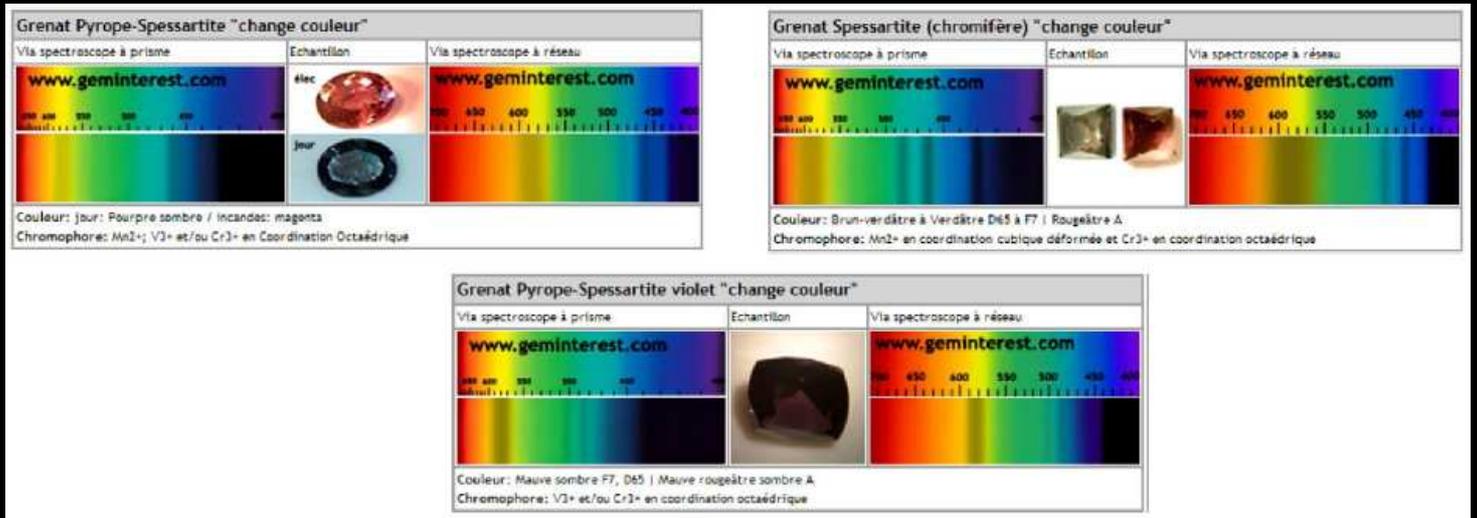


GRENATS « CHANGE COULEUR »

Quelques exemples



Grenats « change couleur » avec le spectre d'absorption et les cations 3d responsables de leur particularité

Mécanisme

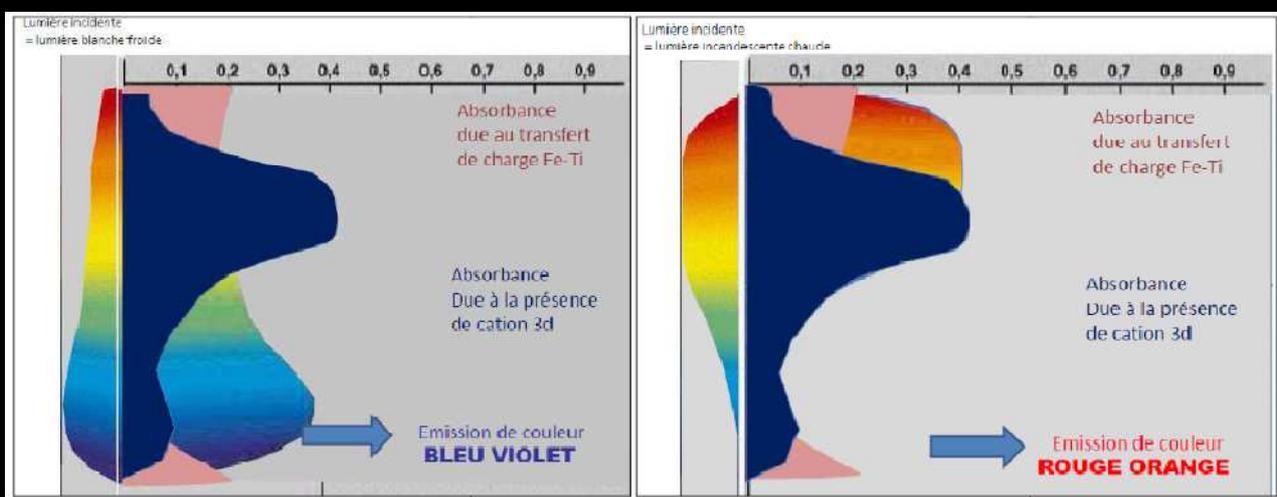
Les grenats « change couleur » sont des grenats dont la particularité est de ne pas paraître de la même teinte selon la nature de la lumière incidente sous laquelle on les regarde, comme pour les fameuses fluorines de Rogerley.

