le fer total est indiqué sous FeO, puis converti en Fe^{2+} et Fe^{3+} . Le nombre de cations est donné en atomes par unité de maille, basé sur 12 atomes d'oxygène

Les images de distribution des éléments Al, Fe, Mn et Ca obtenus à la microsonde électronique pour la zone indiquée par un carré sur la figure b) précédente, montrent que dans le secteur {112}, la concentration en Al est plus élevée sur le bord du cristal tandis que celle du Fe, plus élevée près du cœur. Les teneurs en Al et Fe suivent donc une relation inverse, à savoir que l'un est davantage présent lorsque l'autre est en concentration plus faible. Il y a substitution de Fe par Al, c'est-à-dire d'andradite par du grossulaire dans la composition des secteurs {112}. Ce que confirme le profil de concentration en Fe et Al par analyse aux rayons X.

Sur ces images, les variations de concentration en Al et Fe par rapport à Ca et Mn sont frappantes. Les variations des concentrations de Ca et Mn dans les deux secteurs, ne sont que peu perceptibles.

La concentration d'Al³⁺ pour une même lamelle dans le secteur {112} est plus élevée que dans le secteur {110}. L'épaisseur de la section (001) du cristal d'andradite est d'environ 40 µm.

La biréfringence maximale mesurée par un microscope polarisant muni d'un compensateur Berek et la consultation du tableau de biréfringence de Michel-Lévy conduit à une valeur de l'ordre de 0,0045.

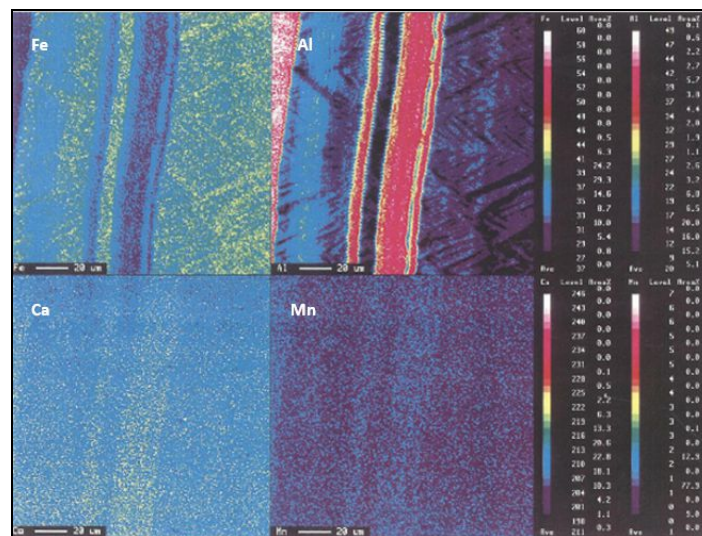


Figure 58 : Iridescence : Distribution des éléments Fe³⁺, Al³⁺, Ca et Mn dans la zone indiquée par un carré en b) de la figure précédente; Les concentrations en Al et Fe définissent une relation inverse, telle que visualisée dans la figure suivante

Le profil obtenu par rayons X montre également que les variations des concentrations en Fe et Al sont brutales dans les secteurs {112}, en particulier dans les principales zones de croissance proches de la surface du cristal d'andradite.

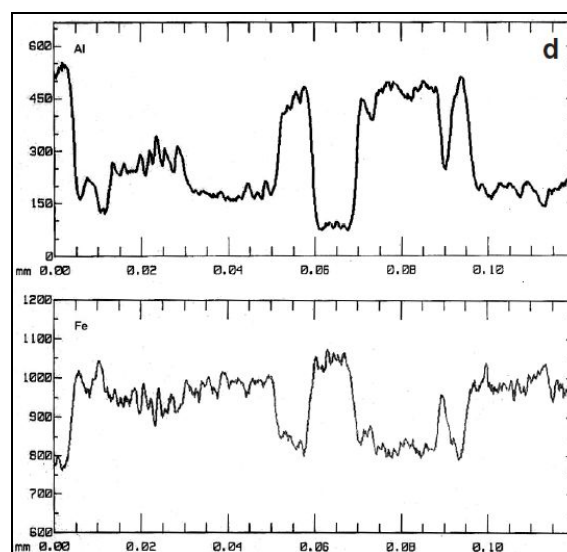


Figure 59 : Iridescence : Concentration atomique en Al³⁺ et Fe³⁺, en rayons X le long du profil AB, du cœur vers la surface On perçoit nettement les changements brusques et périodiques de concentrations en Al³⁺ et Fe³⁺.

b. Croissance cristalline

Il y a discordance entre les secteurs {112} et {110}. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, il est nécessaire de se référer au livre relatif à la géothermobarométrie. En effet, il s'agit là de revenir à la physique du solide, et plus particulièrement à la qualité des solutions solides.

Je ne m'amuserais pas à décompter combien de fois est exprimé le terme « solutions solides » dans cet ouvrage (en fait c'est simple dans word, de dénombrer des mots ou expression, il y en a exactement 100).

