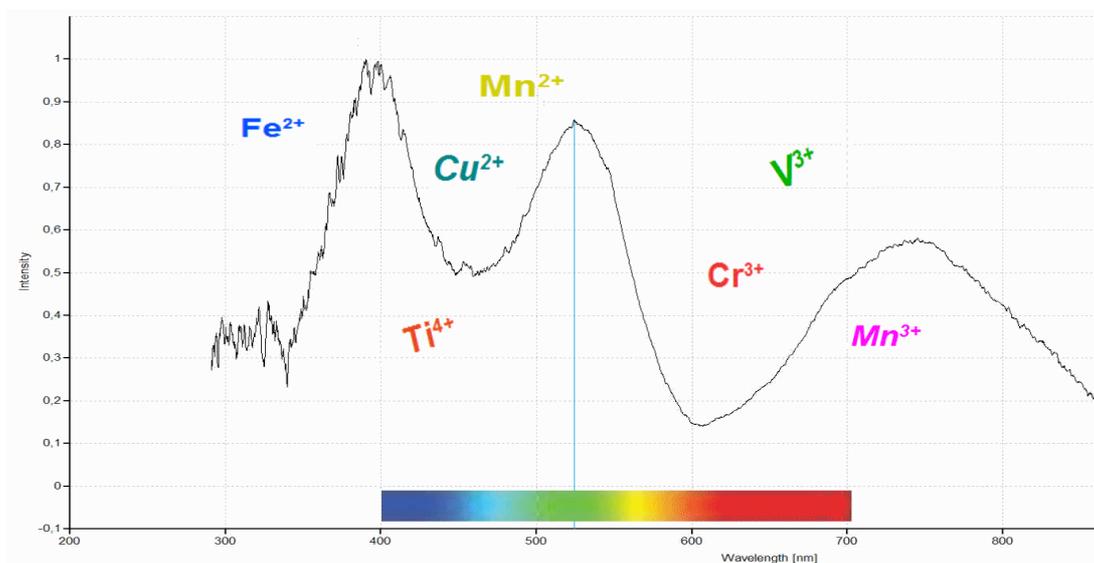


Les Causes de Coloration dans la Tourmaline



Etude d'un lot de tourmaline par les méthodes de laboratoire classiques et avancées

Introduction.

La diversité de couleurs des tourmalines et l'attrait constant que j'ai pour cette gemme qui comme un aimant me ramène toujours vers elle, a tout naturellement orienté mon mémoire de projet de diplôme FGA de Gem-A.

Mais d'où peuvent bien provenir toutes ces couleurs ?

Mon mémoire de fin d'étude de gemmologie va donc étudier un lot de huit tourmalines afin de mieux comprendre les causes de leurs coloration.

Ce mémoire se compose de deux parties :

- Une présentation générale sur la tourmaline avec ses caractéristiques,
- L'étude d'échantillons pour déterminer leur causes de coloration en s'appuyant sur la spectroscopie UV-Vis.

En préparation de ce projet de mémoire, j'ai effectué des recherches dans diverses publications afin de trouver des informations sur les causes de la couleur dans la tourmaline. La littérature sur le sujet est mince et il faut avoir recours à plusieurs sources pour avoir une vision assez large du sujet. La documentation anglo-saxonne est de loin la plus nombreuse.

Les résultats de l'analyse approfondie en laboratoire du lot étudié ont été mis en parallèle avec ces différentes études scientifiques.

Photos :

Les échantillons de cette étude sont la propriétés du Laboratoire de Gemmologie de Marseille.

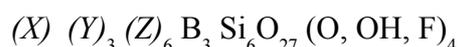
Les autres illustrations sont la propriété de l'auteur.

I. Présentation générale de la tourmaline.

Son nom vient du cinghalais : *Thuramali* ou *Thoramalli*, voulant dire « pierres de couleurs » et utilisé pour désigner les gemmes de couleur trouvées au Sri Lanka.

Composition chimique

Le terme tourmaline désigne un minéral appartenant à la famille des silicates complexe bor-alumineux. Sa formule chimique simplifiée est :



avec : $X = Na, Ca$ ou vacant

$Y = Al, Li, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$, parfois Mn^{3+}

$Z = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$, parfois Mg^{2+} et V^{3+}

A partir de cette formule, l'*International Mineralogical Association* a défini 14 espèces de tourmalines, bien que la plupart ont une composition intermédiaire.

La famille des tourmalines comporte une série de cristaux isomorphes.

Espèces	X	Y ₃	Z ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	V ₃	W
Tourmalines Alcalines						
Elbaïte	Na	Li ₁₋₅ Al ₁₋₅	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)
Schorl	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)
Dravite	Na	Mg ₃	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)
Olenite	Na	Al ₃	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	O ₃	(OH)
Chromdravite	Na	Mg ₃	Cr ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)
Buergerite	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	O ₃	F
Povondraite	Na	Fe ³⁺ ₃	Fe ³⁺ ₄ Mg ₂	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	O
Vanadiumdravite	Na	Mg ₃	V ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)
Tourmalines Calciques						
Liddicoatite	Ca	Li ₂ Al	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	F
Uvite	Ca	Mg ₃	MgAl ₅	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	F
Hydroxy-feruvite	Ca	Fe ²⁺ ₃	MgAl ₅	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)
Tourmalines , avec X vacant						
Rossmannite	-	LiAl ₂	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)
Foïtite	-	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)
Magnésiofoïtite	-	Mg ₂ Al	Al ₆	B ₃ Si ₆ O ₂₇	(OH) ₃	(OH)

La tourmaline est un minéral allochromatique et sa gamme de couleurs et de tons est l'une des plus étendues parmi tous les minéraux (incolore, noire, violette, bleue, verte, brune, jaune, rose, rouge, mais aussi multicolore).



Caractéristiques principales.

Faciès :

La tourmaline appartenant au système rhomboédrique.

