

La couleur des grenats

Les grenats de la mine Jeffrey sont des grossulaires. Toutefois, ils doivent être classifiés en deux groupes principaux distincts :

- grenats de couleur rose à orange : hessonites
- grenats incolores à verts

Ces deux groupes de grenats diffèrent non seulement par la couleur, mais également par d'autres propriétés optiques, les grenats hessonites présentent une croissance particulière avec succession de formation de plans de macle qui ont engendré un phénomène de biréfringence de ces grenats comme le montre les études réalisées sur les grenats de la mine Jeffrey, notamment en microscopie optique par contraste interférentiel [32].

1 Grenats orange pâle

1.1 Biréfringence

Les grenats sont théoriquement de structure cubique, et donc parfaitement isotropes. Cependant, la nature est rarement aussi catégorique que ne l'est la théorie, la preuve en est que les grenats ne sont jamais purs mais bien des solutions solides des pôles minéraux limites ugrandites ou pyrospites.

Ainsi, les grenats hessonite d'Asbestos présentent souvent un phénomène de biréfringence, contradictoire à une structure isotrope (Ford et Mills (1978)).

NOTA

La biréfringence est la propriété optique de diviser un rayon lumineux incident, en deux rayons réfractés. On appelle biréfringence la différence $n_g - n_p$ des valeurs de deux indices de réfraction mesurées selon deux directions cristallines. Elle n'existe donc que pour des corps **anisotropes**.

Cette biréfringence des grenats d'Asbestos a été tout d'abord attribuée à une distribution imparfaite des cations qui conduirait à une structure de symétrie inférieure (Takeuchi et Haga (1976), Hirai et Nakasawa (1982)). Kalinin (1967) a conclu de ses expériences de synthèse de cristaux, que la biréfringence se produit dans les grenats de composition intermédiaire plutôt que dans les pôles limites : ce qui est en accord avec une biréfringence due à une structure atomique imparfaite.

Les études de spectroscopie infra-rouge pratiquées par Rossman et al [40-41] (1984) et White and Moore (1972) ont montré que l'environnement proche des cations Fe^{2+} était bien de symétrie cubique (isotrope) car ces cations n'ont montré aucune absorption particulière associée à une direction donnée.

Kalinin a également conclu que cette biréfringence n'est pas due à la présence d'eau à l'intérieur de la structure des grenats. Il a en effet synthétisé des grenats biréfringents, au-dessus de 600°C, température trop élevée selon lui, pour que de l'eau puisse s'incorporer au grenat. Cependant, des études plus récentes ont montré que des fractions de composés hydrogrenats pouvaient se former à l'intérieur des grenats, et ce même sous des températures de formation élevées (Aines et Rossmann (1984)).

Aines et Rossmann [41] ont également constaté l'absence d'anisotropie dans les vibrations de SiO_4 indiquant ainsi que le positionnement des tétraèdres SiO_4 respectait une symétrie cubique.

En revanche, ils ont pu observer en spectroscopie infra-rouge des bandes d'absorption caractéristiques de la présence de groupements hydroxyles OH^- . Ces bandes d'absorption présentent un degré « remarquable » d'anisotropie. De plus, elles ont été observées sur un nombre important de grossulaires, tous biréfringents.

Comme les bandes d'absorption anisotropiques n'ont pas été observées sur les spectres des grenats qui ne sont pas optiquement biréfringents, la cause de la biréfringence des grenats est directement corrélée à la distribution à faible niveau de symétrie des groupements OH⁻, due à la substitution de groupements [O₄H₄]⁴⁺ ⇌ [SiO₄]⁴⁺.

Toutefois, il n'est pas possible de déterminer si l'orientation des OH⁻ est la cause primaire de cette biréfringence ou si l'organisation des OH⁻ est, elle-même, due à une orientation préférentielle d'un autre élément lors de la croissance.

