

1.1 Cristallisation

1.1.1. Habitus général

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

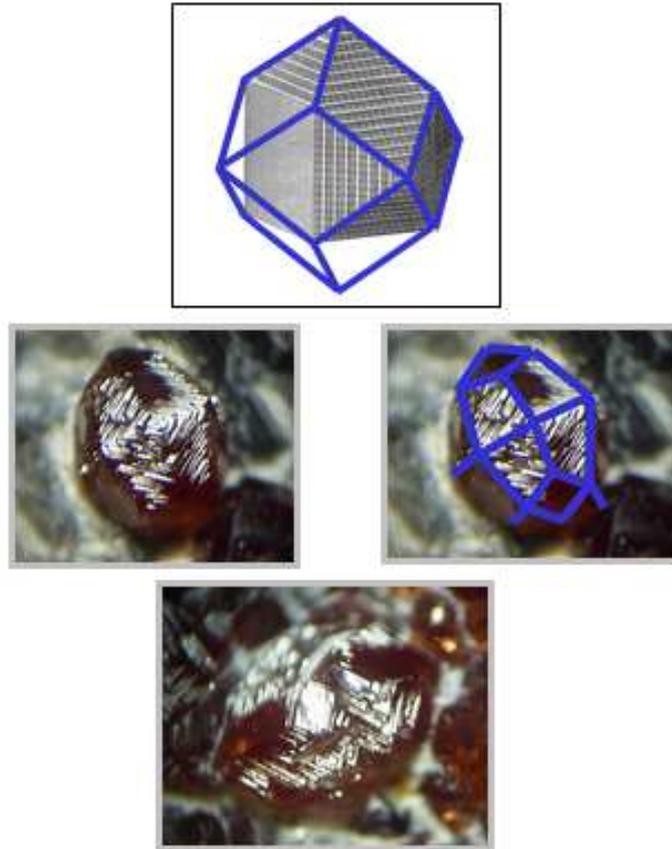


Figure 1 : Propriétés : Grenatoèdre : briques élémentaires
La cristallisation des grenats est due à l'assemblage de micro rhomboèdres.
Tétragonotrioctaèdre composé de micro rhomboèdres - Hessonite du Pakistan (1,5 mm), n°1115

1.1.2. 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 Tétragonotrioctaèdre {211}
- Combinaisons de {110} et {211}

Les paramètres habituellement étudiés sur le 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.

a. **Nature des élément 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, paramètre de maille des grenats, et leur morphologie.

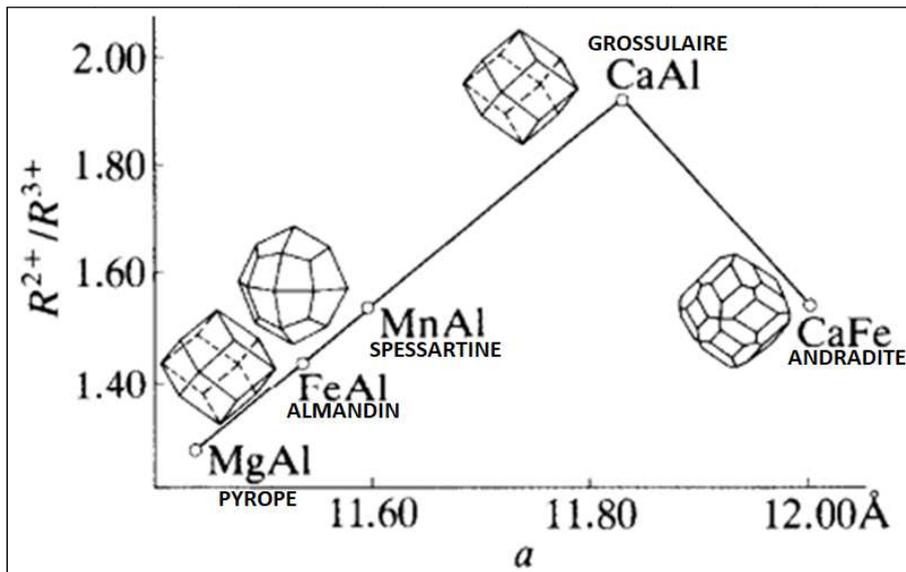


Figure 2 : Morphologie des grenats selon leur composition, d'après Kostov I., 1968, Mineralogy, Oliver & Boyd

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 grenats est le rayon ionique de ces constituants puisque les charges sont respectées sous la forme A₃²⁺B₂³⁺. Pourtant, il n'apparaît aucune corrélation entre les rayons ioniques et les habits des grenats.