Les cristaux ont très souvent la forme d'un prisme allongé à section transversale triangulaire aux côtés arrondis avec 3,6 ou 9 faces principales, et des terminaisons qui peuvent être planes ou avec pinacoïdes ou pyramides avec également 3,6 ou 9 faces.

Ils présentent des stries longitudinales qui sont caractéristiques du minéral. Certains cristaux peuvent dépasser le mètre en longueur.

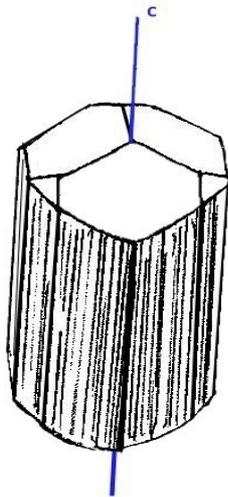
Les cristaux sont de transparents à opaque.



Croissances parallèles de tourmaline rose.



Schörl : stries longitudinales et terminaisons pyramidales



Un des faciès couramment rencontré.



Prisme à section triangulaire.

Eclat : vitreux

Dureté : 7 – 7,5

Densité : 2,90 – 3,33

Indice de réfraction : n_e de 1,619 à 1,772
 n_o de 1,634 à 1,778

Biréfringence : de -0,018 à -0,029

Signe optique : uniaxe négatif

Dispersion : 0,017

Pléochroïsme : généralement fort, il dépend cependant de la couleur et de l'intensité de celle-ci.

Clivage : absent.

Cassure : les fractures sont fréquentes perpendiculairement à l'axe c. cassure irrégulière, conchoïdale.

Propriétés électriques : la tourmaline est pyroélectrique, c'est-à-dire qu'elle s'électrise lorsqu'on la chauffe et l'une de ses extrémité devient positive et l'autre négative. Enfin elle est piézoélectrique c'est-à-dire qu'elle développe une charge électrique lorsqu'elle est soumise à une pression.

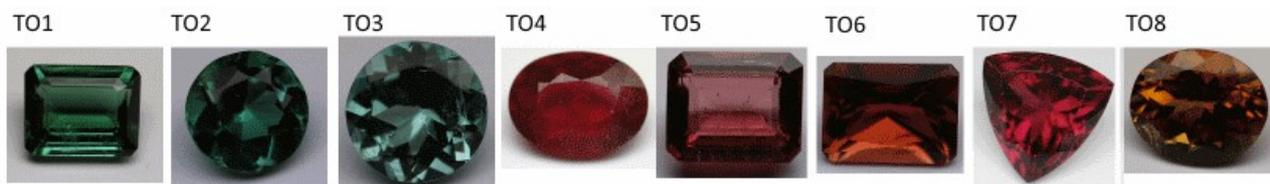
Origines géologiques et sources :

Les tourmalines est un des minéraux accessoires des roches magmatiques (granites, pegmatites) et des roches métamorphiques (gneiss, quartzite).

Les principaux gîtes de tourmaline sont : le Brésil, les Etats-Unis, le Mexique, le Sri-Lanka, la Russie, l'Afghanistan, le Pakistan, l'Inde, le Myanmar, Madagascar, la Zambie, la Namibie, le Mozambique, l'Italie, l'Australie.

II. Etude des échantillons

Les huit échantillons de cette étude sont tous des pierres facettés. Leur source est Madagascar, et seul l'échantillon TO4 provient de façon certaine d' Ambalamahatsara dans la province de Fianarantsoa.



échantillon	couleur	taille	indice de réfraction	biréfringence
TO1	vert	émeraude	1,622 – 1,641	-0,019
TO2	vert bleu	ronde	1,622 – 1,640	-0,018
TO3	bleu pâle	ronde	1,620 – 1,638	-0,018
TO4	rouge foncé	ovale	1,640 – 1,660	-0,020
TO5	rose	émeraude	1,620 – 1,638	-0,018
TO6	rouge-orangé	princesse	1,620 – 1,638	-0,018
TO7	rouge	trillion	1,626 – 1,640	-0,015
TO8	brun jaune	ovale	1,620 – 1,638	-0,018

Les indices de réfraction ainsi que les biréfringences que j'ai mesurés sont conformes à ceux généralement rencontrés dans la littérature pour cette gemme.

L'origine de la couleur dans les tourmalines répond à différents mécanismes parmi lesquels un certain pourcentage d'éléments majeurs, un certain pourcentage d'éléments traces, la combinaison des deux, des transferts de charges entre électrons, des centres colorés.

