Identification des principaux minéraux cristallisés

(partie 1)

TP AVG

18/10/2023

AVG
ASSOCIATION VENDEENNE
DE GEOLOGIE

Plan du TP 1

1- Formation et origine des minéraux cristallisés
2- Où trouver des minéraux cristallisés ?
3- L’habitus (ou forme générale)
4- La couleur (et son origine)
5- La fluorescence

1- Formation et origine des minéraux cristallisés

Préalable : Quelle différence existe-t-il entre un minéral et un cristal ?

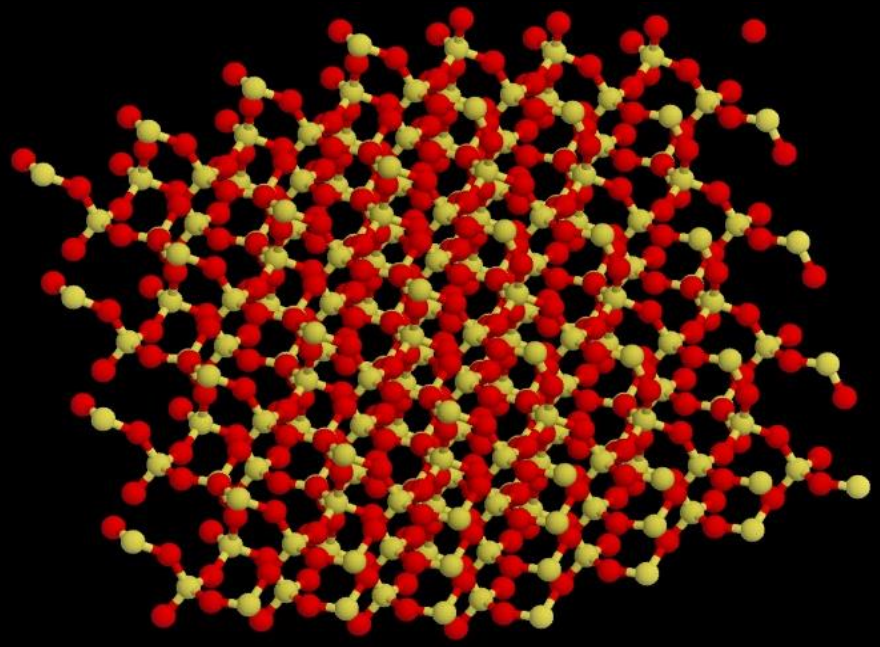
Il n'y a que peu d'ambiguïté sur la notion de cristal.

Un cristal est le plus souvent un solide, dont les atomes ou les ions ou les molécules constitutifs sont arrangés de manière régulière et périodique dans l'espace.
Les atomes, les ions ou les molécules sont disposés selon des plans, séparés les uns des autres par des intervalles bien définis et se recoupant selon des angles bien précis.

Mais ça, on ne peut le constater qu'après étude par diffraction des rayons X.