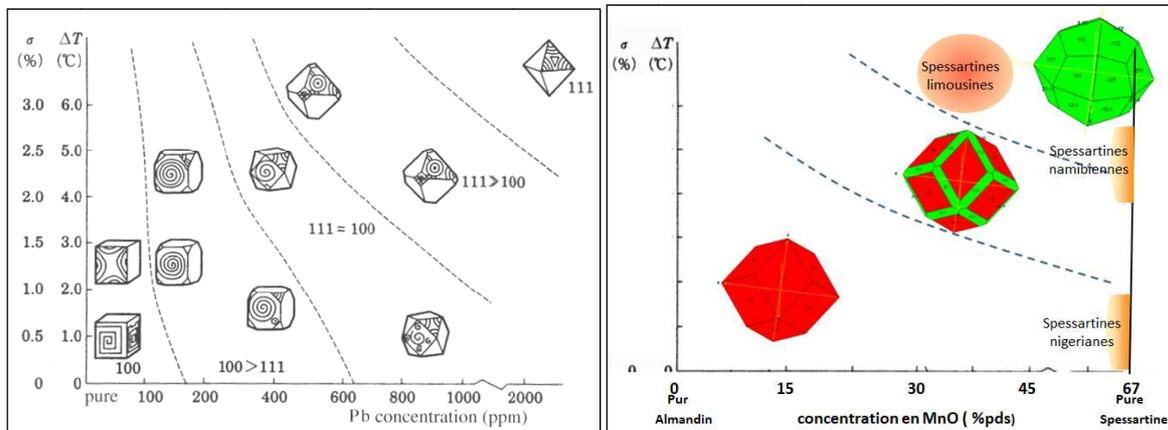


Figure 3 : Morphologie des grenats en fonction de la teneur en Mn²⁺ et de la sursaturation σ (valeurs à confirmer)

Graphe déduit des données morphologiques de la sylvite (KCl) en fonction de la sursaturation en ions Pb²⁺

Les spessartines du Nigeria et de Namibie contiennent plus de 85% de manganèse

b. 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 Mn²⁺.

Plusieurs paramètres peuvent en être la cause :

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'icositétraire.

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

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 montre 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 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
	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 refraction	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			Rhombod. icositetr	Rhomb. icositetr	Icositetr
exemple								 	 	

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

RAPPEL : Théorie du superéchange (wikipedia)

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.

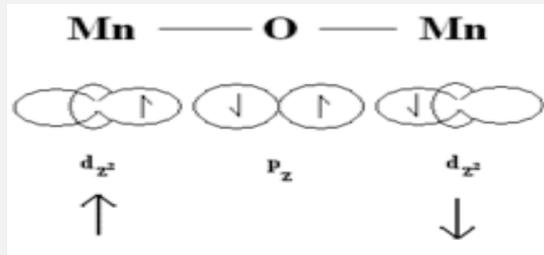


Fig. : superéchange pour le MnO

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).

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 icosaédraèdre 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.

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+} .