Il s'agit de grenats de la série pyrope-spessartine $(Mg_x Mn_{1-x})_3 Al_2 [SiO_4]$, dont les éléments 3d (Fe, V, Cr) de substitution des éléments structuraux des grenats ainsi que le manganèse Mn^{2+} du pôle spessartine provoquent différentes absorption en fonction de leur nature et de leur concentration.

La lumière blanche est en fait, une lumière dont le spectre est non seulement continu, mais surtout avec une proportion importante de photons dans le domaine des longueurs d'onde courtes (violet-bleu) alors que la lumière incandescente est une lumière dite plus chaude, avec une proportion plus importante dans le domaine des longueurs d'onde longues (jaune-rouge).

Or, la présence d'éléments chimiques dans le grenat, provoquant une absorption dans le domaine du jaune-vert, associée à l'absorption du transfert de charge Fe-Ti, qui se traduit par une absorbance constitué d'un pic important dans le domaine du jaune-vert, qui dépend de la nature de l'élément 3d présent, et d'une bande vers le violet.

Ainsi, selon que la lumière incidente soit « froide » ou « chaude », l'absorption de la lumière par le grenat, va éteindre respectivement soit les couleurs chaudes (jaune-rouge) de la lumière incidente, et le grenat apparaîtra bleu à pourpre, soit les couleurs froides (bleu-violet), et le grenat apparaîtra rouge-orangé.



Mécanisme de coloration des grenats « Change couleur »

Le spectre d'absorption du grenat présente deux bandes : la première aux alentours de 500-600 nm, est due à la présence de cations 3d et donc elle fluctue en fonction de la nature du cation 3d (V^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) ; la seconde est due au transfert de charge Fe-Ti et se situe dans le domaine de l'orange-rouge.

- a) La lumière incidente est de la lumière blanche riche en bleu-violet.
La partie bleu-violet de cette lumière n'est que faiblement absorbée, le domaine du vert-jaune est fortement absorbé et le domaine du rouge, bien que faiblement absorbé, n'est présent qu'en faible proportion dans la lumière incidente demeure minoritaire après absorption.
Le grenat apparaît donc bleu à pourpre
- b) La lumière incidente est de la lumière incandescente riche en jaune-rouge
La partie bleu-violet de cette lumière est que faiblement absorbée mais minoritaire dans la lumière incidente, elle le reste après absorption par le grenat, le domaine du vert-jaune est fortement absorbé et le domaine du rouge n'est que faiblement absorbé. Le grenat apparaît donc rouge orangé.