Dans la grande majorité des cas, les solutions entre pôles limites de grenats peuvent être considérées comme des solutions idéales avec une répartition isotrope et homogène des grenats secondaires dans le principal.

Mais en réalité, aucunes études n'ont été entreprises pour le savoir. Et pour quel intérêt ?

Ici, pour les andradites iridescentes, la gemmologie est un soutien intéressé mais néanmoins crucial pour déterminer les propriétés des grenats, en matière de structure et de phénomènes optiques.

Ces grenats ont donc la particularité de ne pas être des solutions idéales, avec des solutions en grossulaires plus importantes dans les secteurs des faces biréfringentes {112} que dans les secteurs des faces isotropes {110}.

Manzoor A. BADAR, Mizuhiko AKIZUKI, Safdar HUSSAIN ont suggéré que la croissance de l'andradite de Sonora dont la structure est dite de "linéation" est contrôlée par un mécanisme de dislocation en spirale.

La composition chimique de la série grossulaire-andradite est le critère prédominant de la biréfringence anormale, qui peut atteindre une valeur maximale de 0,015. Les anomalies les plus typiques montrent des zones de secteur de croissance et une légère orientation de l'indicatrice optique, qui résulte des orientations des faces voisines. La rotation du plan optique axial dans l'andradite de Sonora est de 10 degrés de l'axe [220] dans le plan (112). D'autres directions de vibration tournent également autour des axes d'environ 10 degrés. La frontière sectorielle entre les secteurs {112} est également inclinée par rapport à la direction [001]. Ainsi, la symétrie résultante déterminée en optique est triclinique en raison d'extinctions inclinées.

L'indicatrice optique est contrôlée par la sélectivité tangentielle des unités structurales. Sur les surfaces de croissance (110), les octaèdres se situent le long du plan {112}, et ces surfaces croissent en insérant dans les octaèdres de la structure des grenats, deux ions différents Fe^{3+} ou Al^{3+} .

Pendant la formation de la couche de croissance, le cristal maintient la même face exposée tout le temps, entraînant la formation de macles de réflexion.

NOTA : Croissance par dislocations

Burton, Cabrera et Franck (BCF) (1951) ont proposé un mécanisme à très faible sursaturation et donc en absence de nucléation de surface (on parle de théorie BCF, des initiales des auteurs).

Un cristal comporte de nombreux défauts. Les défauts peuvent être ponctuels ou affecter des plans réticulaires entiers. Dans ce second cas, le défaut, appelé dislocation, se développe jusqu'à la surface du cristal. Cette théorie, la plus communément admise, suppose que la croissance se fait en spirales à partir de dislocations : formation de dislocations vis (i) sur les faces, qui se traduit par la formation de marches (ii), suivie de la croissance des faces en spirale (iii). Le soluté se déposerait sur les faces cristallines, puis migrerait à la surface jusque vers les dislocations.

Il existe deux types de spirales : des spirales circulaires et des spirales tétraogales.

Dans ce cas-là, la vitesse de croissance peut être calculée à partir de la sursaturation relative

$$G_I^{BCF} = A_{BCF} \sigma^2 \tanh \left(\frac{B_{BCF}}{\sigma} \right)$$

avec A_{BCF} et B_{BCF} , constantes dépendantes de la température.

Pour de faibles sursaturations, la vitesse de croissance est donc proportionnelle au carré du degré de sursaturation : $G_I^{BCF} = A_{BCF} \sigma^2$. Pour des valeurs de σ plus grandes, la vitesse d'intégration est proportionnelle au degré de sursaturation : $G_I^{BCF} = A_{BCF} B_{BCF} \sigma$.

avec A_{BCF} et B_{BCF} , constantes dépendantes de la température.

Pour de faibles sursaturations, la vitesse de croissance est donc proportionnelle au carré du degré de sursaturation : $G_I^{BCF} = A_{BCF} \sigma^2$. Pour des valeurs de σ plus grandes, la vitesse d'intégration est proportionnelle au degré de sursaturation : $G_I^{BCF} = A_{BCF} B_{BCF} \sigma$.

