

Cristallisation des grenats Influence du manganèse

Dr. Alain ABREAL

Sujet :

Les grenats cristallisent tous selon la forme du rhombododécaèdre avec des faces {110}. Toutefois, les spessartines, pôle limite manganésien des grenats pyralspites, peuvent former des icositétraèdres aux faces {112}. Également, les grenats zonés sont riches en spessartine au cœur, avant que la concentration en manganèse chute au cours de la cristallisation. Le manganèse a donc un rôle privilégié dans la cristallisation des grenats. Cette étude a pour but de montrer que le manganèse est le précurseur de la cristallisation des grenats sous la forme d'icositétraèdre lors de la nucléation. Et que selon l'environnement, pegmatite, granite ou métamorphisme, la cinétique de croissance est très différente, et si dans le premier cas, l'habitus des spessartines est l'icositétraèdre trapézoïdal, les cinétiques plus lentes conduisent à des grenats rhombododécaédriques.

Abstract :

All the garnets crystallize in the shape of the rhombic dodecahedra with {110} faces. However, spessartines, the manganese end-member of pyralspite garnets, can form icositetrahedra with faces {112}. Also, zoned garnets are rich in spessartine in the core, before manganese concentration falls during crystallization. Manganese therefore has a privileged role in the crystallization of garnets. This study aims to show that manganese is the precursor to the crystallization of garnets in the form of icositetrahedron during nucleation. And that depending on the environment, pegmatite, granite or metamorphism, the growth kinetics are very different, and if in the first case, the habit of the spessartines is trapezoidal icositetrahedron, the slower kinetics lead to rhombic dodecahedron garnets.

1 Habitus général

Les cristaux de grenats présentent généralement des faces F {110} lisses et S {112} en escalier (cf. rappel ci-après), formées par l'assemblage de rhomboèdres microscopiques.

2 Paramètres influençant la morphologie

Comme présenté ci-avant, les différentes morphologies des grenats sont composées de :

- Rhombododécaèdre ou dodécaèdre rhombique {110} dit « grenatoèdre »
- Icositétraèdre trapézoïdal ou Tétraonotrioctaèdre {211}
- Combinaisons de {110} et {211}

Les paramètres habituellement étudiés sur la genèse d'un minéral sont la pression P, la température T ainsi que les différentes fugacités des fluides, en particulier celles de l'oxygène, et bien sûr la nature chimique de la roche mère.

2.1 Nature des éléments chimiques constitutifs

Dans ce cadre, les éléments chimiques constitutifs des grenats semblent fournir des informations importantes. Ainsi, Ivan Kostov en 1968, a présenté sous la forme d'un graphique une relation entre rayons des ions structuraux, paramètres de maille des grenats, et leur morphologie.

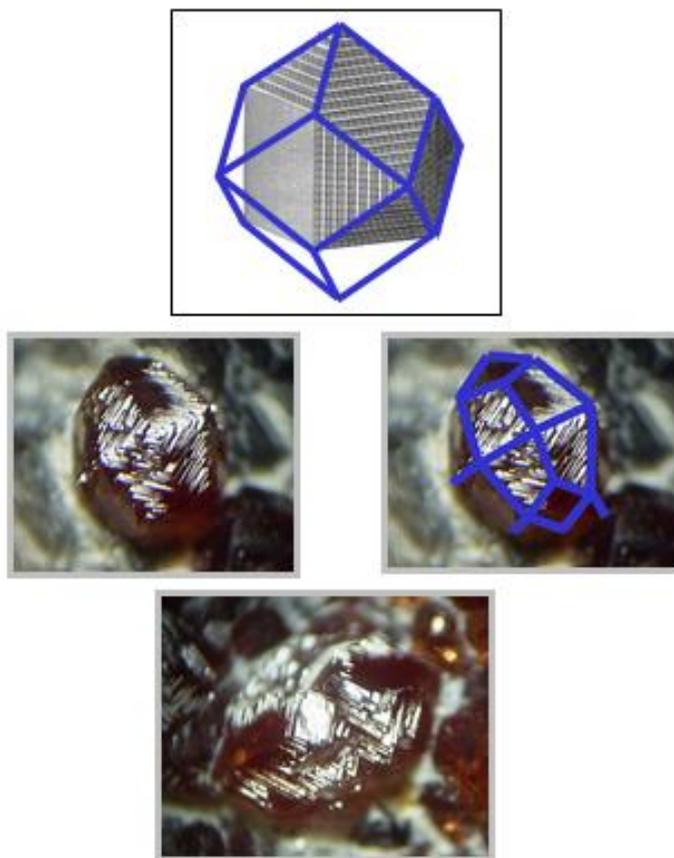


Figure 1 : Propriétés : Grenatoèdre : briques élémentaires
 La cristallisation des grenats est due à l'assemblage de micro rhomboèdres.
 Tétraonotrioctaèdre composé de micro rhomboèdres - Hessonite du Pakistan (1,5 mm), n°1115

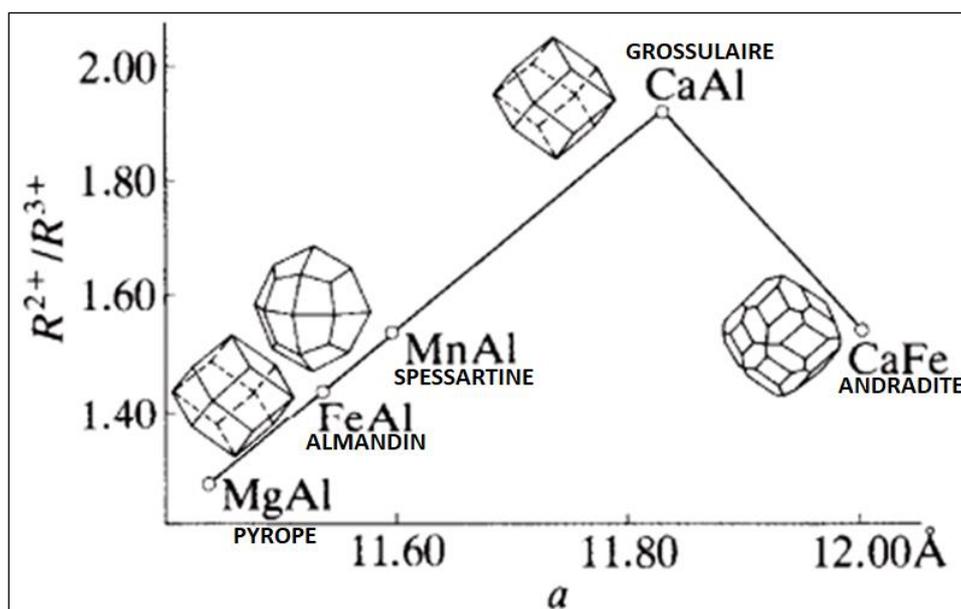


Figure 2 : Morphologie des grenats selon leur composition, d'après Kostov I., 1968, Mineralogy, Oliver & Boyd

Ivan Kostov n'avait pas intégré le rhombododécaèdre des almandins et pyropes que j'ai rajouté
 Rayons ioniques des cations :
 Ca²⁺ : 0,99 Å Mg²⁺ : 0,67 Å Fe²⁺ : 0,74 Å Mn²⁺ : 0,80 Å Al³⁺ : 0,51 Å Fe³⁺ : 0,64 Å

Ce graphique montre la complexité qui peut exister dans la relation entre la morphologie d'un grenat et sa composition. A priori, le seul paramètre qui différencie les différents pôles grenat est le rayon ionique de ces constituants puisque les charges sont respectées sous la forme $A_3^{2+}B_2^{3+}$. Pourtant, il n'apparaît aucune corrélation entre les rayons ioniques et les habitus des grenats.