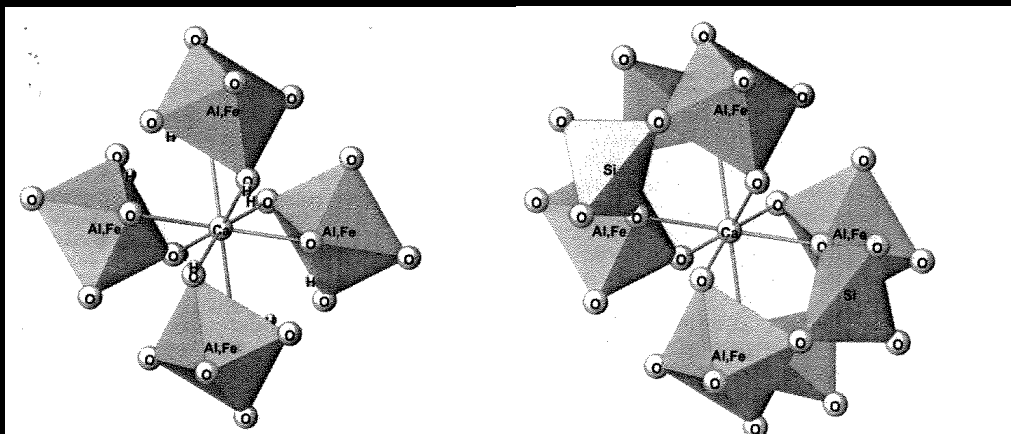


Figure 32 : Sphère de coordination (plus proches voisins) des cations Ca²⁺
a. - 8 groupements OH⁻ dans la katoïte
b. - 8 tétraèdres SiO₄ dans le grossulaire

La proximité de la composition du grenat étudié de celle du pôle limite (grossulaire quasi pur avec 0.71 %pds MnO - 1.46 %pds FeO avec légère zonation - 0.035 %pds H₂O) et l'absence d'anisotropie autour de Fe²⁺ suggèrent que l'arrangement Fe-Al n'est pas la cause de l'anisotropie dans ces grenats.

Pourtant Franz Pertlik [44] (2003) précise que des expériences de recuit ont montré que l'incorporation de groupement hydroxyles n'était pas la cause primaire du comportement biréfringent des grossulaires, mais qu'il serait plutôt dû au niveau d'ordre des cations en site octaédrique.

La biréfringence liée à l'eau n'est pas commune dans les grenats. Durant le cursus d'études sur la teneur en eau de grenats naturels (Aines et Rossman (1984)), bon nombre de grenats observés se sont révélés biréfringents dont certaines andradites zonées périodiquement qui présentaient une biréfringence supérieure à 0.01. La plupart de ces échantillons contenaient également des composés hydrogrenats, mais les spectres IR dans le domaine d'élasticité des liaisons O-H n'étaient pas anisotropiques. Seul un autre échantillon a montré des caractéristiques analogues aux résultats de cette étude : une biréfringence due à la faible symétrie d'arrangement de groupements hydroxyles. Il provenait de Belvidere mountain, dans le Vermont, à la gangue ultramafique altérée, similaire à l'occurrence d'Asbestos. Il présentait un taux de polarisation de 4.9 :1 pour la bande à 3680 cm⁻¹.

1.2 Couleur

Il est très difficile d'expliquer la couleur de ces grenats, toutefois les études entreprises par Rossman et Aines [40-41] nous permettent d'aborder quelques pistes.

Il est tout d'abord utile de rappeler que la principale cause de coloration des minéraux non métalliques et des grenats en particulier, provient de la présence d'éléments chimiques de transition dont les électrons des couches « d » peuvent absorber de l'énergie lumineuse pour sauter d'un niveau électronique à un niveau supérieur : cf <http://perso.numericable.fr/~alabreal/index.htm>. Les principaux ions responsables de la coloration des minéraux sont ceux de la 4^{ème} ligne dont la structure électronique est 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d^x, x=1 à 9, c'est à dire les ions du scandium Sc, du titane Ti, du chrome Cr, du manganèse Mn, du fer Fe, du cobalt Co et du cuivre Cu.