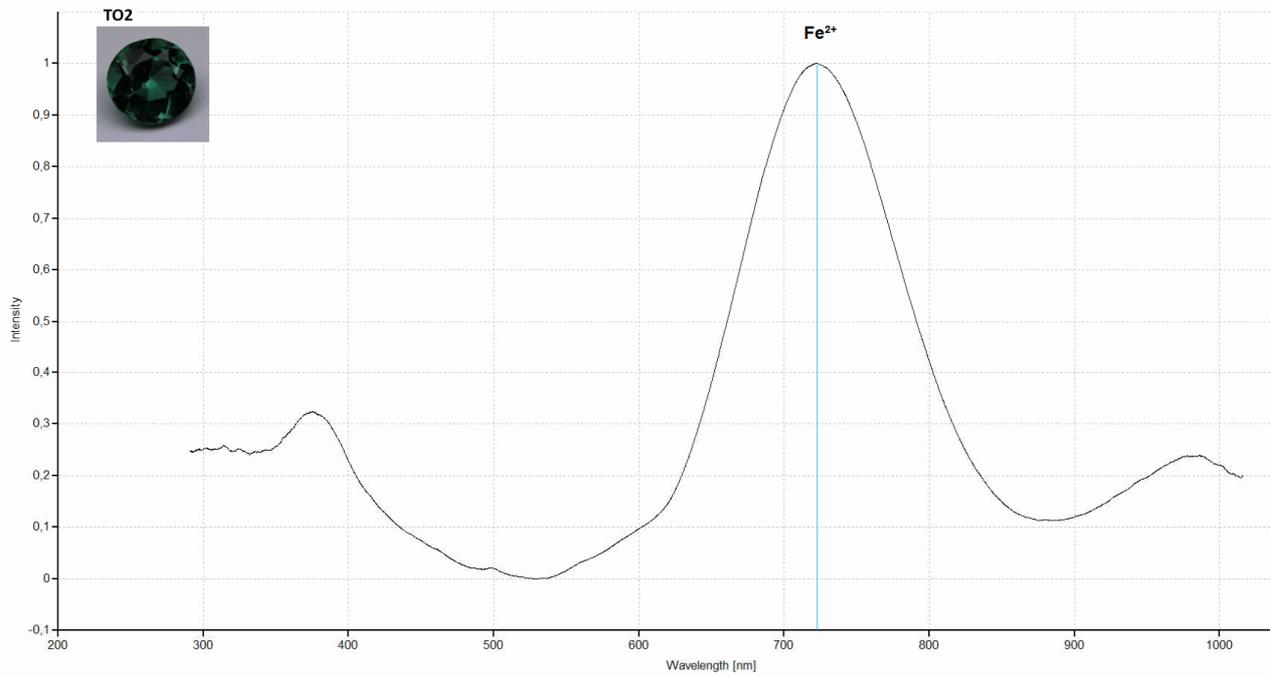
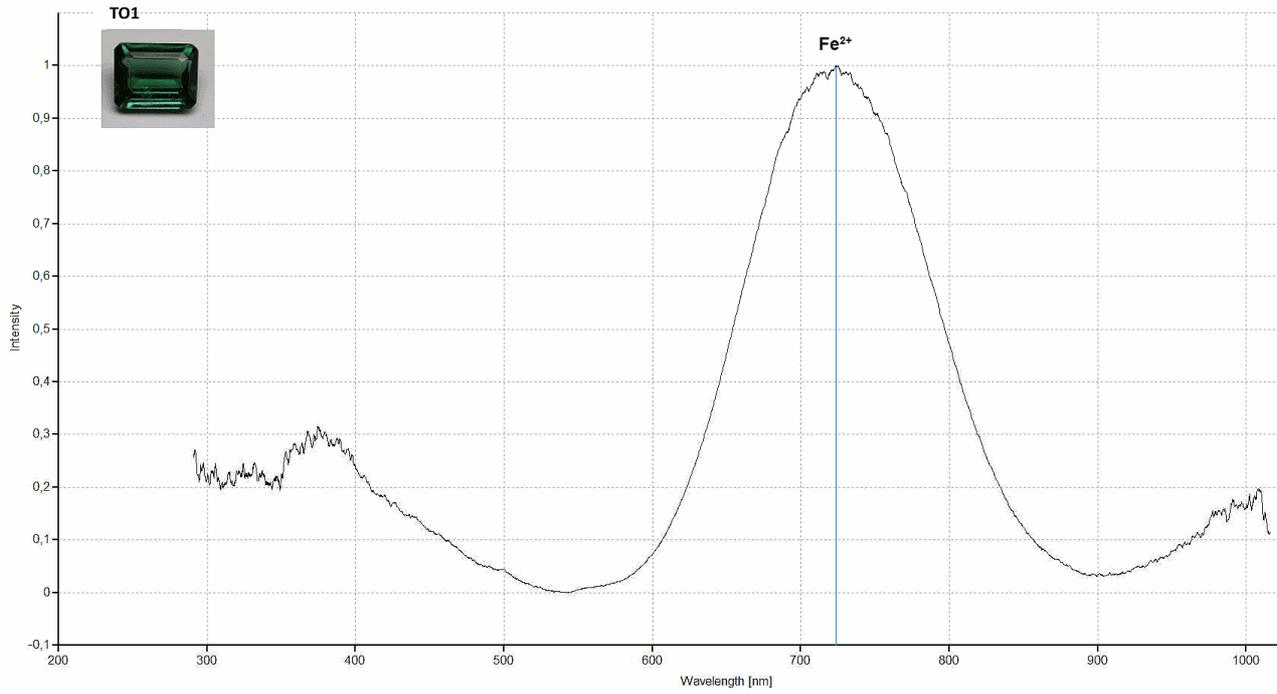
Le tableau succinct de la page suivante résume ces mécanismes (*Fritsch et Rossman*).