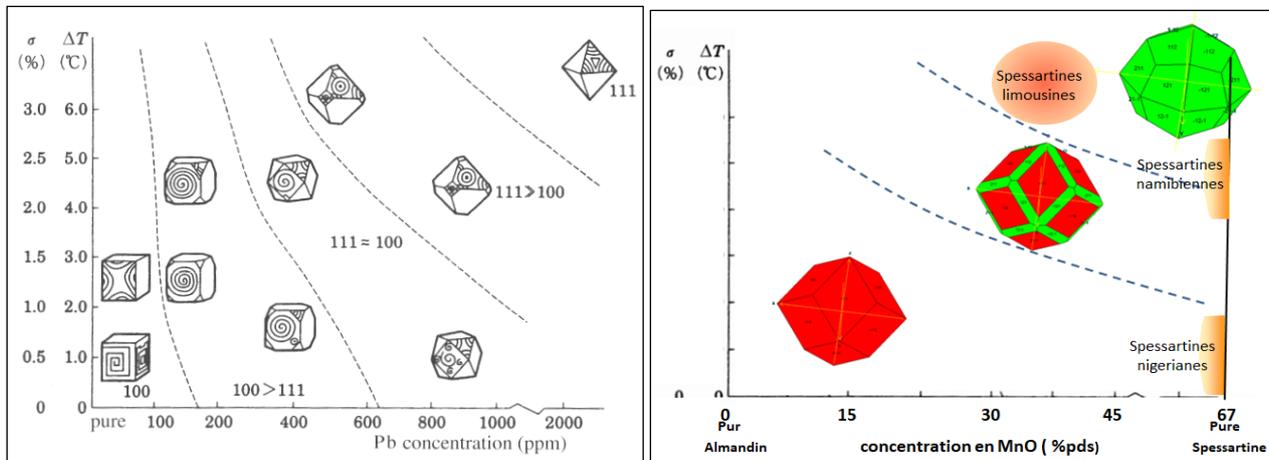


Figure 3 : Morphologie des grenats en fonction de la teneur en Mn^{2+} et de la sursaturation σ (valeurs à confirmer)

Graphé déduit des données morphologiques de la sylvite (KCl) en fonction de la sursaturation en ions Pb^{2+}
 Les spessartines du Nigeria et de Namibie contiennent plus de 85% de manganèse

2.2 Spessartines – influence du manganèse

Il est reconnu empiriquement que l'habitus le plus répandu est le rhombododécaèdre {110} d'où son surnom de « grenatoèdre ».

Cependant, dans certaines pegmatites, l'icositétraèdre trapézoïdal ou tétragonotrioctaèdre {211} peut être l'habitus le plus fréquent ou du moins être rencontré fréquemment, avec comme pôle grenat principal, la spessartine, le grenat le plus riche en manganèse Mn^{2+} .

Plusieurs paramètres peuvent en être la cause :

2.2.1 La concentration en manganèse

Les spessartines sont riches en Mn^{2+} avec des concentrations en pôle limite spessartine supérieures à 85%. Et quel que soit le gisement, il y a principalement des grenats aux habitus rhombododécaédriques avec une minorité aux faciès de l'icositétraèdre.

Il semblerait qu'il n'y ait que dans les pegmatites chinoises et himalayennes sur les quartz que les grenats ne forment que des icositétraèdres.

2.2.2 la sursaturation

D'autres paramètres viennent compliquer la compréhension morphologique des cristaux de grenats.

Ainsi, le diagramme des habitus de la sylvite (KCl) en fonction de la concentration en ions Pb^{2+} et de la différence de température lors de leur formation montrent combien ses paramètres peuvent avoir une forte incidence.

Dans le cas des spessartines des pegmatites, la cristallisation des grenats n'intervient que lorsque le ratio $Mn/(Fe+Mg)$ atteint une certaine valeur, on parle de sursaturation. Lorsque cette valeur est atteinte, il y a une nucléation très rapide de multitudes de germes de spessartine.

Origine	Ramona, Californie			Minas Gerais, Brésil	Rio Grande do Norte, Brésil	Sahatany Madagascar	Maevatanana Madagascar	Nigeria	Namibie	Tanzanie
Reference Description	Jaune orangé clair	Orange jaune moyen	Jaune orange moyen	Orange jaune	Orange jaune à jaunâtre	Orange jaune	Orange jaune	Orange jaune	Orange brun	Orange jaune
Indice de réfraction	1,799	1,801	1,802							1,800
Oxydes (%pds)										
SiO ₂	36,30	36,71	36,32	36,36	36,57-36,72	36,52	36,35	36,1	33,93-36,70	36,1
Al ₂ O ₃	20,56	20,28	20,49	20,78	20,15-20,85	20,78	20,86	21,4	18,87-20,35	
TiO ₂	0,07	0,07	0,04	na	0-0,16	na	na	na	0-0,11	
MnO	40,67	38,33,	37,16	39,09	34,97-41,25	35,81	35,89	40,6	37,63-42,60	
MgO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,44-1,48	<0,01	<0,01	0,94	2,71-3,20	
FeO tot	2,06	3,62	4,64	3,04	1,03-4,83	4,23	3,39	0,64	0,89-1,08	
CaO	0,18	0,06	0,06	0,57	0,39-0,40	1,81	2,85	0,27	0,41-0,58	
TOTAL	100,01	99,07	98,71	99,84	99,70	99,15	99,34	99,95	99,18-100,47	
Pôle limite (%mol)										
Spess.	94,8	91,3	88,88	91,3	82,0-94,6	84,7	83,8	94,0	84,0-87,0	77,5
Almandin	4,7	8,5	11,00	7,0	2,4-10,9	9,9	7,8	1,5-11,0	1,9-2,0	-
Grossul.	0,5	0,2	0,2	1,7	1,2	5,4	8,4	-	1,1-1,4	4,6
Pyrope	-	-	-	-	1,8-6,0	-	-	3,5	9,8-12,6	17,9
Habitus	Rhomb		icositetr	rhomb	icositetr			Rhomb. icositetr	Rhomb. icositetr	Icositetr
exemple										

Table 1 : Compositions chimiques de spessartines gemmes pour différents gisements (d'après Calvin F. Miller)

RAPPEL : Théorie du superéchange (Wikipédia)

Le superéchange (ou le superéchange de Kramers et Anderson) est le couplage antiferromagnétique fort (normalement) entre deux cations qui sont deuxièmes voisins à travers un anion non-magnétique. Il diffère ainsi de l'échange direct pour lequel il y a couplage entre des cations qui sont voisins immédiats sans impliquer un anion intermédiaire. Le superéchange est la conséquence du fait que les électrons proviennent du même atome donneur et sont couplés avec les spins des ions accepteurs. Si les deux cations qui sont deuxièmes voisins sont liés à 90 degrés à l'anion pont non-magnétique, alors l'interaction peut être une interaction ferromagnétique.

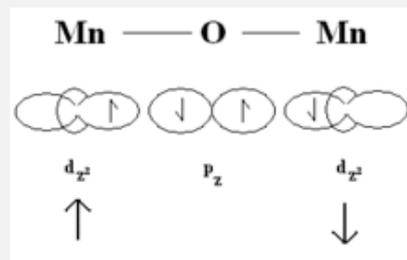


Fig. : superéchange pour le MnO

Le superéchange est proposé par Hendrik Kramers en 1934 lorsqu'il remarque que dans des cristaux tels que ceux d'oxyde de manganèse(II) (MnO), il y a une interaction entre des atomes de Mn malgré la présence des atomes non-magnétiques d'oxygène entre eux¹. Puis Philip Anderson améliore le modèle de Kramers en 1952.