Le tableau 8 présentent les compositions chimiques de nombre de grenats recueillis à travers le monde.

Il ressort de cette étude que les grossulaires provenant de rodingites comme les grenats d'Asbestos sont les plus riches en OH⁻, alors que ceux provenant de skarns sont les plus pauvres en groupement hydroxyles.

Rossmann et Aines ont également remarqué que les compositions de grenats étaient très représentatives d'un site, allant même jusqu'à proposer l'identification de l'origine d'un grossulaire à partir de sa composition. Cette propriété permet donc d'établir une corrélation directe entre la composition d'un grenat d'une part, et la composition du milieu et les conditions de formation des grenats dans un site donné d'autre part. On trouve ici une nouvelle confirmation de l'importance et surtout de la justesse d'exploiter les grenats en tant que géobaromètre.

L'analyse du tableau 2 permet d'établir quelques théories :

- 1- le grossulaire, pôle limite pur $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$ est incolore
- 2- Des grossulaires contenant 0,1 cation Fe^{3+} par maille sont de couleur orange pâle, d'autres contenant 0,2 cations Fe^{3+} /maille sont incolores, et enfin d'autres grossulaires contenant 0,3 cations Fe^{3+} /maille sont fortement colorés en orange-rouge-brun.

Il ne semble donc y avoir aucune corrélation entre la teneur en cations Fe^{3+} et la couleur des grossulaires, ce qui est en accord avec les études d'Allen et Buseck (1988) sur l'influence du vanadium dans les tsavorites du Kenya et ceux de Kobayashi et Shoji (1984) sur les hydrogrenats artificiels contenant des OH⁻, qui ont vérifié et démontré respectivement que les substitutions en site octaédrique n'ont que peu d'effet sur les spectres d'absorption et donc sur la structure des grossulaires.

Les cations Y^{3+} de la formule générale $\text{X}^{2+}_3 \text{Y}^{3+}_2 (\text{SiO}_4)_3$, sont localisés dans des sites octaédriques non perturbés et ne sont donc pas responsables de la coloration des grossulaires, ni de la biréfringence des grenats oranges d'Asbestos [40,42].

- 3- Les cations Fe^{2+} et Mn^{2+} ont une forte incidence sur la coloration rouge du grossulaire. Ces cations forment à l'intérieur même du grossulaire, des solutions solides d'almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$ et de spessartine $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$. Ces deux grenats pôles limites sont très fortement colorés en rouge, et grâce à leur pouvoir couvrant, ils parviennent à colorer macroscopiquement l'ensemble des grossulaires.
- 4- Les grenats grossulaires d'Asbestos ainsi que tous ceux provenant de rodingites ont la particularité de contenir une certaine teneur en ions hydroxyles OH⁻.

Les pics d'absorption infra rouge des grenats d'Asbestos présentent des pics d'intensité voisine pour des longueurs d'onde de 3662 cm^{-1} représentatif des groupements O_4H_4 en environnement O_4H_4 , et 3598 cm^{-1} représentatif des groupements O_4H_4 en environnement SiO_4 .

De plus on peut remarquer sur les spectres IR que les bandes d'absorption des O_4H_4 sont décalées vers les abscisses (cm^{-1}) plus élevées lorsque la concentration en O_4H_4 diminue. Il y a donc interactivité entre les groupements O_4H_4 et SiO_4 , mais aussi, dans le cas des grenats d'Asbestos, interactions entre O_4H_4 et O_4H_4 qui sont parfois plus proches voisins.

Les grossulaires purs ont une structure cubique. La substitution limitée $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-} \Leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ provoque la distorsion de la maille qui est la cause en particulier, de la biréfringence des grenats d'Asbestos. En effet, La structure des grenats est constituée de plans (111) formés par les octaèdres centrés sur Fe^{3+} et Al^{3+} et les pseudocubes centrés sur Ca^{2+} reliés les uns aux autres par les tétraèdres SiO_4 .