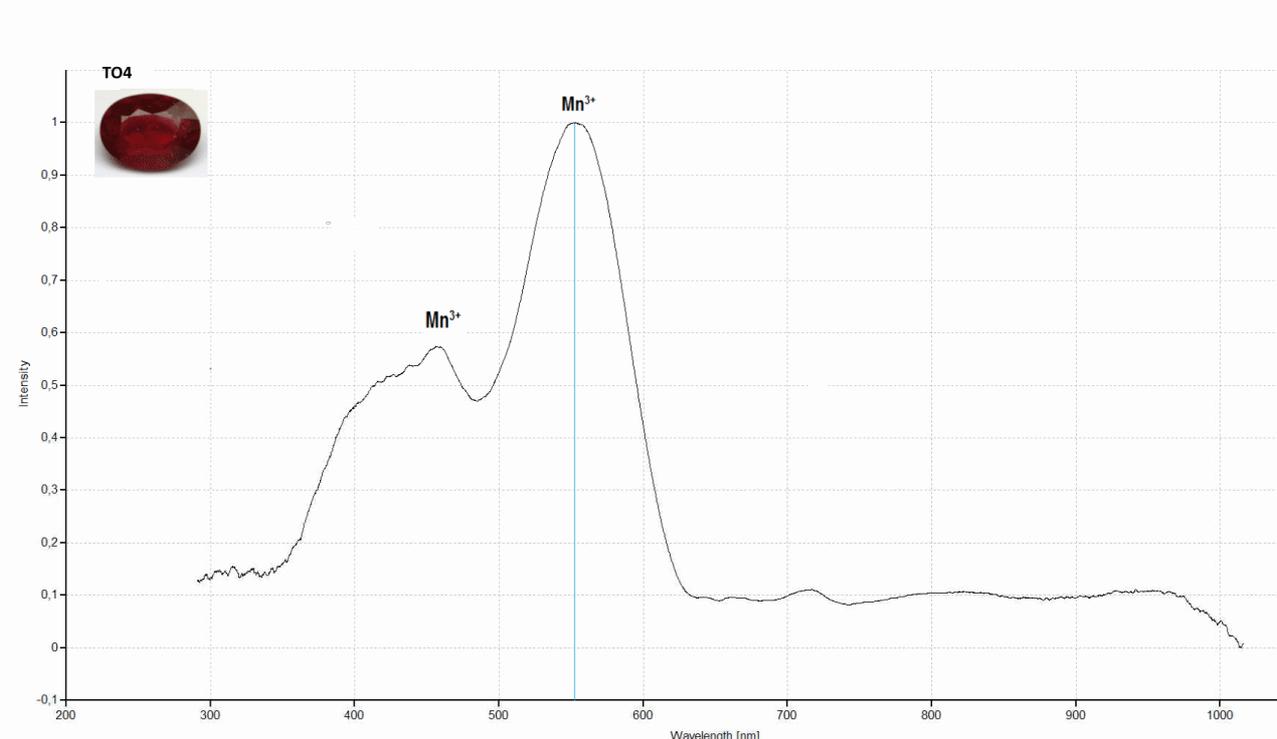
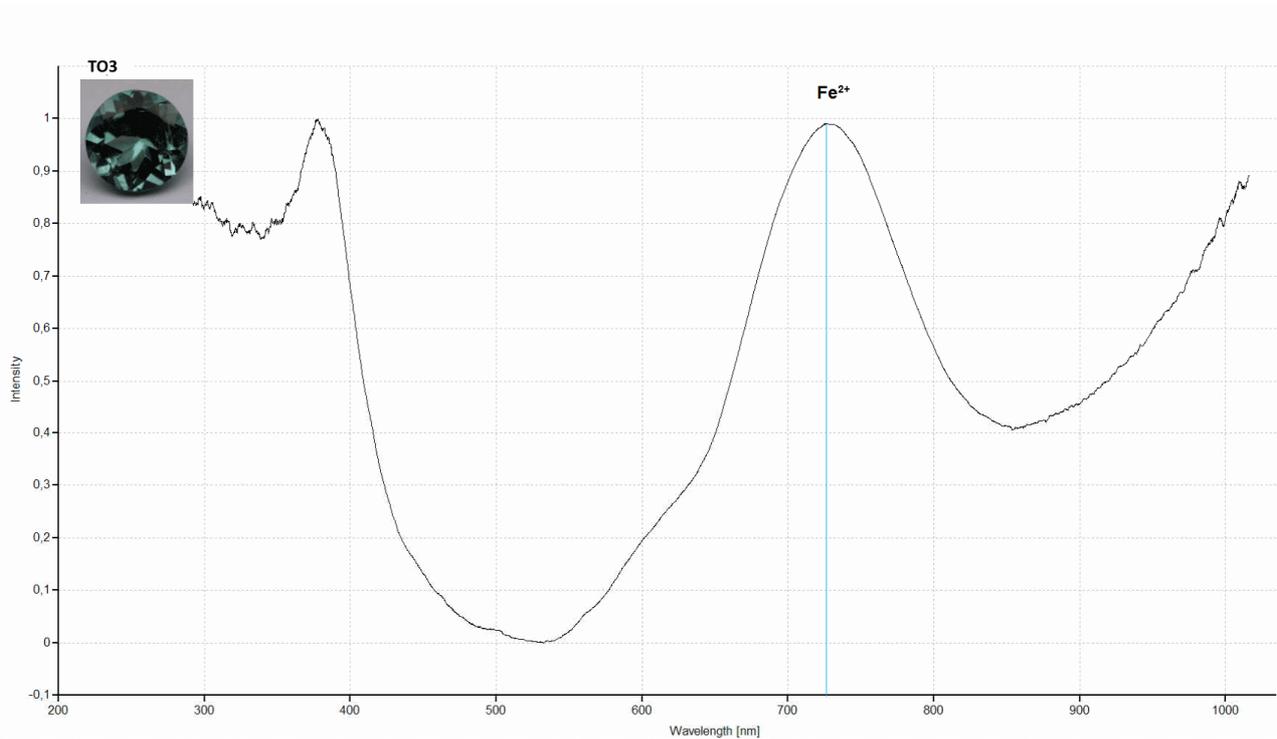
Couleur	Espèces	Causes possibles
Rose	elbaïte, liddicoatite, olénite	→ Mn ³⁺ en élément trace → Mn ²⁺ , Mn ³⁺ transfert de charges → Mn ²⁺ , Fe ³⁺ transfert de charges → centre coloré par irradiation
Rouge	dravite	→ Fe ³⁺
Brun-jaune	dravite, uvite, schörl, buergérite	→ Fe ³⁺ et ou Mn ²⁺ en éléments constitutifs → Ti ⁴⁺ en élément constitutif → Fe ²⁺ , Ti ⁴⁺ , transfert de charges, (pierre pauvre en fer = jaune et si riche en fer = brune).
Brun	dravite	→ Ti ³⁺ , Ti ⁴⁺ , transfert de charges
Vert, Bleu	elbaïte, dravite, schörl, uvite	→ Fe ²⁺ et ou Fe ³⁺ en éléments constitutifs → Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , transfert de charges
Verte	dravite, uvite	→ Cr ³⁺ et ou V ³⁺ , éléments constitutifs
Bleu-jaune	elbaïte	→ Mn ²⁺ , Ti ⁴⁺ , transfert de charges
Bleu	elbaïte (tourmaline Paraïba)	→ Cu ²⁺