Les propriétés magnétiques d'une gamme large de matériaux sont interprétées de façon qualitative avec grand succès à l'aide d'un ensemble de règles semi-empiriques développées par John B. Goodenough et Junjiro Kanamori dans les années 1953,4,5. Ces règles de Goodenough-Kanamori sont basées sur les relations de symétrie et les nombres d'électrons qui occupent les orbitales atomiques en recouvrement, en supposant que les liaisons chimiques sont mieux décrites par le modèle localisé de la théorie de la liaison de valence que par le modèle délocalisé de la théorie des bandes. En conséquence du principe d'exclusion de Pauli, le superéchange entre deux ions magnétiques avec orbitales demi-occupées qui sont couplés à travers un ion non-magnétique intermédiaire (par exemple O²⁻) sera fortement antiferromagnétique, tandis que le couplage entre un ion avec une orbitale remplie et un ion avec une orbitale demi-remplie sera ferromagnétique. Quant au couplage entre un ion avec une orbitale vide et une orbitale demi-remplie ou bien remplie, il peut être soit antiferromagnétique soit ferromagnétique, mais le cas ferromagnétique est généralement favorisé⁶. Lorsque plusieurs types d'interaction sont en présence, c'est normalement l'interaction antiferromagnétique qui domine parce qu'elle est indépendante du terme d'échange intra-atomique. Aux cas simples, les règles de Goodenough-Kanamori permettent de prévoir l'échange magnétique net du couplage entre ions. Les complications arrivent en diverses situations :

1. lorsque les mécanismes d'échange direct et superéchange sont en concurrence ;
2. lorsque l'angle de liaison cation-anion-cation dévie de 180° ;
3. lorsque l'occupation des orbitales par les électrons est non-statique ou dynamique ;
4. lorsque le couplage spin-orbite devient important.

L'échange double est une interaction de couplage magnétique semblable qui a été proposée par Clarence Zener pour expliquer les propriétés de transport électrique. En superéchange cependant, les électrons ne se déplacent pas entre les deux cations métalliques et les nombres d'électrons des deux ions sont égaux ou bien différent par deux. En échange direct par contre, les électrons sont itinérants et se déplacent entre les cations via le ligand intermédiaire (par exemple l'oxygène). Le matériau démontre alors le couplage d'échange magnétique ainsi que la conductivité métallique.

L'oxyde de manganèse (MnO)

Les orbitales p de l'oxygène et les orbitales d du manganèse peuvent faire un échange direct. Il y a de l'ordre antiferromagnétique parce que l'état singulet est favorisé du point de vue de l'énergie. Cette configuration permet la délocalisation des électrons impliqués qui diminue leur énergie cinétique.

La théorie des perturbations de la mécanique quantique prévoit une interaction antiferromagnétique des spins des atomes de Mn avoisinants, avec l'opérateur d'énergie (hamiltonien).

2.2.3 La cinétique de la cristallisation

Un autre paramètre pouvant influencer la forme de cristallisation des spessartines est encore plus difficile à évaluer : la cinétique. En effet, les spessartines en icosaédre trapézoïdal cristallisent dans des pegmatites. Or, ces cristallisations sont extrêmement rapides dès lors que la sursaturation est atteinte (cf. livre sur les grenats des pegmatites). Cependant, ces cristaux de spessartine atteignent le centimètre, la cinétique n'interviendrait donc que sur la nucléation, mais pas sur la croissance.

2.2.4 Le magnétisme

Rappelons que la spessartine est le grenat le plus magnétique, le manganèse étant très ferromagnétique, puisque la totalité des spins ont la même orientation.

Les ions paramagnétiques les plus magnétogènes sont, dans l'ordre (Hoover *et al.*, 2007 & 2008) Fe^{3+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} .

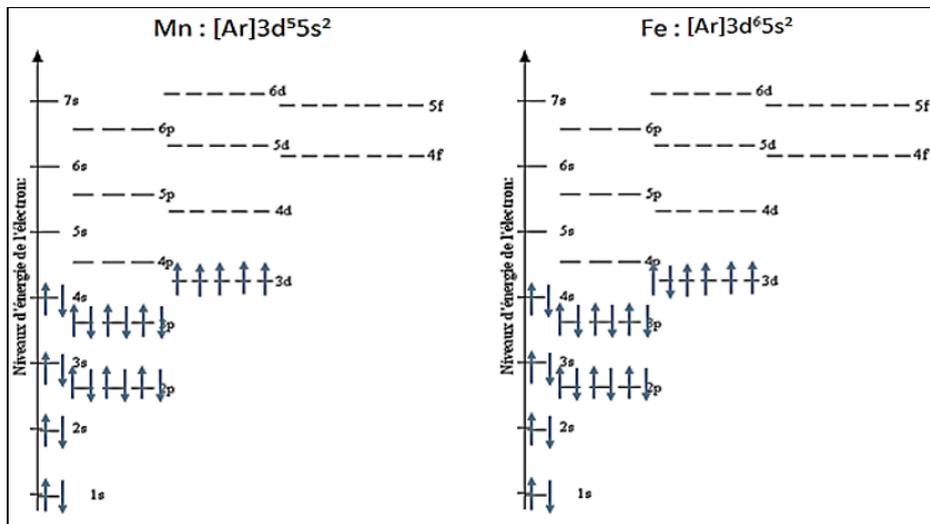


Figure 4 : Structure atomique du manganèse et du fer
Voir magnétisme des grenats (A ABREAL)

3 Principes de la cristallisation

La cristallisation se décompose en plusieurs étapes successives dont les deux premières sont la nucléation ou germination et la croissance cristalline.

Dans le cas des grenats spessartine, la nucléation est dite hétérogène car la naissance des cristaux se produit sur un substrat différent des grenats, comme par exemple sur des cristaux de quartz ou de tourmaline comme dans les pegmatites.

Après l'apparition des nucléi ou germes, ceux-ci viennent à croître par l'apport des ions constitutifs des grenats, c'est la phase de croissance cristalline.

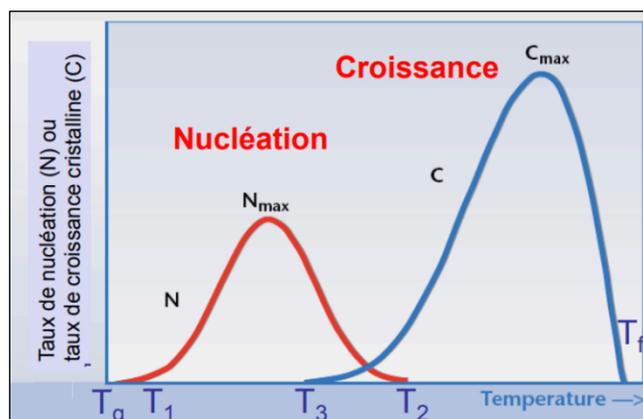


Figure 5 : Nucléation et croissance en fonction de la température

RAPPEL : Théorie des cinétiques de cristallisation (DEA Alain ABREAL 1990)

Lorsque la solution est sursaturée ($S > 0$), elle est instable (cf. livre sur les grenats des pegmatites). Les premiers germes solides de grenats apparaissent alors et quatre phénomènes entrent en compétition:

- La germination
- La croissance cristalline
- Le mûrissement d'Ostwald
- La coalescence interparticulaire

Germination ou nucléation : Germination primaire

Dans la solution sursaturée, il existe de petits groupements de molécules accolées sur lesquelles d'autres molécules peuvent venir se fixer, on les appelle des germes ou des nucléi.