Lorsqu'il y a suffisamment de $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-}$ présents dans le grossulaire pour que des groupements $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-}$ aient comme plus proches voisins d'autres $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-}$, la rigidité de la structure du grossulaire n'est plus assurée, et il va y avoir rapprochement de deux plans (111) voisins. En conséquence, il va y avoir apparition d'une direction [221] le long de laquelle il n'y aura plus de SiO_4 , causant ainsi la biréfringence des grossulaires.

Une substitution $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-} \Leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ plus conséquente conduit à la formation d'une solution solide d'hydrogrenat dans la matrice du grossulaire. Des « grains » d'hydrogrenats sont répartis aléatoirement dans le grossulaire et la structure de ce dernier tend à nouveau à être isomorphe, et la biréfringence s'éteint.

ref	color		origine	Analyse et Formule des grossulaires											IR	
				Ca	Mg	Fe2+	Mn	Al	Fe3+	Cr	V	Ti	Si	H	H2O	
42	Brun	orange	Mc gall mine?, skarn clacaire, Ramona, CA, USA	2,89	0,00	0,08	0,01	1,89	0,11	0,00	na	0,00	3,02	na	0,10	
52	Brun	orange	Vesper peak?, WA, USA	3,03	0,00	0,00	0,05	1,67	0,30	0,00	na	0,02	3,00	na	0,14	
53	Orange	pale	Asbestos, Quebec, canada	2,93	0,00	0,03	0,04	1,96	0,06	0,00	na	0,00	2,98	na	0,30	
227	Vert	tsavorite	Campbell bridges mine, Tsavo national Park, kenya	2,99	0,05	0,00	0,07	1,78	0,01	0,01	0,07	0,02	2,96	na	0,09	
229	Vert	tsavorite	Stream gravel, kenya	2,99	0,05	0,00	0,05	1,84	0,00	0,02	na	0,02	3,01	na	0,15	
771	incolore		Meralini hills, Tanzanie	2,95	0,04	0,00	0,01	1,97	0,01	0,00	0,01	0,02	2,99	na	0,18	
936	Orange		Bríc Camula, Cogoleto, Liguria, Italie	2,92	0,00	0,08	0,00	1,05	0,84	0,00	0,00	0,11	2,99	na	1,26	
937	Rouge	orange sombre	Passo del faiallo, Genova, Ligurie, Italie												1,01	
938	Rouge	brun sombre	Ossola valley, Italie	2,78	0,02	0,03	0,18	1,60	0,37	0,00	0,00	0,03	2,96	na	0,08	
941	Jade	rose	Buffelsfontein, rustenberg, Afrique du sud		0,01									5,00	-	
946	Brun	rouge	Auerbach, Allemagne	2,85	0,01	0,13	0,01	1,66	0,25	0,00	0,01	0,01	2,97	na	0,26	
1037	Orange		Dos cabezas, Imprial County, CA, USA	2,90	0,00	0,08	0,01	1,78	0,20	0,00	0,01	0,01	3,01	na	0,08	
1038	Vert		Mine jeffrey, Asbestos, Québec, Canada	2,96	0,00	0,05	0,07	1,93	0,04	0,02	na	0,01	3,01	na	0,19	
1042	Orange	brun	Vesper peak, WA, USA												0,12	
1051	Orange	pale	Belvidere mountain?, Eden mills, VT, USA	2,98	0,00	0,01	0,01	1,33	0,68	0,00	na	0,00	2,98	na	0,03	
1058A			synthetic lager et al 1989	3,00	na	na	na	2,00	na	na	na	na	2,28	2,88	-	
1059A			synthetic lager et al 1987a	3,00	na	na	na	2,00	na	na	na	na	0,00	12,00	-	
1113	Brun	orange	north hill, riverside county, CA, USA	2,86	0,01	0,11	0,01	1,52	0,43	0,00	na	0,05	2,99	na	0,09	