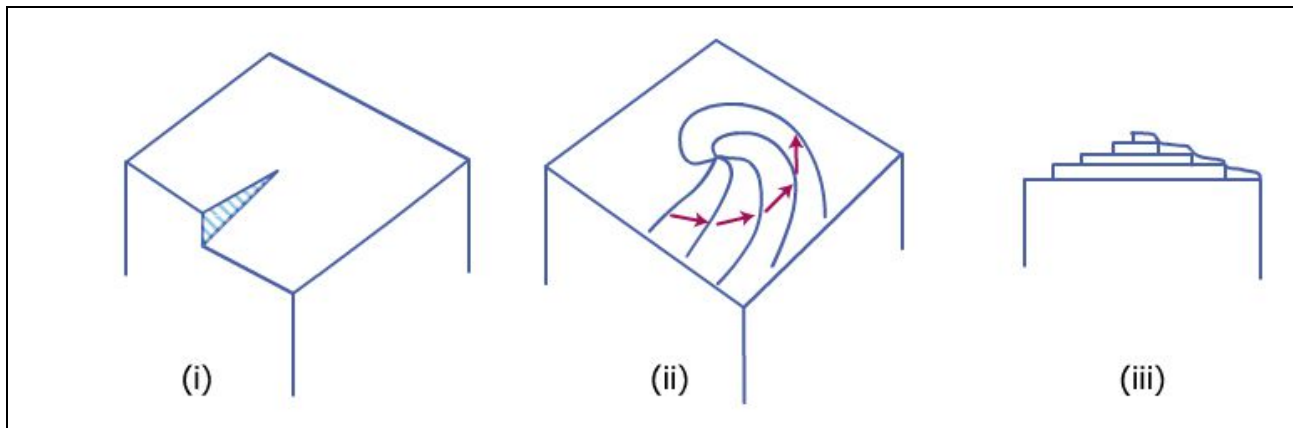


Figure 60 : Iridescence : Développement de la croissance en spirale à partir d'une dislocation-vis [Mullin]

c. Macles polysynthétiques

La structure ordonnée Fe-Al n'est pas toujours rigoureusement symétrique par rapport au plan de macle, bien que les orientations optiques des secteurs $\{112\}$ soient approximativement symétriques à la direction $[001]$. C'est pourquoi le terme de *secteur maculé* est utilisé ici pour relier les deux secteurs dont les directions de croissance et les directions optiques sont à peu près symétriques les unes aux autres.

Dans les grenats calciques, deux hypothèses sont proposées pour expliquer l'ordre des cations. La première est basée sur un phénomène de croissance cristalline et la seconde correspond à une transformation de phase.

- A la surface d'un cristal en croissance, les sites équivalents deviennent géométriquement et énergiquement non-équivalents. Cela donne lieu à une distribution ordonnée des atomes impliqués dans la solution solide. La croissance normale et la croissance tangentielle conduisent à différents schémas d'ordre (au sens d'une solution solide). Cette hypothèse de croissance des grenats calciques a été émise par Galí (1983), Akizuki (1984), et soutenue par Shtukenberg et coll. (2001).
- La deuxième hypothèse, impliquant l'exsolution ou une transformation de phase telle que décrite par Griffen et coll. (1992) et Wildner & Andrut (2001), ne clarifie pas la signification physique de la force motrice de la transformation, bien qu'elle prédit avec succès tous les groupes spatiaux et les représentations d'ordre possibles.

Le mécanisme de croissance fait penser à certaines significations physiques, tandis que la transformation de phase ne formule que les conditions générales de symétrie pour représenter l'ordre de la solution solide. Aux basses température et pression, les minéraux silicates d'aluminium croissent en ajoutant des groupes d'atomes à leur surface. Si l'environnement du processus de croissance change, il peut se former divers secteurs et donc des textures lamellaires. Le cœur d'un cristal, qui se forme tout d'abord, aura une composition chimique donnée. Et alors que le cristal grandit, la composition de chaque couche va évoluer du cœur jusqu'à la surface. La composition chimique de l'andradite de Sonora diffère dans les secteurs de croissance non équivalents $\{110\}$ et $\{112\}$. Le secteur $\{112\}$ est plus riche en aluminium et en manganèse, tandis que le secteur $\{110\}$ est plus riche en fer, comme il ressort du tableau et des images de distribution en éléments chimiques.

L'arrangement atomique bidimensionnel sur la surface de croissance cristalline varie pour les secteurs $\{110\}$ et $\{112\}$, et les degrés d'ordre des atomes associés seront donc différents. Les propriétés optiques varient selon les faces de croissance en raison des différences de direction de croissance et la cinétique de croissance. La face (112) se compose de combinaisons oscillatoires de faces (110) et présente un maillage polysynthétique des bandes de croissance.

d. Exsolution

Le zonage du secteur de croissance, le zonage concentrique et un changement dans l'orientation de l'indicatrice optique sont des exemples typiques d'anomalies optiques (shtukenberg et al. 2001). Le zonage sectoriel est généralement complété par le zonage sous-sectoriel résultant des orientations de faces

voisines. Dans le cristal d'andradite de Sonora, les principales zones de composition consistent en alternance de bandes de croissance isotropes et anisotropes. Celles-ci sont parallèles au plan de croissance et varient en épaisseur, soit d'une manière périodique ou pas.

Les bandes périodiques sont probablement liées à des changements dans les conditions de croissance, alors que les bandes non périodiques sont induites par des changements de composition du milieu de croissance.

Une texture optique compliquée pourrait donc se former pendant la croissance. Il est à noter que Hirai et coll. (1982) suggèrent qu'une telle texture ondulée et croisée est produite par exsolution, et non par la croissance cristalline. La plupart des propriétés de l'andradite de Sonora sont similaires à celle de l'andradite de Kamihogi, au Japon (Akizuki 1984). Les deux échantillons sont irisés, biréfringents et possèdent presque la même composition chimique. Les faces (110) sont striées et contiennent des blocs rhomboédriques associés à une texture lamellaire complexe.