Ce processus met en jeu une certaine enthalpie libre dite d'activation de germination

$$\Delta G = -n(\mu - \mu_s) + S\gamma$$

Où μ et μ_s : les enthalpies libres molaires des 2 phases
 S : surface du germe (cm^2)
 γ : énergie interfaciale cristal-solution (erg/cm^2)

En explicitant les enthalpies libres molaires, cette expression devient pour une sphère (il est hélas très compliqué de considérer les formes réelles des grenats :

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega} kT \ln\beta + 4\pi r^2 \gamma$$

Où r : rayon de la sphère
 Ω : volume d'une des molécules
 $\beta = C/C_s = \text{Concentration}/\text{concentration à saturation}$

ΔG est donc formée de deux termes:

- le premier d'origine volumique est négatif. Il traduit la volonté qu'ont les particules de croître pour diminuer leur énergie globale.
- le second d'origine surfacique est positif. Il traduit l'augmentation d'énergie interfaciale des particules croissantes, puisqu'il est proportionnel à leur surface.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Omega^2\gamma^3}{3(kT \ln\beta)^2}$$

$$r^* = \frac{2\Omega\gamma}{kT \ln\beta}$$

- si $r=r^*$, le germe est en équilibre
- si $r>r^*$, le germe croît
- si $r<r^*$, le germe se dissout

Pour avoir germination spontanée, l'enthalpie libre ΔG doit demeurer inférieure à l'enthalpie libre critique ΔG^* ; il faut donc jouer sur la sursaturation, la température ainsi que sur le solvant pour obtenir l'énergie interfaciale γ qui fournit le meilleur rendement.

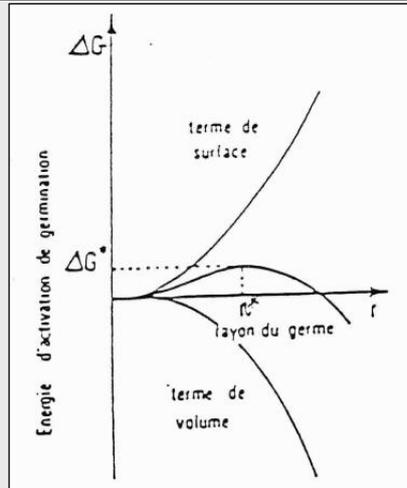


Figure : Enthalpie libre d'activation de germination
Compétition entre termes de volume et de surface

Germination secondaire ou hétérogène

Dans le processus de nucléation primaire, les germes apparaissent d'eux-mêmes. En revanche, la germination secondaire se produit sur des sites privilégiés, parois, germes étrangers en suspension... L'équation représentative de la germination secondaire est :

$$J_s = K_1(\theta) \varepsilon M_c^m S^l$$

Où J_s : fréquence de nucléation secondaire (nombre de cristaux qui se forment dans la solution par unité de volume et par unité de temps).
 $K_1(\theta)$: constante dépendant de la température
 ε : degré d'agitation
 M_c : masse de cristaux en suspension
 S : sursaturation

Croissance cristalline

Les nucléi croissent après leur formation selon la loi cinétique :

$$G = K_2(\theta) S^j$$

Où G : vitesse de croissance
 $K_2(\theta)$: autre constante fonction de la température

Mûrissement d'Oswald

Ce phénomène se traduit par une disparition des petits grains au profit des grains plus gros qui semblent les digérer. Ce phénomène est dû à la phase cristalline qui cherche à minimiser son énergie de surface. L'équation de l'enthalpie libre de germination secondaire fournit l'explication de ce processus lorsqu'on la représente sous la forme suivante:

$$\ln \frac{C}{C_s} = \frac{2 \Omega \gamma}{kT r}$$

A la concentration C donnée, correspond un rayon critique r^* .

- Si $r > r^*$, le rapport C/C_s est supérieur à celui pour lequel le grain serait en équilibre, la sursaturation est donc plus importante et le grain va croître.
- Si $r < r^*$, au contraire, le rapport C/C_s est insuffisant pour fournir l'équilibre. Le grain perçoit la solution comme sous-saturée et pour palier à cette insuffisance de concentration, va se décomposer.

RAPPEL : Théorie de la diffusion

Le moteur de la diffusion est le gradient de concentration en ions dans le milieu. On peut donc décrire le flux de matière à partir de la loi de Fick :

$$\mathbf{J}_i = -\rho \mathcal{D}_{ij} \nabla c_i$$

Où ρ : densité
 \mathcal{D}_{ij} : coefficient de diffusion binaire de i dans j (ou de j dans i) (unité $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 ∇c_i : gradient de concentration du soluté i dans lequel c_i est la concentration massique (unité $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

En milieu liquide, on applique en première approximation la loi de Stokes-Einstein :

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{kT}{6\pi r_i \mu_j}$$

Où μ : viscosité dynamique
 r_i : rayon de la sphère, il est choisi de telle façon que son volume soit égal au volume molaire :

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

En milieu solide, le saut d'un site du réseau cristallin à un autre se fait par franchissement d'une barrière de potentiel grâce à l'agitation thermique. Les coefficients de diffusion correspondants sont donc "activés", c'est-à-dire décrits par une loi d'Arrhenius :

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

Où E : est la barrière énergétique.

4 Différents processus de cristallisation

Les minéraux peuvent cristalliser dans différents contextes : à partir de liquides magmatiques, de solutions aqueuses, d'un fluide ou de gaz, mais aussi au sein même d'une roche à l'état solide.

Toutefois, Jean Chalier, qui fut longtemps le président du CMS Club Minéralogique Stéphanois où je fus initié et André Giret, dans leur livre « **Minéraux du pays stéphanois** » précisent que la qualité morphologique des cristaux ne semble pas déterminée par l'état du milieu dans lequel ils cristallisent, comme en témoignent les minéraux du métamorphisme qui, bien qu'ils croissent dans un milieu solide, présentent d'aussi belles formes que les minéraux qui cristallisent en milieu liquide ou gazeux.

Je pense exactement le contraire. La roche mère ainsi que les conditions de cristallisation sont l'essence même des formes et dimensions des cristaux.

Il existe plusieurs types de cristallisation en fonction des évolutions d'un état de la matière en un autre :

4.1 Cristallisation à partir d'une solution aqueuse

Une solution aqueuse est le mélange d'un solvant, généralement une eau plus ou moins acide ou alcaline, et d'un soluté constitué généralement de sels minéraux sous forme ionique.

Comme le pouvoir de mise en solution d'un liquide est limité, il arrive que la solution devienne sursaturée en soluté, lequel se dépose alors sous forme minérale. Il existe deux façons d'obtenir cette sursaturation, par concentration en matière minérale, soit par un apport excessif de matière minérale dans un volume de liquide constant, soit par évaporation du liquide, initialement sous-saturé (évaporites).

4.2 Cristallisation à partir de fluides hydrothermaux

En divergence du cas précédent, les minéraux d'origine hydrothermale précipitent à partir de solutions aqueuses à haute température (500 – 600 °C), souvent en relation avec une activité ignée. La plupart du temps, ils se déposent en veines dans des fractures ou dans des fissures des roches encaissantes. Les dépôts hydrothermaux proches de la surface de la Terre peuvent être altérés par des circulations d'eau météoritique à basse température. Les minéraux primaires sont transformés alors en minéraux secondaires.

Les mélانيتes du Mali font parties de ces minéraux primaires.

4.3 Cristallisation à partir de gaz ou de vapeur : la condensation

Le processus de passage direct de l'état gazeux à l'état solide, se nomme condensation solide.