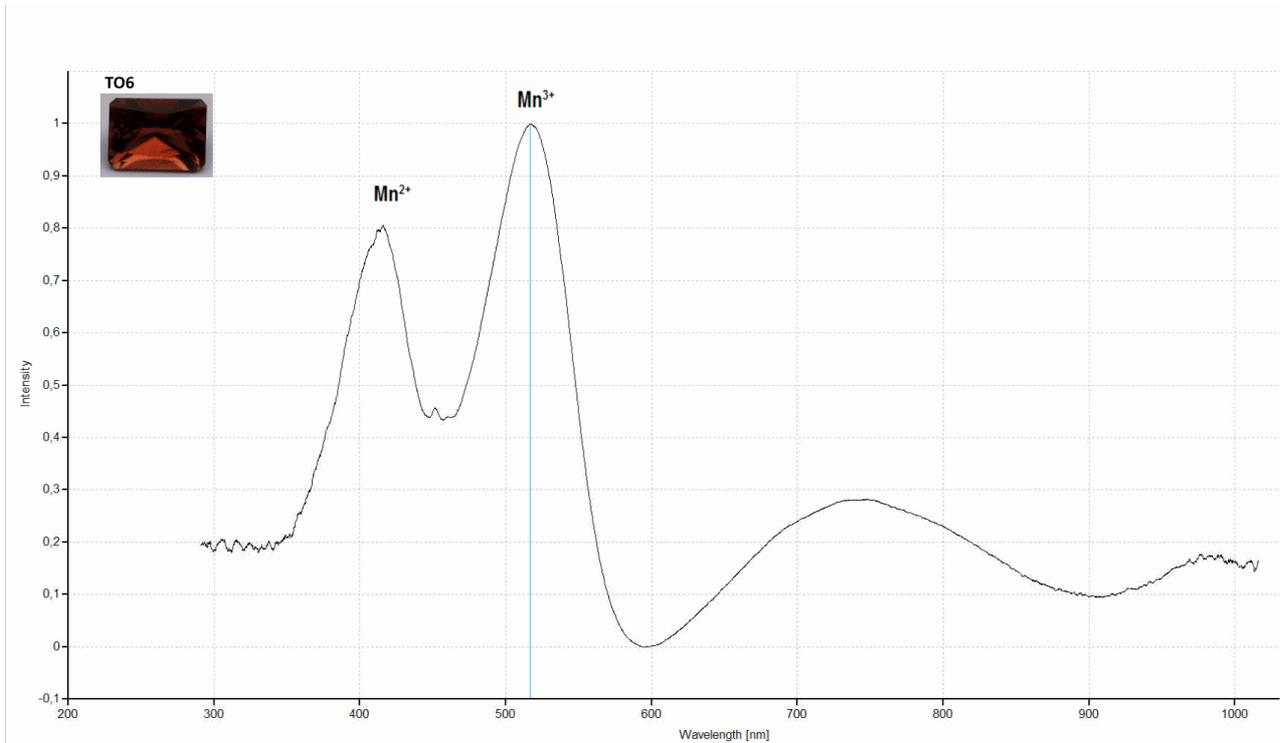
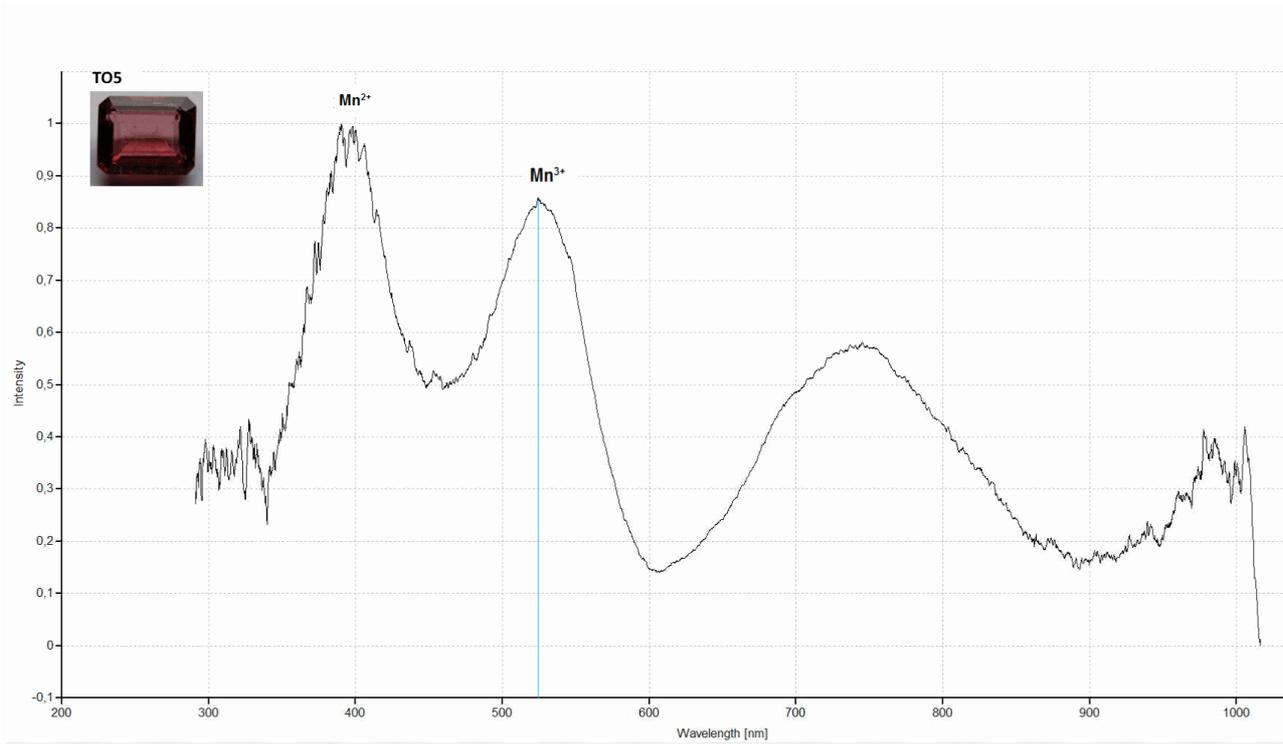
Avec l'aide de Madame Agata Cristol, les huit échantillons ont été analysés au Laboratoire de Gemmologie de Marseille avec un spectroscope UV-Vis-NIR de GL GemSpec et du logiciel Spekwin32.