L'échantillon de Kamihogi (Adr80Grs20) montre une texture dans laquelle les bandes de croissance horizontales (Akizuki 1984, Fig. 12) sont croisées par un profil des secteurs de croissance triangulaire représentés dans la figure 9 d'Akizuki.

L'origine d'une telle texture lamellaire de croisement dans l'andradite de Sonora semble également la même. Les lamelles inclinées traversant les zones oscillatoires dans le secteur {112} et la texture hachurée croisée dans le secteur {110} peuvent cependant être produites dans certains cristaux pendant la croissance.

Cela se produit lorsque les secteurs, macles et dislocations produits pendant la croissance s'étendent à travers les bandes de croissance. Comme la morphologie de cette texture ressemble aux blocs rhomboédriques et aux secteurs triangulaires de la face de croissance (110), il s'agit probablement des secteurs de croissance de d'autres faces.

8.3.8. Phénomène d'interférences

Les premières études sur l'iridescence des andradites de Tenkawa reposaient sur des analogies avec les labradorites. La couleur arc-en-ciel observée dans l'andradite est dérivée de l'interférence de la lumière produite par des couches minces de deux substances qui ont des indices de réfraction différents.

Un cristal dodécaédrique dont la composition chimique moyenne était de 96% d'andradite et de 3% de grossulaire, donc très proche du pôle limite andradite, d'environ 10 mm, a été coupé perpendiculairement à l'axe c (la direction de [001]), pour préparer une lame mince qui a servi à étudier la structure de l'andradite de Tenkawa.

L'observation à l'aide d'un microscope optique et d'un microscope électronique à balayage a révélé que les bandes de croissance étaient parallèles à la face {110} et aux lamelles ondulées dans des intervalles de 10 ~ 20 μm . Une différence notable de composition a été observée dans ces lamelles ondulées : les couches les plus épaisses contiennent moins d'Al (2% de grossulaire) et les couches les plus fines qui ne mesurent que quelques μm , plus d'Al (8% de grossulaire).

Optiquement, ces dernières couches semblent avoir une anomalie optique (c'est-à-dire, diminution des éléments de symétrie du système cristallin cubique).

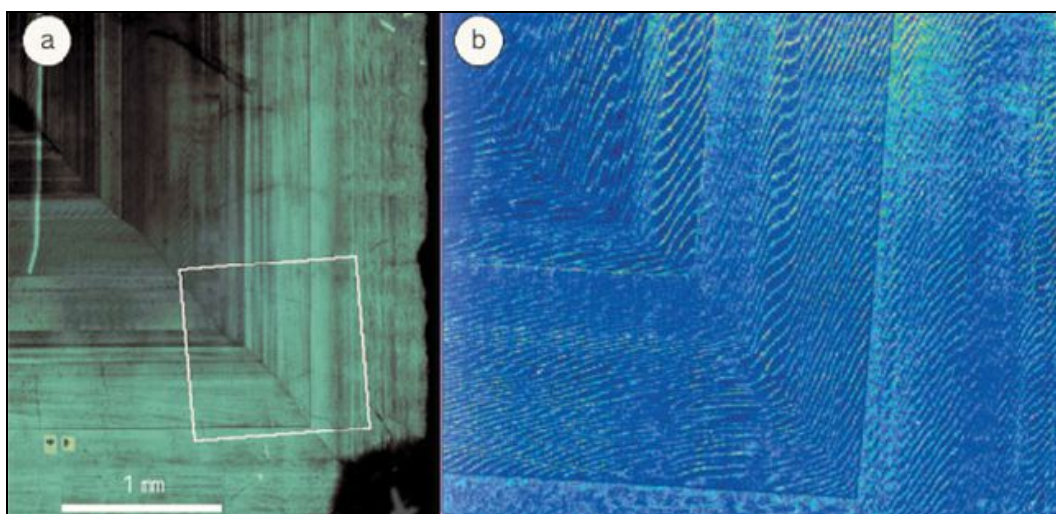


Figure 61 : Iridescence : Interférences dans une andradite de Tenkawa

a) Image du grenat arc-en-ciel au microscope polarisé

b) Image de distribution de la concentration en Al à l'intérieur du cadre blanc

Ces lamelles ondulées ont également été observées dans d'autres grenats grenat arc-en-ciel, comme dans ceux d'Adélaïde, et également dans ceux de Sonora bien que moins importantes. Elles peuvent donc être considérées comme une structure typique des grenats arc en ciel.

Dans le secteur de croissance de $\{110\}$ observé dans une lame mince, perpendiculaire à l'axe c , un secteur dans lequel la face $\{110\}$ croise à 45 degré le plan de la coupe (chacun des secteurs (101) , (011) , (01) et (01)) sur la photo inférieure dans la Fig 64) montre une très forte iridescence.