Dans la croûte terrestre, les fluides sont liquides ou gazeux, mais peuvent aussi présenter les propriétés de ces deux états; on dit alors qu'ils sont à l'état supercritique. Lorsque ces fluides circulent dans des fissures, ils peuvent se décharger des éléments qu'ils véhiculent sur les parois froides et produire de belles cristallisations. Les andradites bidimensionnelles du Menet (15) en sont de parfaits exemples.

Mais en ce qui concernent les grenats, deux mécanismes sont largement prépondérants :

4.4 Cristallisation à partir d'un liquide magmatique

Lorsqu'un magma monte vers la surface, il se refroidit au fur et à mesure qu'il se rapproche de la surface.

Les différents **minéraux dits ignés**, apparaissent successivement en fonction de la diminution de la température. Les olivines et les orthopyroxènes cristallisent en premier, aux plus hautes températures, puis se forment les clinopyroxènes et les plagioclases et enfin, les feldspaths alcalins et le quartz. On parle de **cristallisation fractionnée**.

Les cristaux les plus précoces poussent librement selon leurs habitus propres, on les dit **automorphes**. Les autres minéraux disposent de moins d'espace jusqu'aux plus tardifs qui ne peuvent prendre la forme que des interstices laissés par les premiers minéraux, on les dit **xénomorphes**.

Au cours de la cristallisation des premiers minéraux, la concentration en les différents éléments chimiques évoluent. La concentration en éléments qui produisent les premiers minéraux diminuent dans la phase liquide par consommation de ces éléments par la réaction chimique de formation des minéraux. Par conséquent, la concentration en éléments chimiques non consommés par la cristallisation de ces minéraux augmentent dans la phase liquide. Lorsque la limite de concentration que peut supporter le liquide peut atteindre alors la saturation et au-delà : on parle de sursaturation.

A ce moment, une nucléation rapide de cristaux de nouveaux minéraux survient : voir la cristallisation dans les pegmatites, comme pour les tourmalines, quartz et spessartines par exemple.

4.5 Cristallisation à l'état solide

Des minéraux qui sont stables dans certaines conditions physiques, ne le sont plus dans d'autres. Leur déstabilisation provoque leur destruction et leur transformation en de nouveaux minéraux mieux adaptés aux nouvelles conditions. Ces transformations correspondent à des migrations d'ions au sein de la roche,

mouvements qui peuvent se faire "à sec", mais qui sont favorisés par la présence de phases fluides, l'eau en particulier.

Lorsqu'une substance minérale est placée dans des conditions physiques très différentes de celles où elle s'est formée, elle se transforme. C'est le cas du métamorphisme, processus interne généré par de fortes pressions et/ou des températures élevées, qui est responsable de transformations minérales et parfois structurales au sein même des roches mères.

5 Discussion

La cristallisation et la croissance des grenats se décomposent en différents processus :

- La germination ou nucléation
- La migration des ions de l'environnement vers la surface du cristal
 - o Croissance cristalline en milieu liquide
 - Diffusion des ions dans le milieu liquide
 - Saut d'ions du milieu liquide sur la surface du cristal
 - o Croissance cristalline en milieu solide
 - Diffusion des ions dans le milieu solide
 - Saut d'ions du milieu solide sur la surface du cristal
- Le « saut » de l'ion sur la surface

Cet exposé a montré combien de paramètres peuvent influencer la cristallisation des grenats. La plupart sont indépendants les uns les autres, mais plusieurs paramètres peuvent intervenir simultanément et ainsi conduire à une complexité quasi inextricable.

En outre, la juxtaposition de cristaux des différents habitus me pousse à penser que ces paramètres n'ont que peu d'influence sur la croissance mais bel et bien sur la germination des cristaux de grenats.

almandin	a	11,526 Å	Paramètre de maille
	V	1531,21 Å ³	Volume de la maille
	densité	4,32 g/cm ³	
	Diamètre Fe ²⁺	0,74 Å	

spessartine	a	11,621 Å	Paramètre de maille
	V	1569,39 Å ³	Volume de la maille
	densité	4,19 g/cm ³	
	Diamètre Mn ⁺	0,80 Å	

Dès que du manganèse est présent, cet élément semble être précurseur pour la germination des grenats.

- Dans le cas de grenats pegmatitiques, il va y avoir cristallisation fractionnée mais :
 - si la pression est inférieure à 5 kbar, la spessartine va cristalliser seule tant que le refroidissement n'atteint pas la température de formation de l'almandin sous cette pression. Par la suite, il pourra y avoir cristallisation simultanée de spessartine et d'almandin.
 - Si la pression est supérieure à 5 kbar, c'est l'almandin qui serait le plus stable à haute température mais le diagramme de stabilité n'est pas défini pour ces températures.

De plus, il faudrait savoir si la valeur de la sursaturation C_s de la spessartine ne serait pas plus faible que pour les autres grenats (notamment avec effet de Mn³⁺), ce qui faciliterait la germination des spessartines.

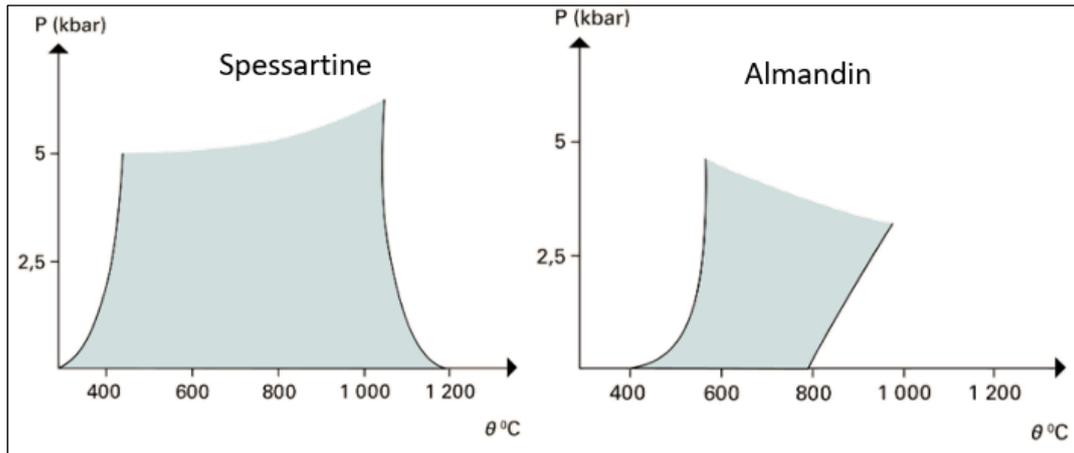


Figure 6 : Domaines de stabilité de la spessartine et de l'almandin
 (a) Composition $3 \text{ MnO}, \text{ Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ SiO}_2 + \text{ H}_2\text{O}$ (b) Composition $3 \text{ FeO}, \text{ Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ SiO}_2 + \text{ H}_2\text{O}$, avec la pression de l'eau égale à la pression solide (d'après Hsu, 1968) (Universalis)

- Dans le cas de grenats métamorphiques, et selon le diagramme de phase spessartine/almandin, lorsque la température augmente jusqu'à atteindre la courbe de formation du grenat, la concentration en almandin et spessartine va évoluer selon la courbe pointillée G1-G2-G3-G4. Par conséquent, il va bien y avoir cristallisation d'un mélange spessartine-almandin, dès le début de la cristallisation du grenat, c'est-à-dire lors de la germination.

Le rapport Spessartine/Almandin va dépendre de la composition du mélange initial (point B), mais on peut voir sur le diagramme de phase, que pour presque tous les rapports Mn/Fe (sauf pour une teneur en Fer très élevée), le grenat sera plus riche en Mn (spessartine) qu'en fer (almandin) (Point G1). Il y a bien prépondérance de spessartine lors de la germination des grenats (composition du cœur du grenat).