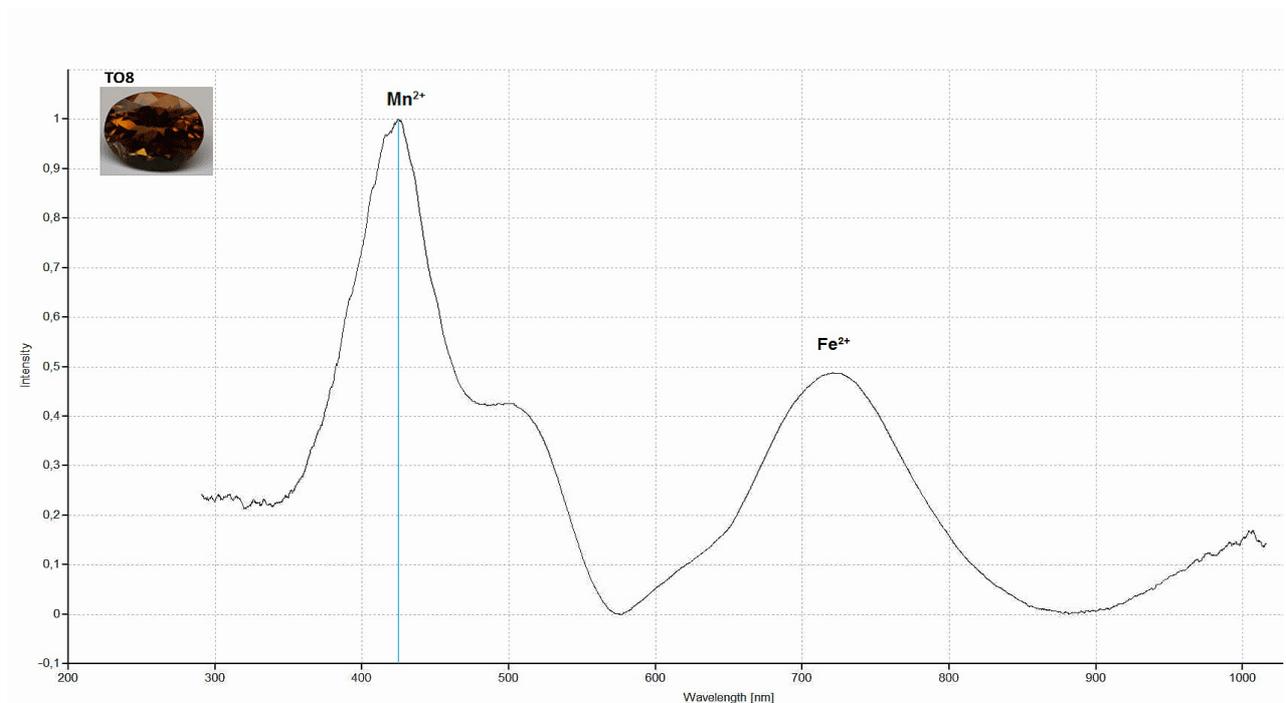
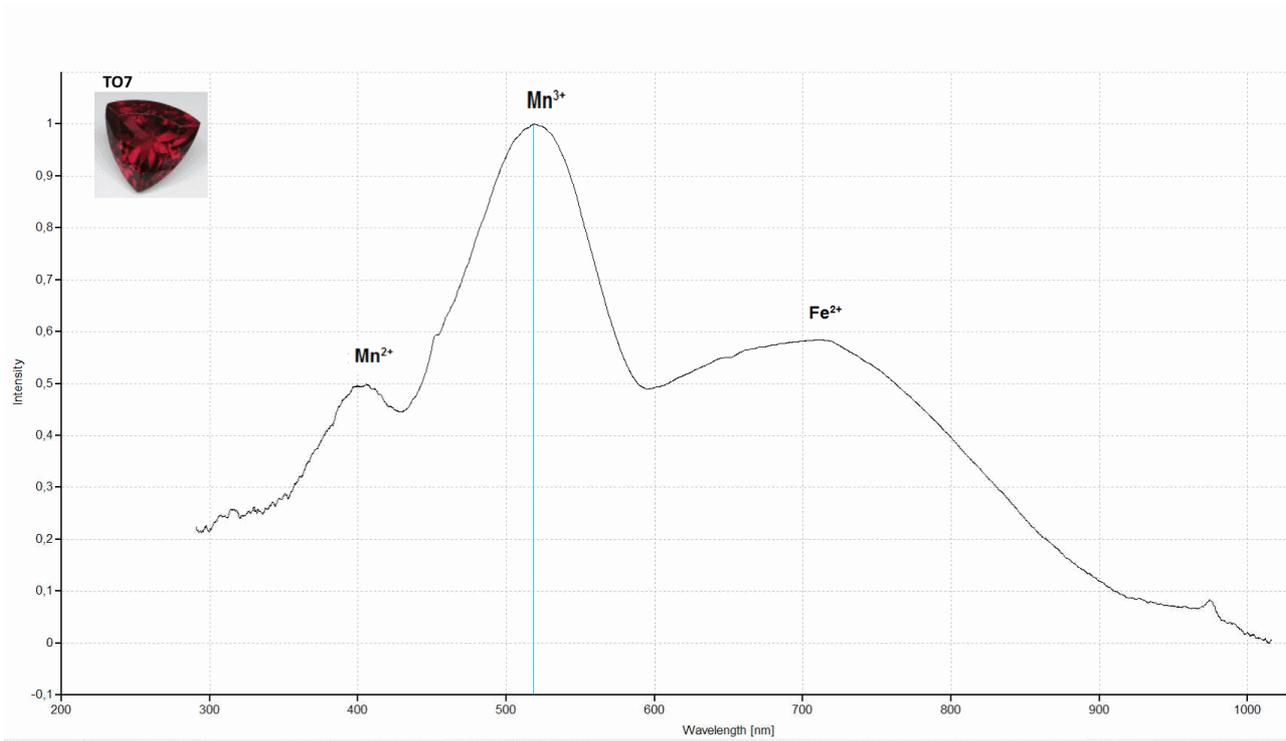
Il est à noter qu'il peut y avoir des variations dans les pics pour un même élément car les mesures ont été faites sans orienter la pierre, ainsi l'on ne sait pas si celle-ci correspond au rayon ordinaire ou extraordinaire.