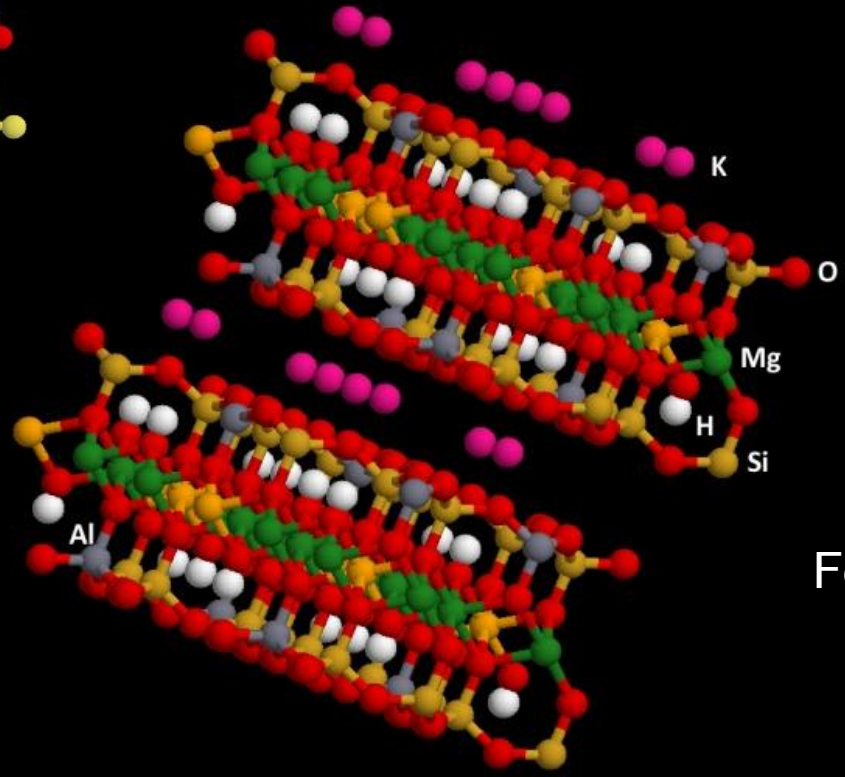
Du fait de cet agencement régulier et périodique des atomes, des ions ou des molécules, un cristal va par conséquent présenter dans la nature, souvent mais pas toujours, une ou des belles formes géométriques bien caractéristiques.

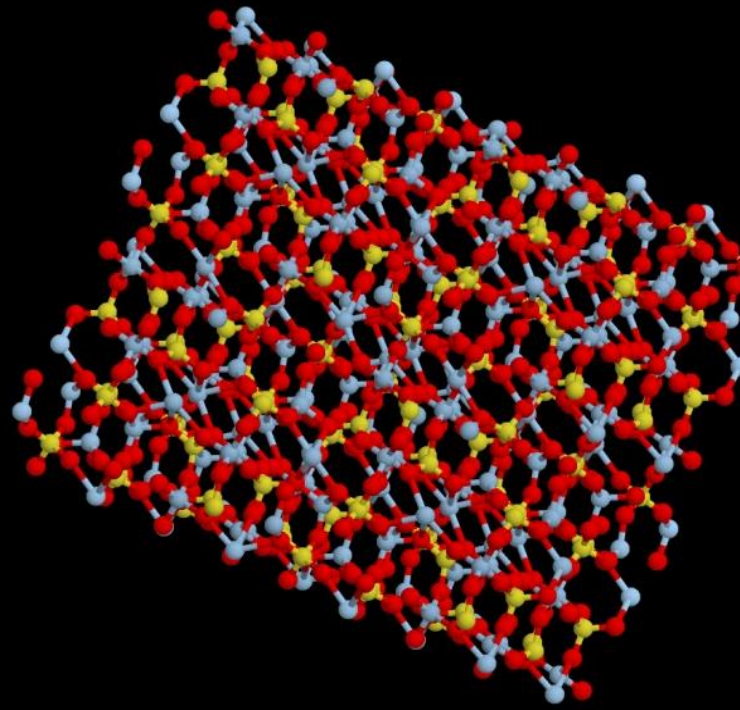
Par exemple, la calcite ($CaCO_3$) cristallise souvent sous la forme de beaux rhomboèdres.