Lorsque la température continue à augmenter, la composition va se déplacer vers G2, G3, etc. Le rapport de concentration spessartine/almandin va alors décroître, jusqu'à la consommation de tout le manganèse, en supposant que la roche mère est plus riche en fer qu'en manganèse. C'est bien ce que l'on observe sur les courbes de concentration en Fe et Mn, des grenats zonés, du cœur vers la surface.

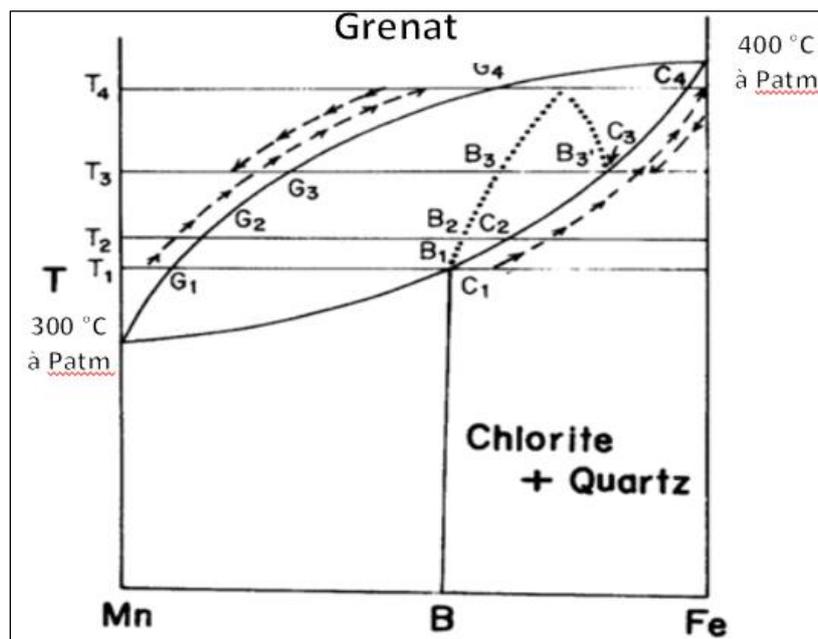


Figure 7 : Diagramme de phase simplifié spessartine/almandin avec excès d'eau
 Formation de grenats métamorphique à partir de chlorite et de quartz

RAPPEL : Théorie de la croissance cristalline

La formation et la croissance de cristaux au sein de vapeurs, de solutions, de bains fondus ou de matrices solides constituent un ensemble de phénomènes dont l'existence passe pour banale mais dont la connaissance approfondie est loin d'être assurée.

En effet, en dehors du cas simple où le cristal est en présence de sa vapeur, grande est la diversité des conditions expérimentales liées à la composition chimique, aux domaines de stabilité, au milieu ambiant, à l'état des interfaces, pour les cristaux réels. De sorte que, dans la pratique, l'élaboration des méthodes modernes est principalement due à un empirisme raisonné.

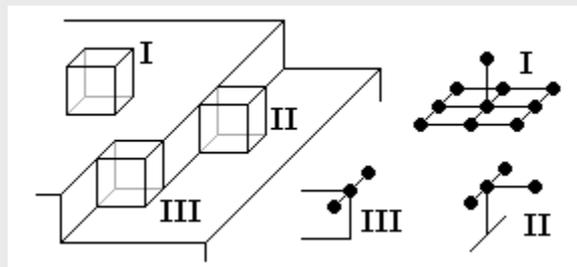
Le but de la recherche fondamentale est de comprendre les mécanismes de la croissance monocristalline à l'échelle des dimensions atomiques et en fonction des propriétés macroscopiques du cristal et du milieu. L'objet de ce chapitre est de schématiser la croissance d'un monocristal parfait à partir d'unités de croissance, puis celle d'un cristal réel.

- La croissance par faces plane d'un cristal parfait

Le modèle du demi-cristal (Kossel)

On considère que la croissance d'une face cristalline d'équilibre se fait couche par couche, faute de quoi cette face ne serait pas plane.

Pour rendre compte de cette idée, le modèle de Kossel est celui du demi-cristal de symétrie cubique, limité parallèlement à une face de cube par une couche incomplète, bordée par une rangée incomplète.



Le schéma le plus simple comporte un seul atome par maille élémentaire ; les liaisons sont du type homopolaire. Ce schéma a été étendu par le calcul à des cristaux ioniques.

	a	$a\sqrt{2}$	$a\sqrt{3}$
I	1	4	4
II	2	6	4
III	3	6	4

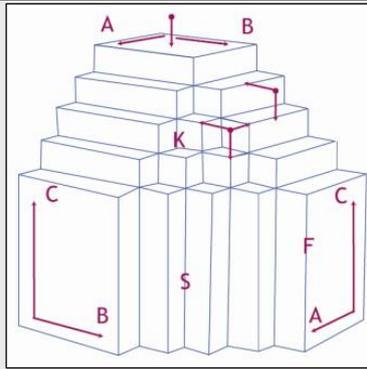
Les particules provenant de la vapeur saturée peuvent se condenser en l'un ou l'autre de divers sites de la couche incomplète : I, II, III sont des sites typiques ; en chacun d'eux, on dénombre les plus proches voisins aux distances a , $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{3}$, ce qui fournit une sorte de repérage de l'énergie de fixation correspondante.

Le site de fixation le plus probable est III jusqu'à ce que la rangée soit complète, par répétition du "pas équivalent".

Ensuite, un site II amorce une nouvelle rangée le long de la précédente jusqu'à ce que la croissance tangentielle complète la couche initiale.

Lorsque la couche (001) est achevée, il faut qu'un germe bidimensionnel prenne naissance en I pour qu'une nouvelle couche incomplète puisse se développer tangentiellement. Or la fixation d'une particule en I est peu probable. Il pourra donc se faire que la croissance d'une face d'équilibre F (flat face) soit intermittente.

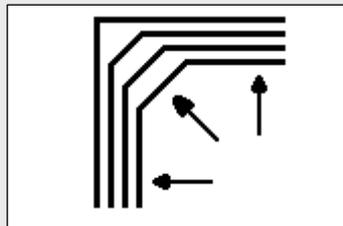
Il n'en est pas de même pour d'autres faces : S (stepped faces) en gradins ou K (kinked faces) en recoins



Les faces S ont un profil en escalier. Elles sont constituées d'éléments de faces planes. Elles croissent par germes unidimensionnels qui se déposent indépendamment l'un de l'autre.

Dans le cas des faces K, tous les sites superficiels sont des sites de croissance. Ces faces se développent par incorporation directe de désordonnée des unités de croissance. La germination n'est pas nécessaire à leur avancement.

Quant à la vitesse de croissance suivant la normale, elle est la plus grande pour les faces K, la plus petite pour les faces F. Ce sont donc ces dernières qui persistent dans la croissance au détriment des faces rapides.

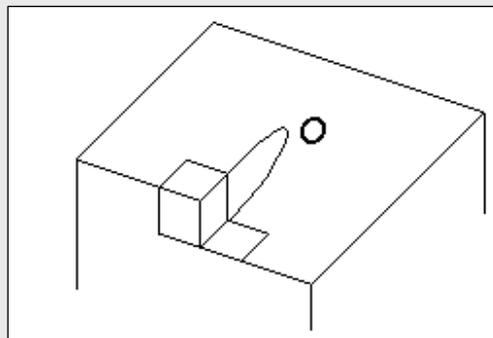


- La théorie de Frank et les cristaux réels

L'imperfection des cristaux réels est reconnue dans l'étude des propriétés mécaniques des solides ; par exemple, leur résistance à la rupture peut être cent fois moindre que celle d'un cristal parfait.