1122	Orange	brun	commercial Quarry?, Crestmore, CA, USA	2,91	0,00	0,06	0,02	1,55	0,44	0,00	na	0,02	2,99	na	0,13	
1124	incolore		chihuahua, Mexique	2,95	0,06	0,00	0,01	1,93	0,05	0,00	0,00	0,00	3,02	na	0,11	
1125B	incolore		Lake jaco, Mexique	2,98	0,05	0,00	0,01	1,70	0,24	0,00	na	0,02	2,99	na	0,03	
1125C	incolore		Lake jaco, Mexique	3,01	0,12	0,00	0,01	1,29	0,48	0,00	na	0,28	2,80	na	0,04	
1129	Orange	pale	Belvidere mountain? VT, USA	2,93	0,00	0,06	0,01	1,85	0,17	0,00	0,00	0,00	2,97	na	0,17	
1131	Noire	zonée	Lake jaco, Mexique	2,95	0,09	0,00	0,01	1,76	0,14	0,00	0,00	0,05	3,00	na	0,01	
1198	Jade	vert	Transvaal, Afrique du sud												3,59	
1326	Orange		Val d'ala, Piemont, Italie	2,86	0,04	0,09	0,01	1,74	0,25	0,00	0,00	0,02	3,00	na	0,37	
1327	Orange		Sciarborosca, Ligurie, Italie	2,74	0,03	0,20	0,03	1,66	0,29	0,00	0,00	0,05	2,99	na	0,47	
1329D	veine massive		commercial Quarry, Crestmore, CA, USA	3,00	na	na	na	2,00	na	na	na	na	1,64	5,43	-	
1357A	Orange	rouge	bric canizzi, ligurie, Italie	2,67	0,16	0,14	0,02	0,99	0,80	0,00	na	0,21	2,84	0,63	-	
1358AD	incolore		commercial Quarry, Crestmore, CA, USA	3,00	na	na	na	2,00	v		na	na	1,53	5,88	-	
1359	Rouge	orange	iron gabbro metarodigite, gruppo di Voltri, Italie	2,05	0,03	0,90	0,02	1,80	0,16	0,00	0,01	0,03	2,96	na	0,28	
1360	Orange		metarodigite basaltique, masif de Voltri, Italie	2,87	0,02	0,09	0,02	1,47	0,48	0,00	0,00	0,05	2,88	na	0,85	
1409e	Rouge	brun	skarn, calcite, Saline valley, Darwin, CA, USA	2,49	0,01	0,09	0,41	1,41	0,57	0,00	0,01	0,01	2,97	na	0,20	
1409f	Rouge	brun		2,88	0,00	0,04	0,08	1,54	0,44	0,00	0,00	0,02	3,00	na	0,17	
1411	Birefrin		skarn, Munam, Corée du nord	2,92	0,01	0,03	0,04	1,27	0,68	0,00	0,00	0,05	2,97	na	0,08	
1412a	Brun		mine Mul-kum, Corée du sud	2,85			0,15	2,00					3,00		0,10	
1413	Vert	pale	Vilyi river, sibérie, russie	2,91	0,07	0,02	0,01	1,71	0,27	0,00	0,00	0,02	2,98	na	0,00	
1419	Orange	pale	Minot ledge, Minot, ME, USA	2,85	0,01	0,12	0,01	1,86	0,11	0,00	0,00	0,03	2,96	na	0,16	
1420	Brun		Rauris, salzbourg, Autriche	2,85	0,01	0,12	0,03	1,60	0,38	0,00	0,00	0,02	2,95	na	0,26	
1422	Brun		Wakefield, ontario, Canada	2,91	0,08	0,00	0,01	1,87	0,08	0,00	0,00	0,04	2,96	na	0,02	
1423	Rouge	brun	Mountain Beauty mine, Oak grove, CA, USA	2,12	0,01	0,59	0,28	1,88	0,10	0,00	0,01	0,01	2,99	na	0,06	
1424	Orange		garnet Queen mine?, Santa Rosa mountains, CA, USA	2,83	0,00	0,13	0,03	1,72	0,24	0,00	0,00	0,04	2,96	na	0,17	
1427	Jaune	massive	Mavora lakes, tago, south island, Nouvelle zélande													
1429	Rouge	brun	Essx county, NY, USA	2,79	0,02	0,18	0,01	1,70	0,28	0,00	0,00	0,02	2,91	na	0,05	
1430	Orange		Eden Mills, VT, USA	2,86	0,00	0,12	0,02	1,89	0,10	0,00	0,00	0,00	3,00	na	0,06	
1444a	Katoite		Pietramassa, Viterbo, Italie	2,93	0,00			1,97					0,64	9,44	-	