Quartz : SiO_2

Biotite : $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$





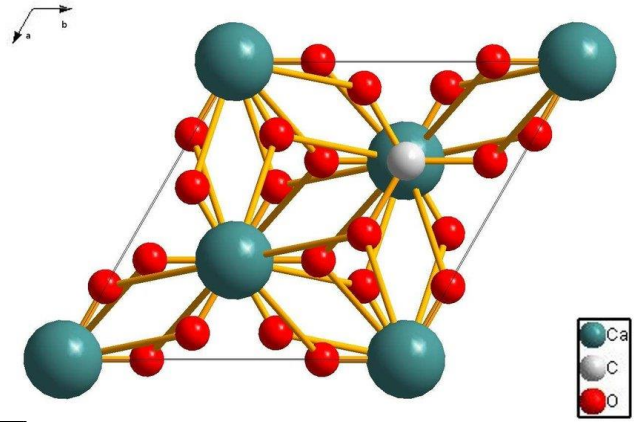
Feldspath (Anorthite) : $Ca(Al_2SiO_8)$

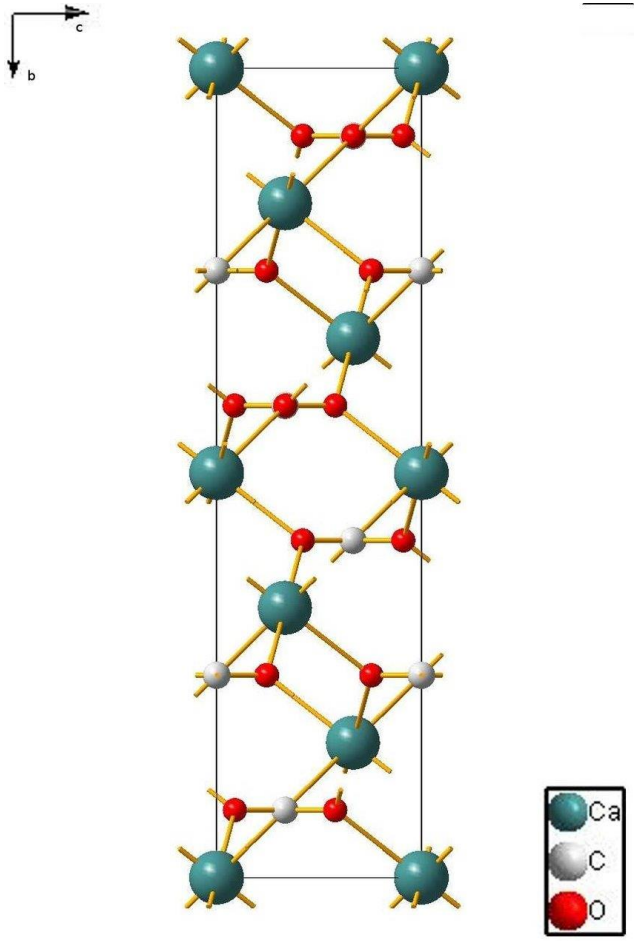
Calcite éclatée ($CaCO_3$)

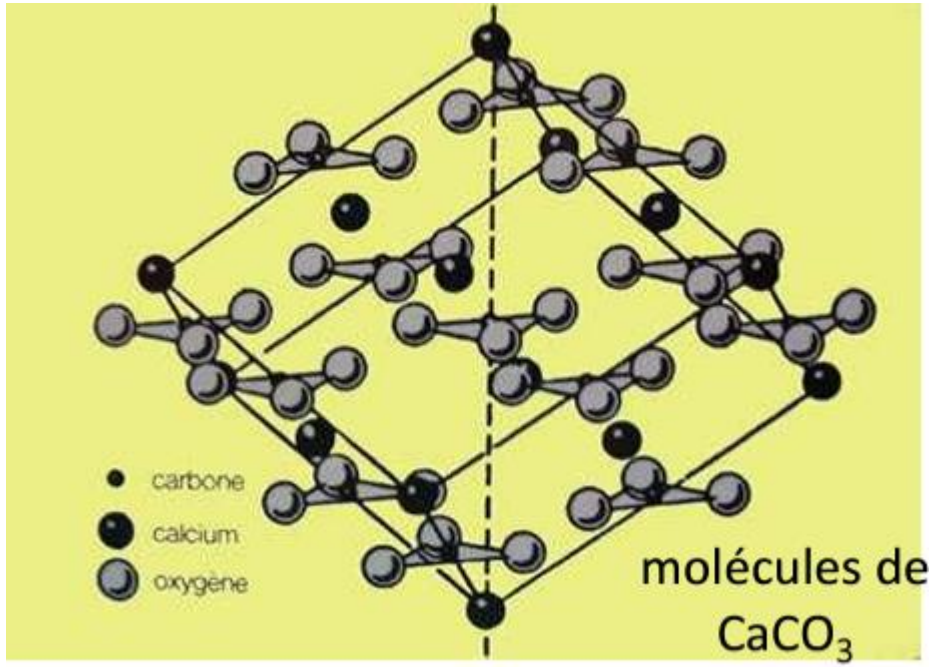
On peut casser un gros cristal de calcite en cristaux de plus en plus petits qui présentent toujours le forme de rhomboèdres.