Dans la théorie de Frank les cristaux réels présentent des dislocations qui maintiennent en surface des éléments de gradins, c'est-à-dire l'analogue de "pas équivalents". Il en résulte que la croissance peut avoir lieu aux sursaturations minimales usuelles.

Les dislocations peuvent résulter d'une opération de cisaillement : coupure partielle du cristal suivie d'une translation de l'ordre de grandeur des dimensions de la maille élémentaire pour un demi-bloc.



Les cellules successives jalonnent les marches d'un escalier hélicoïdal (gauche ou droit) le long duquel la croissance se produit. Après dépôt d'une couche complète, la surface présente la même dislocation qu'au départ.

De très nombreux exemples de croissance en spirales à contours polygonaux ont été observés et justifiés.

D'autres mécanismes de croissance, qui ne font pas intervenir de défauts physiques de texture ou de dislocation, sont possibles. Par exemple, l'action du réseau plan d'une face d'un cristal-support A peut jouer le rôle de germe pour la croissance d'un cristal B, si certaines conditions réticulaires sont remplies.

Ainsi, il y a cristallisation simultanée de spessartine et d'almandin. Cette substitution Fe-Mn peut intervenir, grâce aux très fortes similitudes qui existent quant aux dimensions des cations, et de là, à celles des spessartines et almandins, dont les paramètres de maille et densités sont très voisins. En outre, ces grenats sont les plus denses ($d = 4,2 - 4,3$), donc la haute pression présente lors de la cristallisation des grenats (plusieurs GPa) aura tendance à faciliter la formation de ces grenats.

La croissance cristalline qui intervient après la nucléation est différente selon les faces du cristal. Les différents travaux de Kossel, Stranski et Hartman ont amené à déduire qu'il existe trois grands types de faces : les faces F comme Flat ("aplati"), les faces S comme Stepped ("en marches d'escalier") et les faces K comme Kinked ("tortillé", ici, cela veut dire "irrégulier").

- Les faces F ont tendance à attirer les ions de manière particulièrement régulière de façon à ce que cela fasse un plan qui se dépose sur cette face.
- Les faces S attirent les ions de manière moins régulière, ceux-ci forment des chaînes qui se superposent aléatoirement sur cette face, ce qui amène à une construction en forme d'escalier
- Les faces les plus irrégulières sont les faces K, comme leur nom l'indique. Les ions se déposent anarchiquement sur cette face très instable, ce qui amène à une face très bosselée.

Pour les vitesses de croissance $V_K > V_S \gg V_F$. Les faces présentes sur la morphologie d'un cristal sont celles dont les vitesses de croissance sont les plus faibles. Les faces F seront donc plus représentées sur les cristaux.

Il est souvent mentionné que les faces $\{110\}$ et $\{112\}$ sont toutes deux de type F. Plusieurs caractéristiques semblent démontrer le contraire. Les faces F ont toujours des indices de Miller faibles, mais $\{112\}$ a des indices de Miller intermédiaires, le calcium se fixe préférentiellement sur les faces $\{112\}$, ces faces apparaissent en escalier, comme des faces S, et enfin, les faces $\{112\}$ sont beaucoup moins fréquentes que les faces $\{110\}$, or le fait que $V_S \gg V_F$ fait en sorte que les faces F sont prépondérantes. Je qualifierai donc les faces $\{112\}$ comme étant des faces S.

La phase de croissance est limitée en cinétique soit par le « saut » des ions sur les surfaces du cristal, soit par la phase de migration des ions de l'environnement du grenat vers les surfaces du cristal. D'un point de vue cinétique, c'est l'étape la plus lente qui définit la vitesse de formation du cristal.

Si en première approximation les cinétiques des « sauts » sur les surfaces $\{110\}$ et $\{112\}$ sont voisines, il en est très différemment en ce qui concerne la migration des ions.

Dans le rappel concernant la diffusion, plusieurs formules vous ont été présentées. Leur intérêt est de montrer que les cinétiques suivent des lois très différentes selon les mécanismes mis en jeu. Il en résulte que les cinétiques sont très différentes selon les contextes de cristallisation.

Pour une diffusion en milieu liquide (pegmatite), la cristallisation des grenats n'intervient que sur quelques heures, dans le cas des liquides granitiques la durée de cristallisation des grenats est de l'ordre de quelques dizaines à centaines d'années, et que dire des cristallisations des grenats en milieu solide, lors de métamorphisme, qui dure plusieurs dizaines de millions d'années.

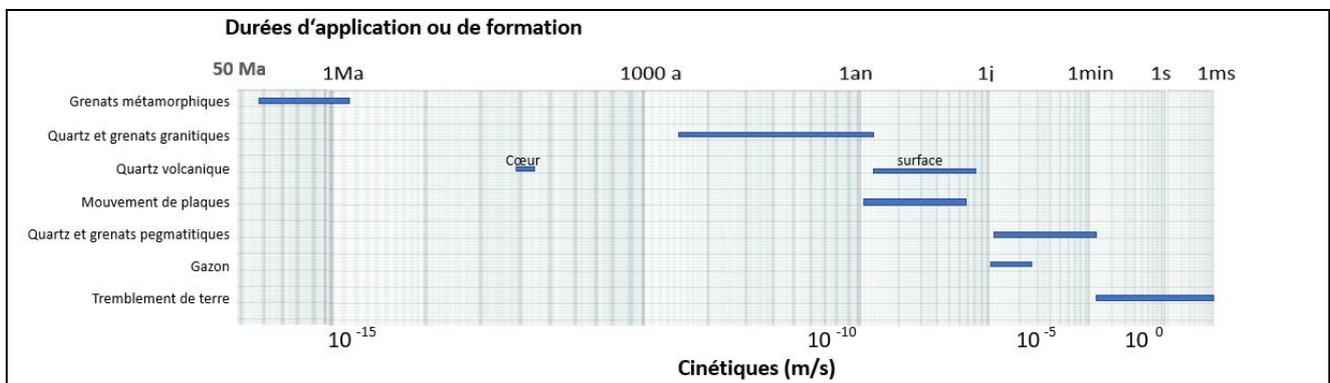


Figure 8 : Cinétiques de cristallisation de différentes sources de genèse des grenats
Les cinétiques de cristallisation des grenats sont extrêmement différentes selon leur genèse, selon les processus de croissance des cristaux

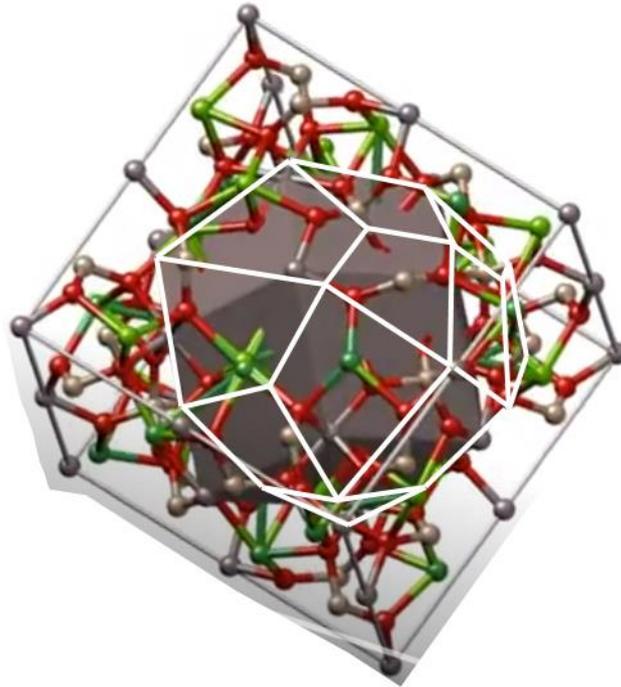


Figure 9 : Insertion des habitus cristallins à l'intérieur de la structure d'un grenat
Représentation des formes des rhombododécaèdres et des icositétraédriques trapézoïdaux dans la maille du grenat. La rondeur de l'icositétraèdre est nettement plus accentuée que le rhombododécaèdre dont les sommets sont plus saillants.