Les résultats des spectres d'absorptions obtenus et qui sont dans les pages suivantes montrent dans un premier temps une certaine similarité dans les courbes d'absorption.



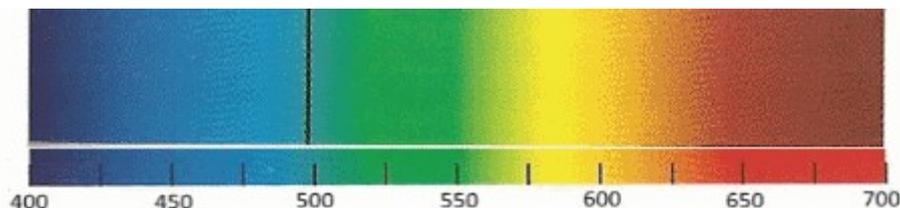






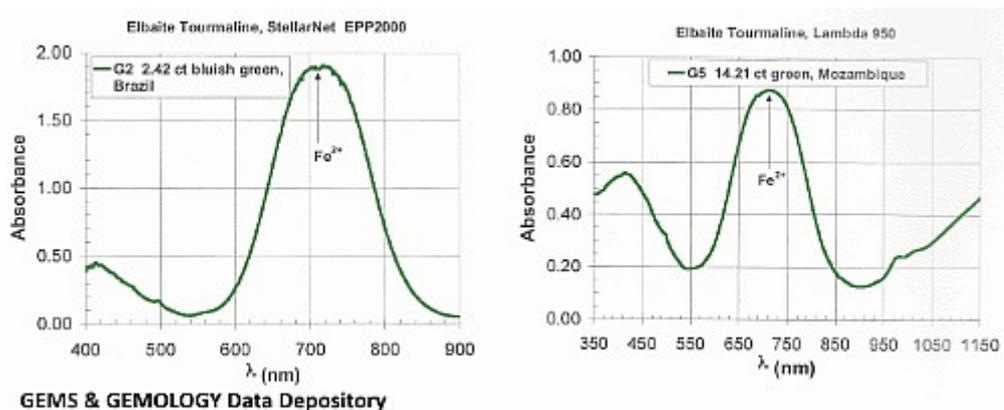
Les spectres des échantillons TO1, TO2 et TO3 sont similaires et présentent une large bande d'absorption entre 650 nm et 900 nm, centrée respectivement à 724 nm, 722 nm et 728 nm due à Fe^{2+} . Ces échantillons vont du vert au vert-bleu.

Ce résultat peut être mis en relation avec le spectre du Fer observable avec un spectroscopie à réseau de diffraction dans les tourmalines vertes et bleues que l'on retrouve dans la publication de *OPL Press (page 56)*. Une absorption générale du rouge soit entre 650 nm (et même un peu avant) et 700 nm, ainsi qu'une raie d'absorption à 498 nm. Cette dernière absorption est également très légèrement apparente sur les trois courbes.



Les courbes de nos trois échantillons peuvent être confrontés à une étude publiée dans la revue *GEMS & GEMOLOGY* en 2009 (*MERKEL Paul B. and BREEDING Christopher M.*).

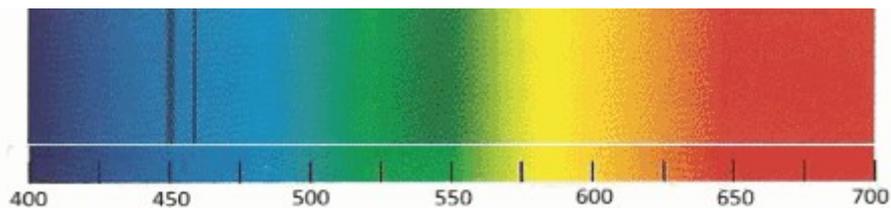
Les spectres ci-dessous, tirés de cette étude ont une similitude avec ceux de nos échantillons, et confirment que leurs coloration est bien due à Fe^{2+} .



L'échantillon TO4 montre une absorption centrée sur 552 nm qui est la marque de Mn^{3+} et d'un autre pic moins important autour de 458 nm pour Mn^{3+} .

Là encore le spectre d'absorption du Manganèse (*OPL Press, page 50*) est en adéquation avec la courbe de cette tourmaline rouge profond.

Une absorption générale du vert, et deux raies à environ 450 nm et 460 nm.