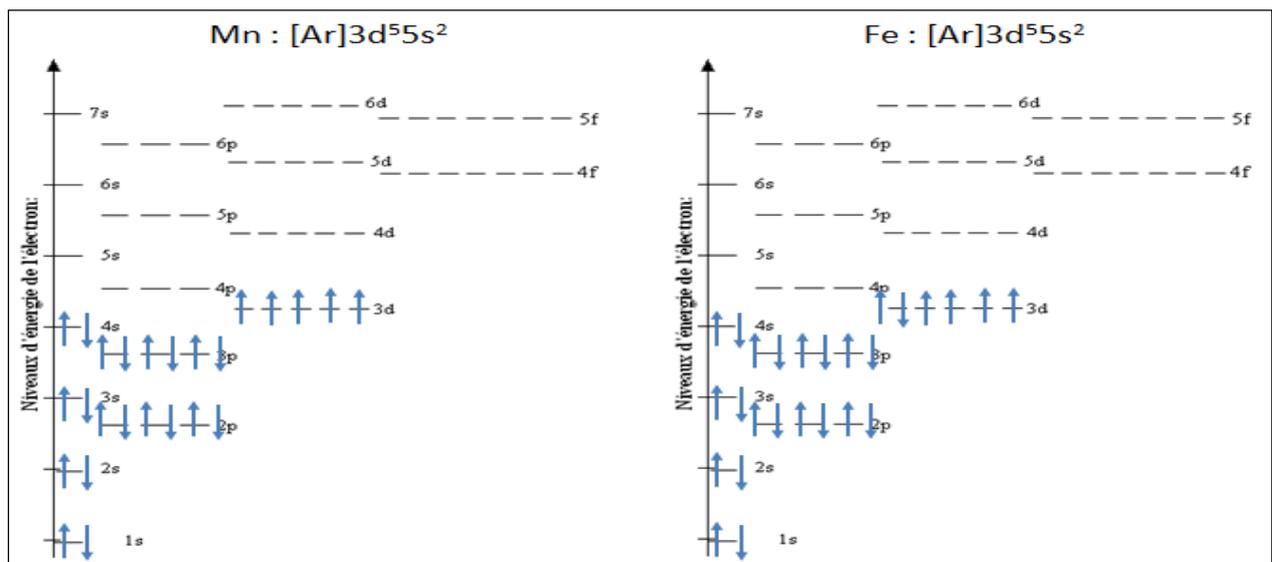


Figure 4 : Structure atomique du manganèse et du fer
Voir magnétisme des grenats

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.

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

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).

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 mélanites du Mali font parties de ces minéraux primaires.

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 :

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 apparaissent 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 formes 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.

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.

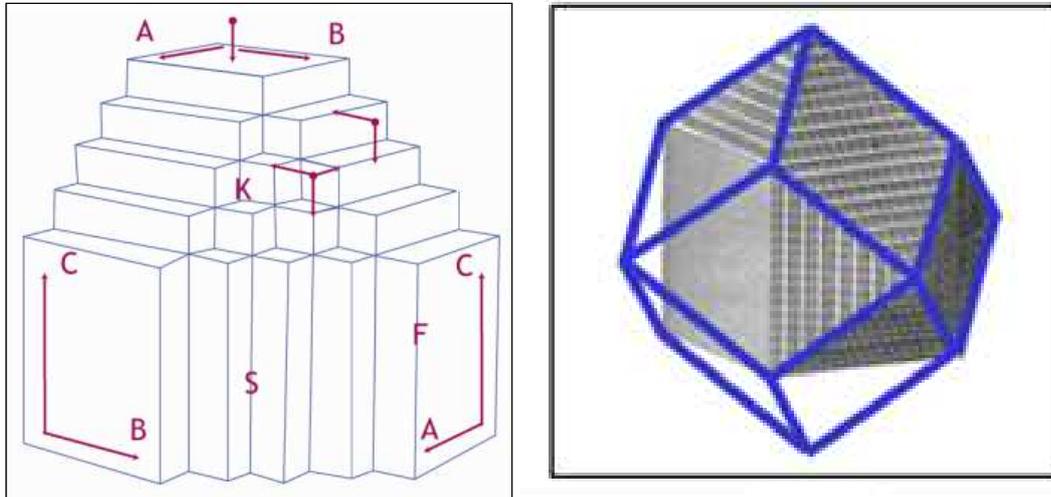
Théorie

On sait que sur un cristal, sont visibles les faces dont la vitesse de croissance est la plus faible.

Il en existe trois types, les faces F, S et K.