Table 2 : Analyses et formule de grenats grossulaires Rossman et Aines [41],
Le tableau est segmenté en $X^{2+}_3 Y^{3+}_2 Si_3 O_{12}$, en insérant les éléments de substitution Ti, V, Cr.

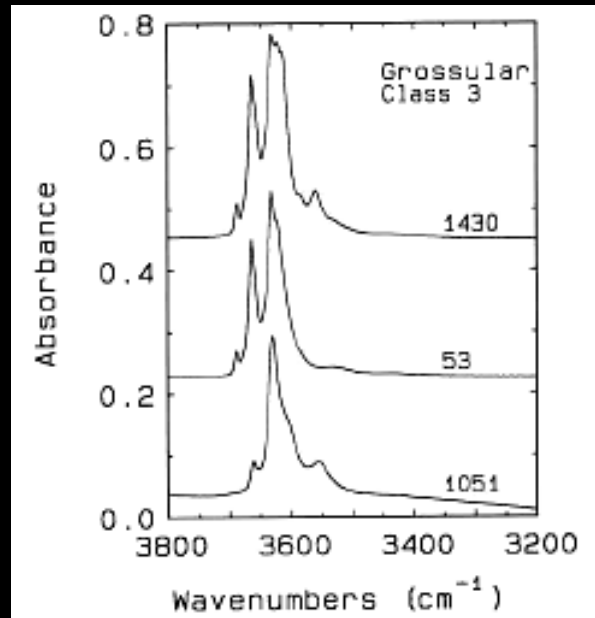
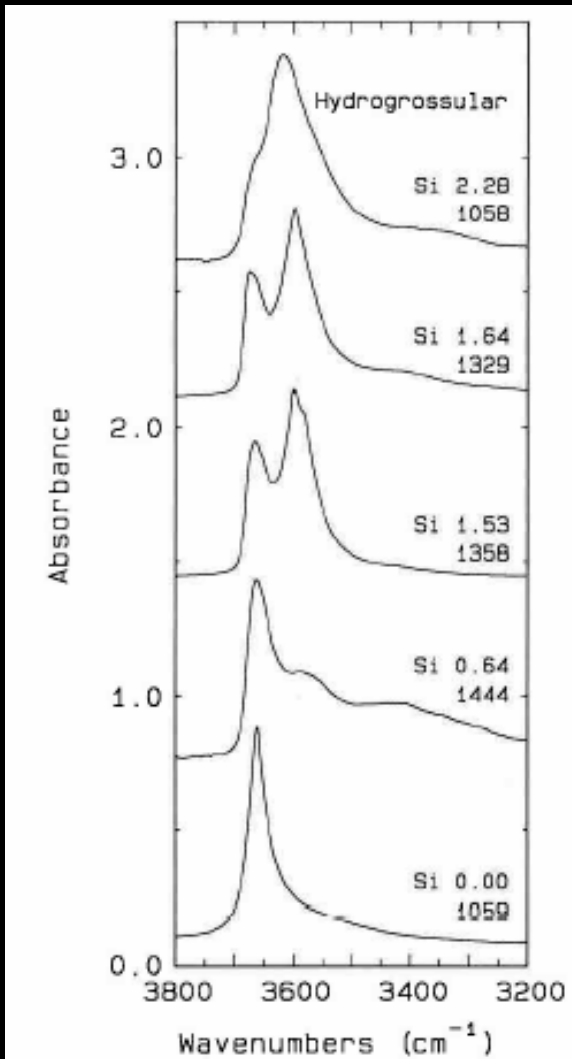