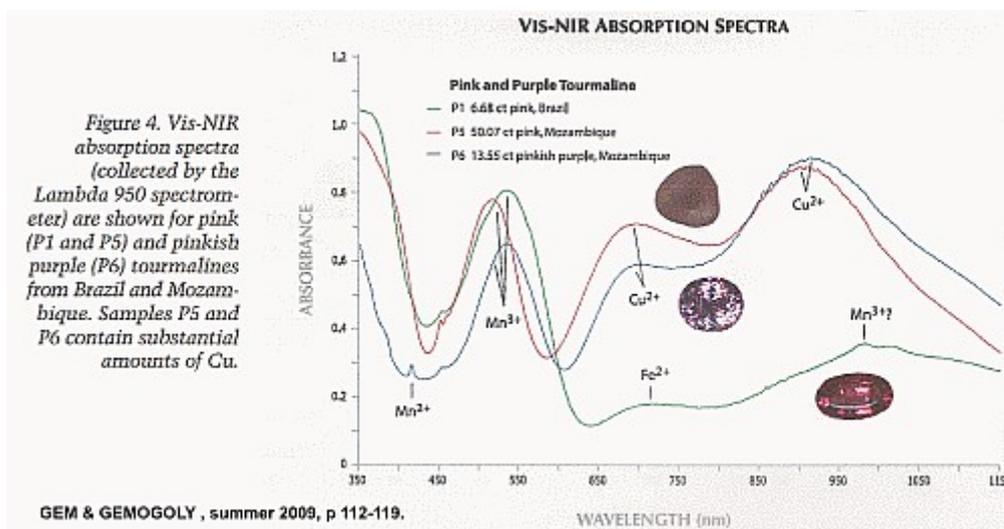


Les spectres des TO5, TO6 et TO7 sont sensiblement les mêmes avec deux absorptions centrées respectivement autour de 400 nm, 415 nm et 406 nm pour Mn^{2+} et d'autres autour de 526 nm, 516 nm et 518 nm pour Mn^{3+} . L'absorption autour de 710-750 nm est due à Fe^{2+} .

Là encore, nos trois échantillons peuvent être comparés avec l'étude parue dans GEMS & GEMOLOGY, et leur échantillon P1 (voir graphique ci-dessous). L'on y retrouve une absorption substantielle à environ 510 – 530 nm due à Mn^{3+} qui contribue à la couleur rose.

Au delà du spectre visible les trois échantillons de notre étude montrent aussi un petit pic proche de 970 nm qui pourrait être également du à Mn^{3+} (échantillon P1 courbe verte).

L'absorption autour de 710-750 nm pour nos trois échantillons est attribuée à Fe^{2+} et non à Cu^{2+} car les tourmalines colorées par le cuivre montrent une absorption autour de 900 nm supérieure à celle autour de 700 nm, ce qui n'est pas le cas pour nos trois échantillons.



Le dernier échantillon TO8 a une absorption totale du violet et bleu, centrée autour de 424 nm due à Mn^{2+} , un épaulement à 500 nm puis une deuxième absorption centrée autour de 720 nm correspondant à Fe^{2+} et qui absorbe une grande partie du rouge. Le spectre montre que seul le vert-jaune, le jaune et l'orange ne sont pas absorbés. L'importante absorption par le Fe^{2+} donnant une teinte brune à la pierre.

Conclusions

En analysant les spectres des huit échantillons, je me suis rendu compte que la spectrométrie d'absorption UV-Vis PIR permettait une analyse fine des éléments impliqués dans le processus de coloration.

Les différents spectres m'ont permis de mettre en évidence que l'absorption par Fe^{2+} dans les trois premiers échantillons est responsable de la couleur vert à vert-bleu.

Le Manganèse est quand à lui responsable de couleurs allant du rose au rouge par une absorption sur une grande partie du spectre lumineux entre 400 nm et 600 nm, ne laissant alors passer que le rouge.

L'association de l'absorption par Mn^{2+} dans le dernier échantillon, TO8, avec Fe^{2+} donne une couleur brun-jaune à la pierre. L'absorption entre 550 nm et 650 nm étant bien moindre, et la teneur en Fer accentuant le brun à la pierre.

L'analyse avec la spectrométrie UV-Vis m'a donc permis de mettre en évidence l'élément chimique responsables de la couleur dans les pierres de l'étude.

Il serait intéressant dans le cadre d'un travail futur, de soumettre non échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) pour connaître leur composition chimique complète et de comparer les résultats avec les éléments colorants tiré de notre étude.

Bibliographie :

CASSEDANNE Jacques, LE CLEAC'H Jean-Michel & LEBRUN Patrice– Tourmalines ;
Minéraux & Fossiles, hors-série n°3 juin 1996

DARRELL HENRY

<http://www.geol.lsu.edu/henry/Research/tourmaline/TourmalineToday.htm>

FRITSCH Emmanuel et R. ROSSMAN George R. – L'Origine de la Couleur dans les Gemmes,
Revue Française de Gemmologie, n°137 de 1999, n° 140 de 2000, n° 141/142 et 143 de 2001.

HAWTHORNE F.C. and HENRY D. – Classification of the mineral of the tourmaline group.
European Journal of Mineralogy, vol. 11, p.201-215

LAUF Robert J. – Collector's guide to the tourmaline group – Schiffer, 2011

MERKEL Paul B. and BREEDING Christopher M. - Spectral differentiation between copper and
iron colorants in gem tourmalines, GEM & GEMOLOGY summer 2009 p.112-119

ROSSMAN George R. – Mineral spectroscopy server.

<http://minerals.caltech.edu/FILES/Visible/tourmaline/index.htm>

SCHUMANN Walter – Pierre Précieuses fines et ornementales ; Delachaux et Niestlé, éd. 2014

WINTER Colin H. – A Students' Guide To Spectroscopy ; OPL Press 2nd reprint 2008

Alain CHAUVERON

Projet de diplôme Gem-A

n° 811625 - Avril 2016