Contrairement à cela, un secteur dans lequel la face $\{110\}$ croise perpendiculairement le plan de la lame mince (chacun des (110) , (10) , (10) et (0) dans la figure 64) ; ce qui signifierait que la lumière incidente deviendrait parallèle avec la face $\{110\}$ dans le secteur et ne montrerait pas d'iridescence. À partir de cette observation, on peut supposer que l'iridescence est une couleur structurelle causée par l'interférence multicouche qui est produite lorsqu'une lumière (onde à longueur d'onde donnée) traverse des couches minces parallèles à la face $\{110\}$.

Cela démontre l'existence d'une structure stratifiée dont les épaisseurs de couches sont de quelques centaines de nm, équivalent à l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, et qui est parallèle à la face $\{110\}$.

Ce résultat a été confirmé par analyse au microscope électronique à transmission de haute résolution. Ces observations ont permis d'identifier l'existence de lamelles fines entre lamelles ondulées avec un intervalle assez régulier et parallèle à $\{110\}$ [Fig 65]. Une représentation de la distribution en Al et Fe [fig 65b et c] a également confirmé la différence dans le taux Al/Fe entre les deux couches, origine des différences d'indices de réfraction entre les couches.

De ces résultats, on peut affirmer comme conclusion, que la cause de l'iridescence est une interférence multicouche de la lumière produite par ces fines lamelles.

En outre, les lamelles fines étant continues, au travers des lamelles ondulées qui se sont formées au cours de la croissance, il est probable que cette structure se soit développée après la croissance. Comme la différence de composition entre les couches est distincte et leurs interfaces sont nettes, les lamelles fines se sont très probablement développées par exsolution après la croissance du grenat.

Enfin, la plupart des faces ne présentent pas d'iridescence malgré leur structure ondulée, car pour qu'il y ait iridescence les épaisseurs des couches doit être compris en 300 et 800 nm (longueur d'onde du visible). Si les intervalles entre les couches est trop grand, le phénomène d'interférence existe néanmoins, seulement il n'est pas visible pour l'œil humain.

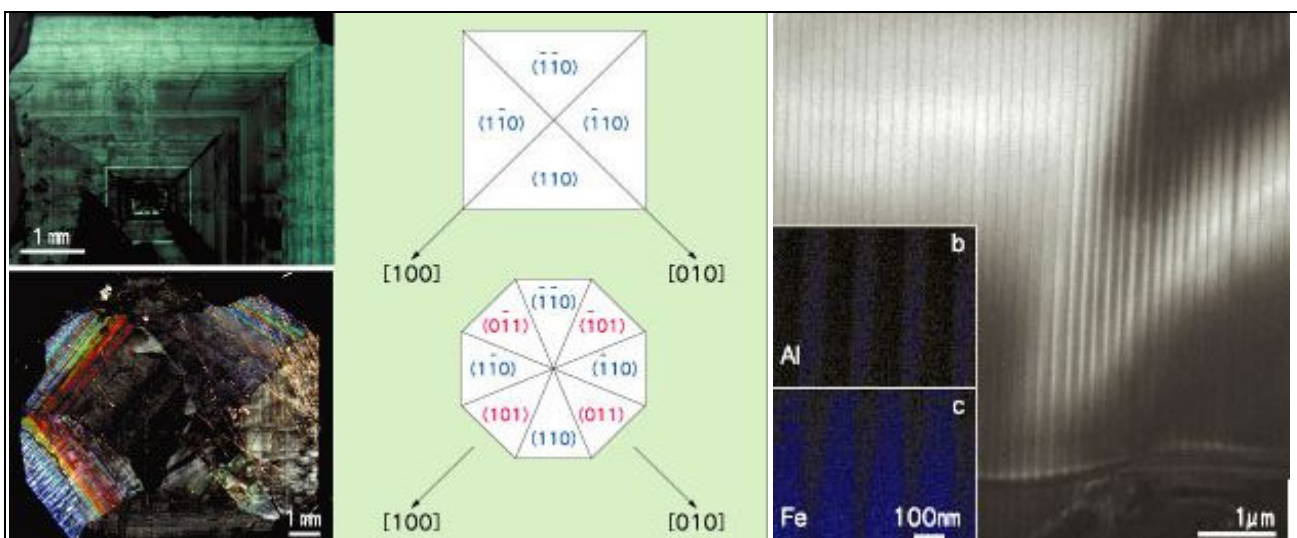


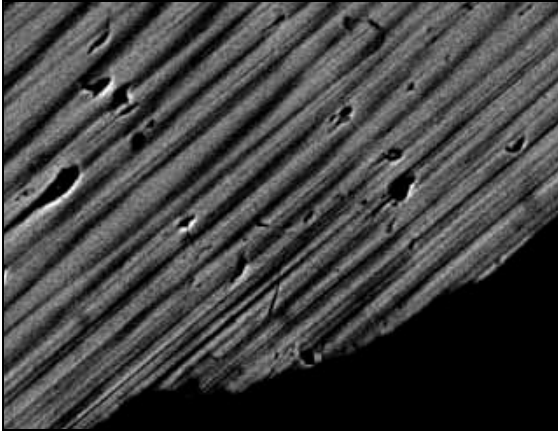
Figure 62 : Iridescence : Lame mince d'un grenat arc-en-ciel
(\perp à l'axe c)

c) coupe au cœur du cristal
d) une plaque fine coupée au centre.