Les différents travaux de Kossel, Stranski et Hartman ont amené à déduire qu'il existe trois grand 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.



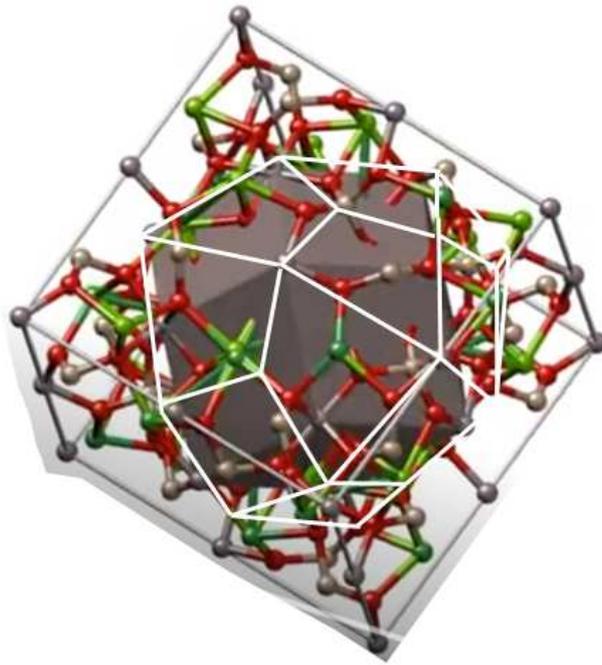
La différence entre tel ou tel type de face résulte en fait des énergies d'interaction entre les ions.

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 habits me poussent 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.

Dès que du manganèse est présent, cet élément va être précurseur pour la germination des grenats. Si cette germination intervient lors d'un processus rapide comme pour la cristallisation par sursaturation de la phase fluide en manganèse ou en silice comme la cristallisation des pegmatites, l'habitus sera l'icositétrèdre. Pour rappel, KAREN WEBBER, WILLIAM SIMMONS, ALEXANDER FALSTER, et EUGENE FOORD ont calculé la cinétique de croissance des minéraux présents dans des pegmatites tels que les cristaux de tourmaline de 10 cm de long du dyke Himalaya, qu'ils ont déterminé à 10^{-5} cm/s, et la distribution de taille des grenats des aplites stratifiées a conduit à une cinétique de 10^{-6} cm/s, soit 1 cm toutes les 28 heures seulement pour la tourmaline et quelques jours pour les grenats.

En revanche, si la cinétique de germination est plus lente, voire très lente dans les mécanismes métamorphiques, ou pour la cristallisation dans les granites voire les pegmatites dans lesquelles le refroidissement et donc la sursaturation n'interviennent que secondairement, là, c'est la croissance cristalline qui prévaut et la morphologie est celle du 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 :	$\frac{16}{3\sqrt{3}} a^3$	= 3,079 a ³
aire :	$8\sqrt{2} a^2$	= 11,314 a ²
coefficient isopérimétrique	$36\pi \frac{V^2}{S^3} \approx 0,74$	Rondeur moyenne

Lors de la cristallisation d'un minéral, la pression favorise la formation du minéral dont le volume est le plus faible, en l'occurrence le rhombododécaèdre.

C'est effectivement ce qui se passe lors d'une cristallisation lente, gérée par la croissance cristalline, notamment pour les cristallisations en phase solide comme lors du métamorphisme.

De plus, la surface d'un rhombododécaèdre est supérieure à celle de l'autre habitus.

Ainsi, les ions ont le temps nécessaire pour que la cristallisation intervienne sur la face (110), face S du cristal (face 110).

Dans un contexte de cristallisation en phase liquide, c'est la nucléation rapide qui gère la cinétique de cristallisation. De plus, l'aspect quasi sphérique de l'icositétrèdre va avoir tendance à avoir davantage d'ions au contact de la surface pour assurer la croissance du cristal, y compris sur ces faces S et F alors que la surface de l'icositèdre pentagonal est plus faible. L'habitus de l'icositèdre trapezoïdal est favorisé.

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).