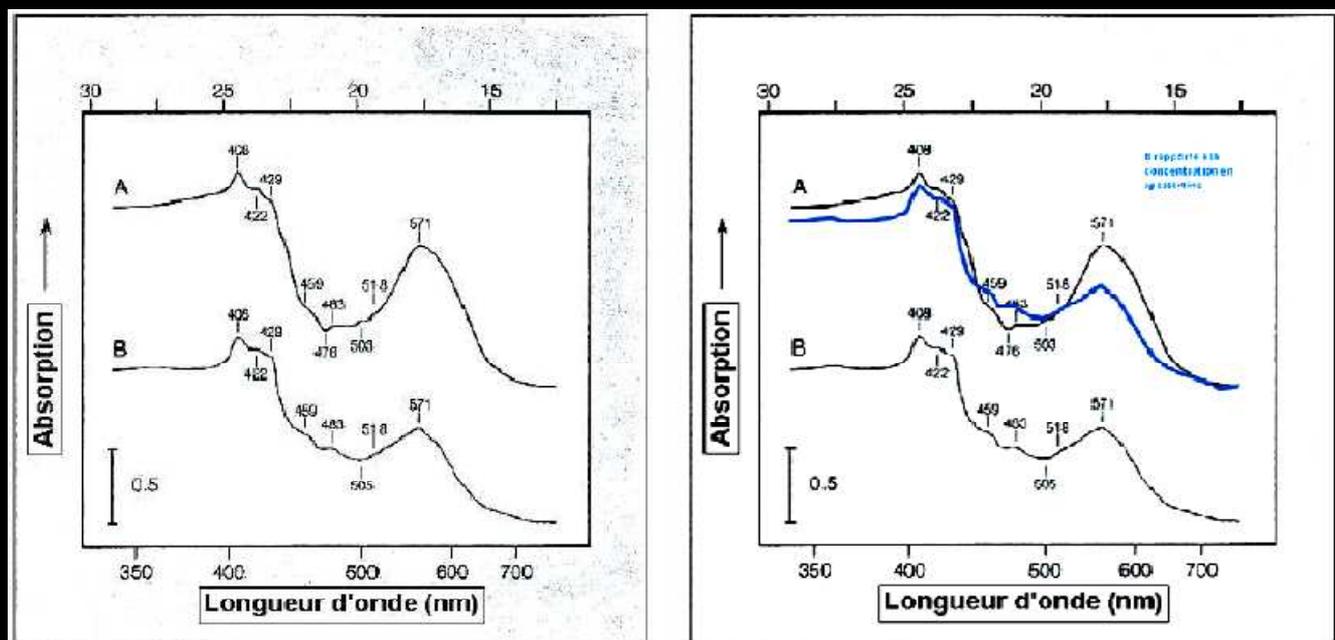
Sur la partie de gauche des figures sont représentées une « image » de la lumière incidente avec en abscisse la longueur d'onde et en ordonnée l'intensité relative du faisceau. Cette « image » est reprise, dilatée, dans la partie droite de la figure de manière à faire apparaître les longueurs d'ondes qui ne sont que faiblement atténuées par absorption

Influence de la nature et de la concentration en cations 3d

Les proportions de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} jouent un rôle important dans les nuances de coloration exprimées par les grenats change couleur. Voici comme exemple, deux grenats change couleur de la région de Békily. Le grenat A apparaît bleu-vert sous la lumière du jour, pourpre sur la lumière incandescente. Le grenat B apparaît jaune verdâtre sous la lumière du jour et rose sous la lumière incandescente.

Composition (% mol)	Grenat A Bleu-vert / pourpre	Grenat B Jaune verdâtre / rose	Longueur d'onde bande d'absorption associée (nm)
			
Pyrope	43-51	37	
Spessartine	36-44	47	408, 422, 483
Almandin	5-7	3	429 (FeIII) – 459 (Fe II)
Grossulaire	1-3	10	
Elements en substitution (% pds)			
V_2O_5	0,89 – 1,25	0,64	571
Cr_2O_3	0,14-0,36	0,53	570

Change couleur : Composition de deux grenats de la région de Békily.



Change couleur : Spectre d'absorption de deux grenats change couleur de Bekily

Les caractéristiques de coloration et les compositions sont précisés dans le tableau attendant ci-dessus

Les bandes d'absorption dues au chrome et au vanadium ne peuvent être dissociées, ces deux éléments doivent être considérés comme un ensemble.