Figure 63 : Iridescence : lamelles fines a)
b) et (c) sont des images de distribution
des éléments Al et Fe dans la zone
agrandie des lamelles.

8.3.9. Phénomène de diffraction

Les zones proches de la surface des cristaux appelées zones oscillatoires correspondent à une fréquence élevée de cristallisation selon les plans $\{110\}$ et $\{211\}$. Le matériau se comporte alors tel un réseau avec une succession de plans très rapprochés. Aux phénomènes d'interférence par transmission, s'ajoute alors, un phénomène de diffraction. Si l'on regarde les grenats avec un angle oblique par rapport aux faces des rhombododécaèdres. Ce qui explique que l'iridescence soit plus marquée quand on observe ces grenats en oblique par rapport aux faces $\{110\}$.



**Figure 64 : Iridescence : Image en électrons rétrodiffusés de fine lamelles parallèles au plan $\{110\}$
– Formation d'un réseau (optique)
Les zones brillantes, qui ont un nombre atomique moyen plus élevé, correspondent à l'andradite pure, tandis que les zones plus sombres, dont le nombre atomique moyen est plus faible) sont de l'andradite avec du grossulaire en solution. Largeur de l'image : environ 80 μm**

Rappels d'optique

- Interférence de matériaux multicouches

Si ces deux ondes ont suivi un parcours différent, cette différence de parcours provoque un certain déphasage entre les ondes. La plupart du temps ce déphasage est infime et n'est pas perçu par l'œil humain. Toutefois, si ce déphasage correspond à $k \lambda$, $k=1,2,3$, ou à $(k+1/2) \lambda$, k restant de l'ordre de quelques unités. Ce déphasage a pour effet dans le premier cas l'addition des intensités de l'onde incidente $I_{\text{interf}} = I_{\text{incid}} + I_{\text{incid}} = 2 I_{\text{incid}}$ (cas d'interférence constructive) accroissant ainsi l'aspect visuel de la lumière, et $I_{\text{interf}} = I_{\text{incid}} - I_{\text{incid}} = 0$ dans le second (cas d'interférence destructive), conduisant à l'extinction totale de l'onde. Tous les cas intermédiaires étant représentés avec des évolutions sinusoïdales.

Dans le cas d'une couche mince, il y a interférence entre le faisceau incident réfléchi par la surface du matériau et par le faisceau réfléchi par la frontière interne de cette couche fine et la couche suivante.

L'onde incidente atteint la surface du matériau avec un angle incident θ_i , une partie de cette onde est réfléchi avec le même angle θ_i . Le complémentaire de cette onde réfléchi va alors traverser la couche mince avec un angle θ_{it} , l'angle de l'onde transmise, déduit de l'angle incident par les lois de Snell-Descartes, en fonction de l'indice de réfraction du matériau.

Cette onde transmise se comporte alors comme une onde incidente sur l'interface suivante. Cette interface pouvant être soit la fin du matériau soit la limite entre deux couches successives dans le cas d'un matériau multicouche.

L'onde transmise se reflète donc sur cette interface, retransverse la couche du matériau une nouvelle fois et ressort du matériau. Compte tenu des indices de réfraction du matériau et de l'air, le faisceau ressort du matériau avec le même angle que l'onde réfléchi par la surface du matériau.

Il s'en déduit donc deux faisceaux, parallèles, de même longueur d'onde, entre lesquelles existe néanmoins un décalage de phase dû à la double traversée MLN de la couche fine du matériau.

Si cette longueur MLN est proche de la longueur d'onde, il y a phénomène d'interférence.

Ainsi, certaines longueurs d'onde, ou couleur peuvent voir les intensités accrue ou au contraire éteinte.

Dans le cas d'un matériau multicouches, ce phénomène se reproduit à chaque pour chaque nouvelle couche. Toutefois, en pratique, la grande majorité de la lumière est absorbée ou réfléchi après quelques réflexions, et l'on peut ne considérer que les deux premiers faisceaux incidents.