Nous percevons ainsi également la différence qu'il y a entre cristallisations pour former l'icositétraèdre ou bien le rhombododécaèdre :

- Si la germination intervient lors d'un processus rapide comme pour la nucléation par sursaturation, suivie d'une croissance rapide en phase liquide en manganèse ou en silice pour la cristallisation des pegmatites, les phénomènes de différenciation entre les faces F et S n'auront pas le temps d'intervenir. Au contraire, la rondeur de l'icositétraèdre va lui permettre d'avoir une répartition homogène d'ions autour de sa surface plus régulière que le dodécaèdre rhombique qui est plus anguleux, et sa surface est plus petite, ce qui va faciliter les « saut » des ions sur la surface du cristal. L'habitus sera induit par le manganèse, ce sera donc l'icositétraèdre.
- En revanche, si après la nucléation, la phase de croissance est limitée, par la modification des conditions notamment par un refroidissement, c'est alors le mécanisme de diffusion dans la phase fluide visqueuse qui gère la cinétique de croissance. Beaucoup plus lente que la cristallisation précédente, les faces {112} peuvent alors absorber le fer et selon plusieurs auteurs, le calcium. Les faces {110} sont alors les faces apparentes du grenat. C'est le cas des spessartines d'habitus de type tétragonotrioctaèdre
- Dans les mécanismes métamorphiques, c'est le processus de diffusion ionique en phase solide qui permet la croissance du cristal de grenat. De cinétique beaucoup plus lente (quelques dizaines de millions d'années), ce processus conduit uniquement à des habitus de type tétragonotrioctaèdre.

ICOSITÉTRAÈDRE TRAPÉZOÏDAL

Volume :	$V = \frac{51+11\sqrt{2}}{21} a^3$	= 3,169 a ³
Aire :	$S = \frac{12}{7} \sqrt{62-16\sqrt{2}} a^2$	= 10,757 a ²
Coefficient isopérimétrique	$36\pi \frac{V^2}{S^3} \approx 0,91$	Tres forte rondeur

DODÉCAÈDRE RHOMBIQUE

Volume :	$V = \frac{16}{3\sqrt{3}} a^3$	= 3,079 a ³
Aire :	$S = 8\sqrt{2} a^2$	= 11,314 a ²
Coefficient isopérimétrique	$36\pi \frac{V^2}{S^3} \approx 0,74$	Rondeur moyenne

Si par la suite, la sursaturation responsable de la germination n'intervient plus, la cristallisation passe alors dans une cinétique gérée par la croissance, et les grenats, y compris les spessartines gemme de Tanzanie, Nigeria et autres vont former peu à peu des rhombododécaèdres par disparition des faces {121} au profit des faces {110}.

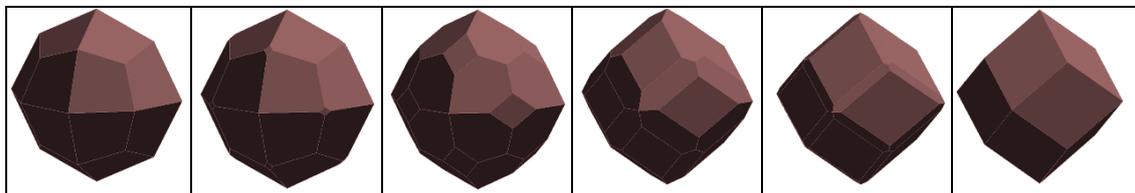


Figure 10 : Evolution de la morphologie de l'icositétrèdre au rhombododécaèdres



Figure 11 : Spessartines : Faces F de la cristallisation des spessartines Nigeria, Collec. Perso, n°968



Spessartine
Loliondo, Mpwapwa District, Dodoma, Tanzanie
Cristal 28x27x23 mm
Collection : online mineral museum



Spessartine
Nani, Loliondo, près d'Arusha, Tanzanie
Cristal 14x13x12 mm
Collection : online mineral museum



Spessartine
Loliondo, près d'Arusha, Tanzanie
Cristal 26x26x23 mm
Collection : crystal classics



Spessartine
Marienfluss, Kunene Region, Namibie
2.5 × 1.9 × 1.4 cm
Collection : crystal classics

Figure 12 : Spessartines : Faces S de la cristallisation des spessartines

Avec en complément, les photos des rhomboédres de spessartines dans le paragraphe sur les spessartines du Nigeria, on voit que les faces {110} du grenat correspondent aux faces F du cristal et les faces {211} aux faces S du cristal pour moi (d'autres auteurs considèrent les faces {211} comme étant des faces F. Les faces S attirent les ions de manière moins régulière, ceux-ci forment des chaînes qui se superposent aléatoirement sur cette face, ce qui amène à une construction en forme d'escalier.

REFERENCES CRISTALLISATION

- (1) Alain ABREAL, Les Grenats , où, pourquoi, comment
- (2) Alain ABREAL, DEA cristallisation du nitrate d'uranyle hexahydraté, Université d'orléans-Pechiney ; 1990.
- (3) B. CESARE , F. NESTOLA, T. JOHNSON, E. MUGNAIOLI, G. DELLA VENTURA, L. PERUZZO, O. BARTOLI, C. VITI et T. ERICKSON, Garnet, the archetypal cubic mineral, grows tetragonal, Scientific Reports, (2019) 9:14672
- (4) Calvin F. MILLER, The Role of Manganese in the Paragenesis of Magmatic Garnet: An Example from the Old Woman-Piute Range, California, The Journal of Geology · November 1981
- (5) Harold STOWELL, Carlos ZULUAGA, Alan BOYLE, et Gerrit BULMAN, Garnet sector and oscillatory zoning linked with changes in crystal morphology during rapid growth, North Cascades, Washington, American Mineralogist, Volume 96, pages 1354–1362, 2011
- (6) Eugenio FAZIO, Rosolino CIRRIIONE et Antonino PEZZINO, Garnet crystal growth in sheared metapelites (southern Calabria - Italy): relationships between isolated porphyroblasts and coalescing euhedral crystals, Periodico di Mineralogia, (2009), 78, 1, pp 3-18
- (7) Irina GALUSKINA, Evgeny GALUSKIN, Roman WŁODYKA, Piotr DZIERZANOWSKI, Roman WRZALIŁK, Atoll garnets in "achtarandite" serpentinites : Morphology, composition and mode of origin, Mineralogia polonica, Vol. 38, No 2, 2007
- (8) Mark J. CADDICK, Jiri KONOPASEK et Alan B. THOMPSON, Preservation of Garnet Growth Zoning and the Duration of Prograde Metamorphism, Journal of Petrology volume51, number 11, pages 2327-2347, 2010
- (9) Patrick R. PHELPS, Cin-Ty A. LEE et Douglas M. MORTON, Episodes of fast crystal growth in pegmatites, nature communications, volume 11, Article 4986 (2020).
- (10) Rose BLOOM, these, Determining garnet crystallization kinetics from growth zoning, Université de Washington ouest, 2013
- (11) Shohei BANNO et Saburo CHII, A model to explain the Mn enrichment rim of zoned garnet, Geochemical Journal, Vol. 12, pp. 253 to 257, 1978 253
- (12) La cristallisation - La croissance en théorie (free.fr)