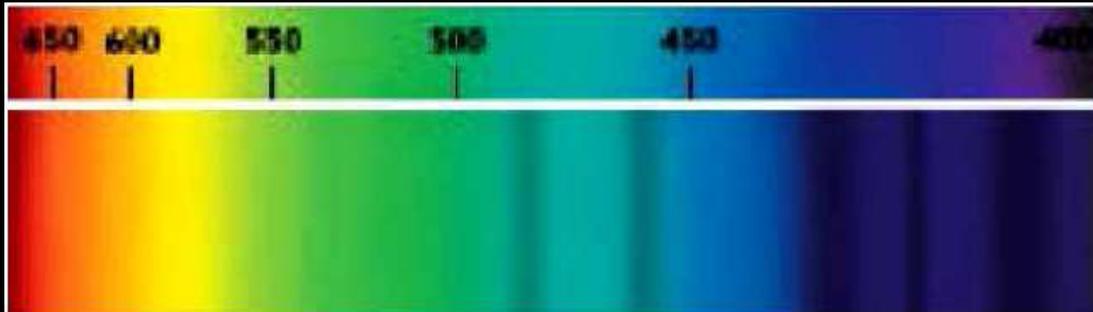
Il convient de rétablir l'amplitude des spectres d'absorption sur le pic 408 du spessartine en tenant compte de la concentration en spessartine de ces deux grenats, pour comparer les contributions de chaque élément chimique à l'absorption globale des gemmes. Le spectre du grenat B montre alors une absorption plus faible pour le pic Cr/V à 571 nm, correspondant à la lumière jaune. Sa couleur est donc enrichi en jaune par rapport à la couleur du grenat A.

Or, il n'y a que quelques centièmes de pourcentage massique de différence entre les deux grenats : aux alentours de 1,3% pds Cr/V dans le grenat A contre 1,17 % pds Cr/V dans le grenat B.

Ainsi une faible variation de concentration en cations 3d peut avoir une incidence très remarquable sur la coloration des grenats change couleur.

Influence de la concentration en cations Mn²⁺ ou en spessartine

L'une des particularités des spessartines est de renfermer une quantité importante de Mn²⁺ en site pseudo cubique, Mn²⁺ faisant partie de la liste des cations 3d. La spessartine possède onc une couleur idiochromatique orange-rouge.



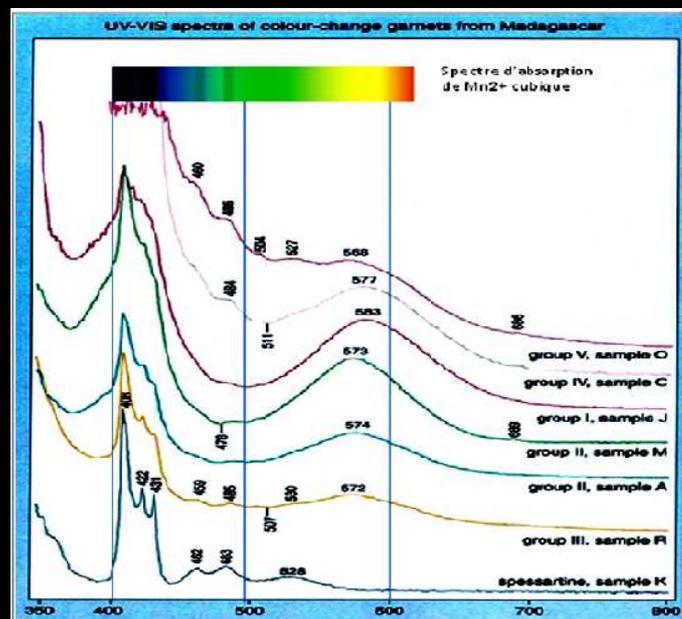
Spectre d'absorption de Mn²⁺ en site cubique

Compte tenu que la lumière du jour est riche en couleur froide (bleu-violet) et que Mn²⁺ a un fort pouvoir d'absorption dans ce domaine, les spessartines devraient apparaître sous la lumière du jour, rouge-orangé et sombre.