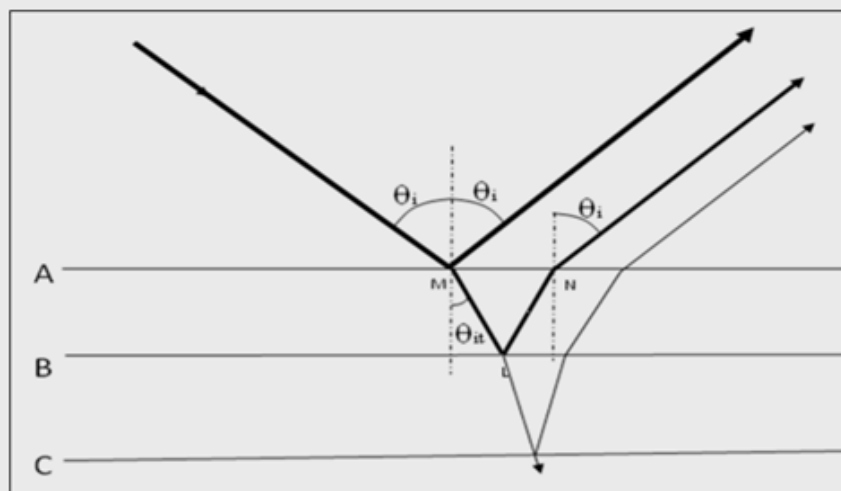


Figure 65 : Iridescence : Interférence dues aux couches fines

Le faisceau incident est fragmenté en deux complémentaires à la surface A du matériau, le faisceau réfléchi et le faisceau transmis. Ce dernier est à son tour fragmenté sur l'interface B. L'onde transmise à travers AB et réfléchi sur B ressort du matériau après avoir parcouru la distance MLN-MO de plus que l'onde réfléchi sur la surface A

Comme ces deux ondes réfléchies proviennent de la même source lumineuse, elles sont dites cohérentes et vont donner un phénomène d'interférences

Ce phénomène intervient principalement sur la où les premières couches du matériau. Il y a rapidement atténuation des ondes transmises, ce qui limite ensuite leur effet sur les interférences lumineuses.

Pour illustrer ce phénomène, prenons un exemple :

Soit une couche AB de 290 nm, avec un indice de réfraction de 1,7, l'indice de réfraction des grenats est compris entre 1,7 et 1,8 (cf. paragraphe indices de réfraction)

Pour un angle incident θ_i de 39°.

$$MO = MN \sin \theta_i$$

$$= 2 AB \tan \theta_{it} \sin \theta_i$$

En outre, $n_{air} \sin \theta_i = n_{grenat} \sin \theta$

où n est l'indice de réfraction du milieu, $n_{air} \sin \theta = 1$

Dans ce cas, θ_{it} mesure 21,7°, et la distance MLN-MO vaut $MLN - MO = 600 \text{ nm}$

On obtient donc que si l'on regarde le grenat avec un angle incident de 39°, le déphasage entre les deux faisceaux réfléchis par la surface A et la première interface B vaut 600 nm.

Or, pour l'onde incidente de 400 nm (couleur bleu), le déphasage vaut $600 \text{ nm} = (k+1/2) \lambda$, avec $k=1$, il y a donc extinction de la couleur bleu.

Inversement, pour l'onde incidente de 600 nm (couleur jaune - orange), le déphasage vaut $600 \text{ nm} = k \lambda$, avec $k=1$, il y a donc doublement de l'intensité lumineuse de ces couleurs chaudes.

On est dans le cas a) de la figure ci-après.

Pour un angle incident θ_i différent, 61,3° dans notre exemple, c'est le phénomène inverse qui a lieu, à savoir que la couleur bleu est amplifiée et la couleur jaune orangé éteinte (cas b).

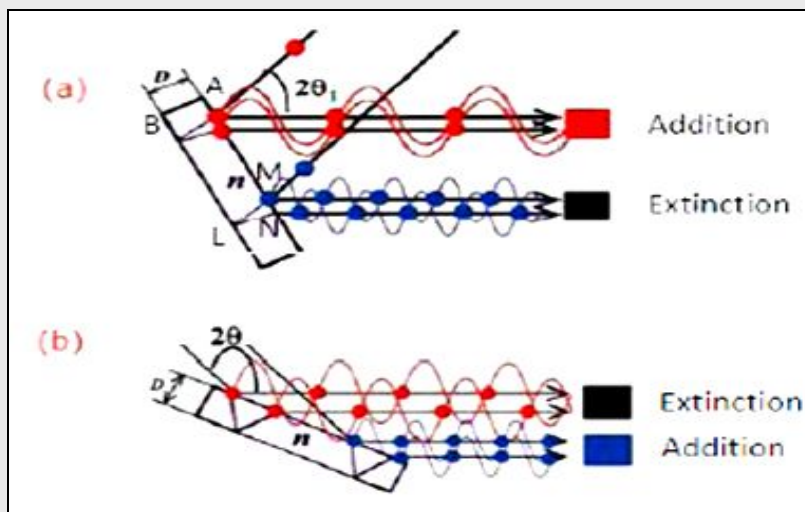


Figure 66 : Iridescence : Interférence dues aux couches fines

En fonction de l'incidence du faisceau lumineux, il peut y avoir amplification ou extinction des intensités lumineuses selon la longueur d'onde (ie de la couleur) cas a=> couleur orangée , cas b=> couleur bleue