Figure 33 : spectre d'absorption infrarouge de grossulaires et d'hydrogrossulaires d'après Rossman et Aines

- Comparaison des spectres d'échantillons en fonction de la teneur en silicium ,
- Spectre d'absorption des grenats hessonites d'Asbestos (53)

les n° font référence aux échantillons du tableau 2

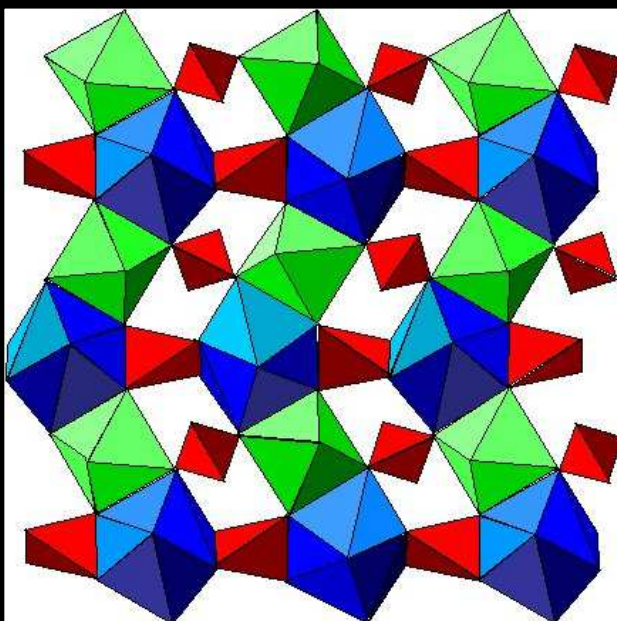


Figure 34 : Structure atomique des grossulaires

- Pseudocubes (bleu) autour de Ca^{2+}
- Octaèdres (vert) autour de $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
- Tétaèdres (rouge) SiO_4

Compte tenu de l'origine des grossulaires hessonite d'Asbestos, il y a absence d'éléments de transition susceptibles de colorés les grossulaires d'Asbestos en orange, et ce d'autant plus que la stabilité électronique est assurée lors de la substitution $[\text{O}_4\text{H}_4]^{4-} \Leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ et n'engendre pas la substitution des cations du grossulaire par d'autres cations de valence différente. La couleur de ces grenats est probablement due au phénomène de transfert de charge.

2 Grenats incolores à verts

2.1 Biréfringence

La symétrie cristalline de certains aluminosilicates est déterminée par la direction de croissance des marches sur la surface du cristal. Cette symétrie est le résultat de l'ordre de l'organisation des alcalins, et des cations Al^{3+} et Si^{4+} dans le but de satisfaire à la neutralité électrique du cristal (Akizuki (1981)).

Si les marches de croissance sont parallèles ou inclinées par rapport à un plan miroir, ce plan miroir joue alors le rôle de plan de macle, qui est conservé tout au long de la croissance.

La corrélation entre la direction de croissance et la symétrie du cristal suggère que les aluminosilicates zonés se sont formés dans des conditions métastables à basse température.

2.2 Couleur

La présence abondante de chrome dans les structures ophiolitiques, a permis à certains grossulaires de prendre la couleur verte émeraude de l'uvarovite.

Nous connaissons le pouvoir couvrant exubérant de l'eskoalite qui nécessite 10 l d'eau pour nettoyer seulement une dizaine de gramme de minéraux. Ce pouvoir couvrant de l'oxyde de chrome vert se retrouve dans les grenats d'Asbestos. La composition des grenats verts est $(\text{Ca}_{2.98}, \text{Fe}_{0.05}, \text{Mn}_{0.07})(\text{Al}_{1.93}\text{Fe}_{0.04}, \text{Cr}_{0.02}) \text{Si}_{3.01}\text{O}_{12}$, et avec seulement 0.2 ions Cr^{3+} par maille, les grenats sont d'un vert soutenu à intense.