Alors que sous la lumière incandescente, plus riche en couleur chaude, bien que l'absorption des spessartines ait un effet analogue, elle sera proportionnellement moins importante que dans le cas de la lumière du jour. Les grenats spessartine doivent donc apparaître de couleur analogue sous la lumière du jour et sous une lumière incandescente, mais plus clairs sous la lumière incandescente.

Toutefois, comme l'intensité lumineuse des lampes à incandescence est inférieure à celle de la lumière du jour, cette particularité est difficilement observable.

Les figures suivantes reprennent les différents grenats à changement de couleur existant à Madagascar. Ces variétés de grenats sont classées par groupes en fonction de leurs couleurs suivant leurs environnements lumineux.



Change couleur : Spectre d'absorption en fonction de la teneur en spessartine

L'échantillon K est de la spessartine quasiment pure et l'on retrouve sur le spectre d'absorption, les rais caractéristiques de Mn²⁺ en site cubique.

Group	Samples	Daylight	Tungsten light	Colour change	References
Group I	J	blue	blue with purplish hue	very slight hue change	9, 11
Group II	A, B, D, E-I, L, N, Q, T-W, Y, Z	blue-greenish blue	purplish-blue – purple	moderate – distinct	1, 2, 4, 6, 7, 11, 12
Group III	P, R, S	yellowish-green	pink – light purple	slight – moderate	3, 5, 6, 7, 11, 12, 13
Group IV	C, X	brownish-green	brownish-red	moderate	6
Group V	O	brown	reddish-brown	very slight	

References:

1. Jacobs et al., 1975	6. Koivulu and Kammerling, 1988	11. Schmetzer and Bernhardt, 1999
2. Johnson and Koivula, 1996a	7. Liu et al., 1999	12. Stockton, 1982
3. Johnson and Koivula, 1996b	8. Manson and Stockton, 1984	13. Stockton and Manson, 1985
4. Johnson and Koivula, 1998a	9. Schmetzer and Ottenwirth, 1979	
5. Johnson and Koivula, 1998b	10. Schmetzer et al., 1989	

	Group I Sample J	Group II Sample M	Group II Sample A	Group III Sample R	Group IV Sample C	Group V Sample O	Spessartine Sample K
RI	1.763	1.767	1.748	1.760	1.781	neg.	neg.
SG	3.832	3.893	3.748	3.871	4.068	4.104	4.168
<i>Oxide weight%</i>							
MgO	10.45	41.78	15.25	10.49	4.21	0.87	b.d.
MnO	18.49	21.31	14.75	18.89	33.69	34.41	42.27
CaO	7.31	3.01	4.65	5.09	1.73	3.11	0.21
FeO	0.65	2.84	0.96	2.29	0.52	3.10	b.d.
Cr ₂ O ₃	0.38	0.95	0.17	0.11	0.24	0.26	b.d.
V ₂ O ₅	1.61	0.91	0.43	0.27	1.30	0.44	0.01
TiO ₂	0.06	0.03	0.04	0.11	0.25	0.51	b.d.
Al ₂ O ₃	21.12	20.48	22.70	21.67	19.99	20.06	20.88
SiO ₂	38.63	38.81	41.47	40.22	37.22	37.65	36.65
Total	98.70	100.12	100.42	99.14	99.15	100.41	100.02
<i>Endmember mol%</i>							
Pyrope	39.3	42.6	55.4	40.1	16.9	3.6	0.0
Spessartine	39.5	43.8	30.5	41.0	76.9	80.1	98.4
Almandine	1.4	5.8	2.0	4.9	1.2	7.1	0.0
Uvarovite	1.1	2.9	0.5	0.3	0.8	0.8	0.0
Goldmanite	4.9	2.8	1.3	0.8	4.2	1.4	0.0
Grossular	13.8	2.1	10.4	12.8	0.1	6.9	0.6

For this table, only representative analyses of the studied colour-change garnets from Madagascar were chosen.
Cr₂O₃ was corrected for interference with vanadium – KB, see section 'Materials and methods'.
b.d. – below detection limit. Endmember calculation after Deer et al., 1992
neg. – negative RI, i.e. above upper limit of the TIR-refractometer at 1.785