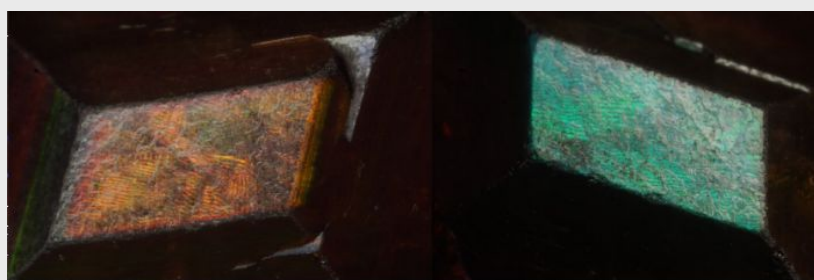


Figure 67 : Iridescence : Reflets sous deux angles différents (ph. D. Stepanenko modifiée) illustrant l'exemple ci-avant

- Diffraction du matériau sillonné

Un réseau optique plan est un système constitué d'un grand nombre d'objets diffractant appelés traits, régulièrement espacés. Les traits peuvent être des fentes séparées par des zones opaques dans les réseaux par transmission, ou des miroirs dans les réseaux par réflexion. Lorsqu'une onde électromagnétique tombe sur de tels réseaux, elle est diffractée, c'est-à-dire renvoyée dans toutes les directions par chaque trait agissant comme des sources secondaires, de sorte que les ondes renvoyées – transmises ou réfléchies – vont pouvoir interférer. Pour une longueur d'onde donnée, ces ondes seront en phase dans certaines directions et y produiront des interférences constructives ; elles seront en opposition de phase dans d'autres directions et y produiront des interférences destructives. Ces directions ne dépendent alors que du pas du réseau (la distance entre les traits) et de l'angle d'incidence. Si le réseau est éclairé en lumière blanche, chaque longueur d'onde interférera de manière constructive dans une direction différente : on retrouve bien là les deux caractéristiques de l'iridescence.

Comme précédemment dans les couches minces, l'interférence entre les deux ondes est constructive lorsqu'elles sont en phase, c'est-à-dire chaque fois que la différence de marche d est un multiple entier de la longueur d'onde ($d=k\lambda$). L'existence de ces valeurs multiples k conduit à observer des ordres de diffraction, associés à des directions multiples dans lesquelles on peut observer des spectres analogues au spectre de dispersion du prisme.

Si le réseau est éclairé en lumière blanche, on constate que pour $k=0$, toutes les longueurs d'onde interfèrent de manière constructive dans la même direction (la direction de la réflexion spéculaire $i=i'$) et donnent donc une lumière blanche, mais qu'elles sont séparées, et forment donc des spectres, pour tous les autres ordres ($k=\pm 1, \pm 2\dots$)

Pour un réseau de 1000 traits par mm et une longueur d'onde bleue $\lambda=400$ nm en incidence normale ($i=0$), k ne peut prendre que les valeurs 0, ± 1 et ± 2 correspondant à des angles de déviation de 0, $23^\circ 30'$ et $53^\circ 6'$. Dans le rouge à l'autre extrémité du spectre ($\lambda=700$ nm), k ne peut plus prendre que les valeurs 0 et ± 1 et l'angle de déviation est de $44^\circ 30'$ environ.

La dispersion est d'autant plus grande que k est élevé et que la longueur d'onde est grande : à l'inverse du prismsisme, et dans chaque ordre, le rouge est plus dévié que le bleu.

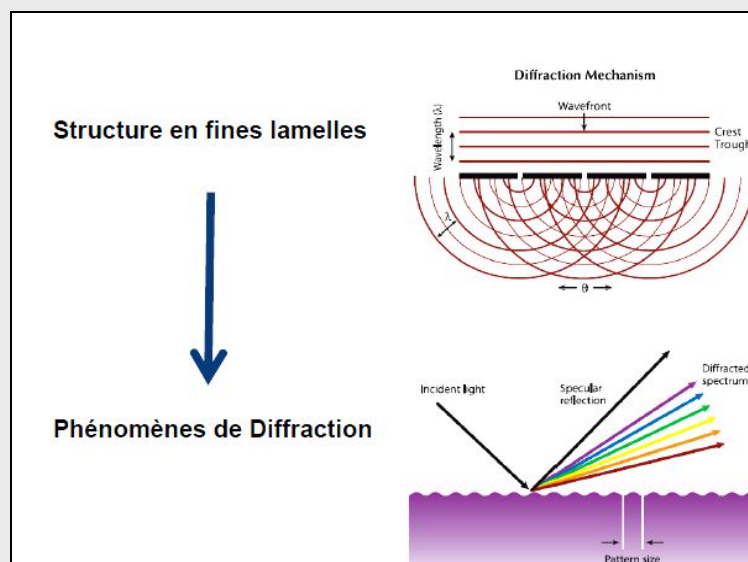


Figure 68 : Iridescence : Diffraction des ondes par deux sillons séparés de la distance d
Ici, l'onde est transmise, il en est de même pour une onde réfléchie. Il est à noter que pour les grenats andradites iridescents, la présence d'interférence montre qu'une partie de l'onde incidente est transmise dans la matériau. Pour cette dernière la figure 15 est représentative des phénomènes optiques dans la couche AB avant réflexion par l'interface B.