Grenat change couleur : Caractéristiques des grenats gemmes dont les spectres d'absorption sont étudiés

L'étude comparative des différents groupes montrent que pour l'effet change couleur soit significatif, il faut conjointement que :

- La proportion de pyrope spessartine soit intermédiaire entre les deux pôles limites
D'ailleurs, l'effet change couleur est maximal pour un rapport de concentrations [spessartine]/[pyrope] de 1.
- La teneur en V³⁺ + Cr³⁺ soit « suffisante ». Soit [Cr+V], la concentration en mol% des pôles goldmanite + uvarovite.
La comparaison des échantillons M et R montre qu'un rapport [spessartine]/[pyrope] de 1, n'est pas une condition suffisante. Avec une concentration [Cr+V] proche de 1%, l'absorption dans le jaune de l'échantillon R est nettement plus faible que celle de l'échantillon M dont la concentration [Cr+V] dépasse les 5%.

D'autres informations peuvent être tirés de cette figure :

- L'échantillon R, avec une concentration $[Cr+V]$ de 1%, n'a qu'une faible absorbance dans les longueurs d'onde du jaune-vert. La gemme apparaît donc jaune-verdâtre sous la lumière du jour. Alors que les autres échantillons, dont la concentration $[Cr+V]$ est plus élevée, ce qui se traduit par une absorbance dans la gamme jaune vert plus intense, apparaissent bleu sous la lumière du jour.*
- L'échantillon O absorbe la lumière dans les domaines du bleu-violet et du jaune comme les autres grenats change couleur mais également dans le domaine du vert (500-550 nm) : absorbance due aux 7 mol% d'almandin contenu dans ce grenat. Le seul domaine d'absorption faible du grenat O est donc situé au-delà de 600 nm et il apparaît rouge-brun.



Discussion

Les grenats change couleur ont la particularité d'avoir deux domaines de forte absorption : dans le domaine du bleu-violet, principalement due à la présence de Mn^{2+} en site cubique ; et dans le domaine du jaune due, à la présence de Cr^{3+} et/ou V^{3+} .

Les spectres d'absorption montrent que des teneurs en golmanite + uvarovite de quelques pour cents suffisent pour avoir des intensités d'absorbance de l'ordre de grandeur de celles du spessartine 10 à 20 fois plus concentrées dans la solution solide du grenat réel.

Les domaines d'absorption dans le jaune des grenats change couleur est très large (au-delà des seules bandes d'absorption de Cr^{3+}/V^{3+}).

L'effet change couleur peut donc être interprété comme une interaction entre les différents cations Mn^{2+} - Cr^{3+}/V^{3+} , en présence de Mg^{2+} : soit le transfert de charge $Cr^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ est en fait le saut d'un électron :



On s'aperçoit que ce transfert de charge vient en complément des sauts des électrons entre les niveaux t_{2g} et e_g du chrome et du manganèse. L'électron d^1 de Cr^{3+} peut en effet passer du niveau d'énergie t_{2g} au niveau e_g , puis éventuellement sauter sur Mn^{2+} , au niveau e_g puis sur le niveau t_{2g} du manganèse.

Cet électron a donc la possibilité d'absorber de l'énergie $(e_g - t_{2g})_{Mn}$, accroissant ainsi l'absorption naturel du manganèse.

Le rôle du magnésium, par son caractère électropositif fort, fournit aux ligands O^{2-} des électrons qui demeurent en permanence sur l'oxygène (caractère ionique des liaisons Mg-O). L'oxygène est alors stabilisé sous la forme O^{2-} . Ainsi, l'électron qui saute de Cr^{3+} sur O^{2-} , chargé négativement, à caractère ionique pur, ne peut rester sur l'oxygène et saute facilement sur Mn^{2+} .

En l'absence de Mg^{2+} , le transfert de charge est plus difficile car l'oxygène moins chargé négativement aura tendance à « conserver » cet électron excédentaire.