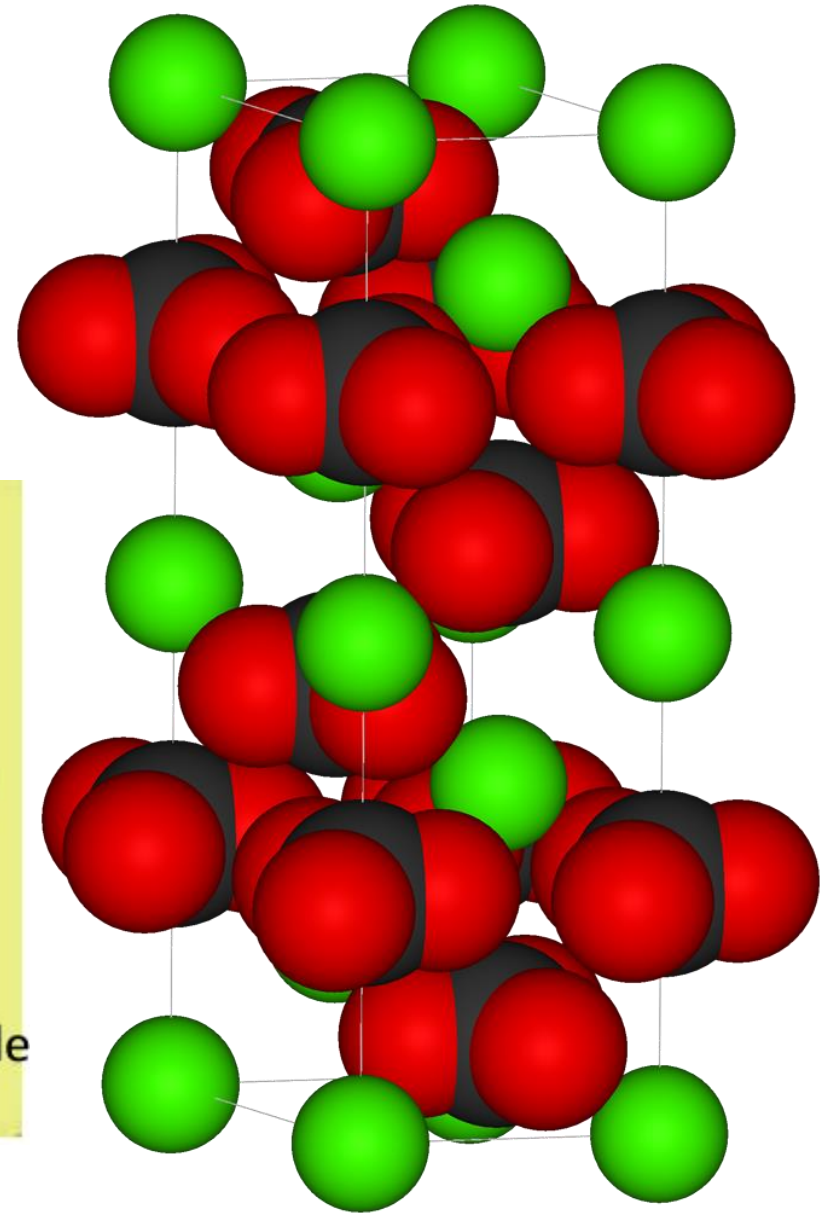
On pourrait alors penser que le plus petit rhomboèdre que l'on puisse obtenir ne renferme qu'une molécule de carbonate de calcium soit 1 atome de calcium, 1 atome de carbone et 3 atomes d'oxygène.

La diapositive suivante montre que ce n'est pas le cas. Le plus petit rhomboèdre que l'on obtient et qui correspond à l'unité cristallographique de la calcite, à la brique élémentaire de la calcite ou « maille » renferme beaucoup plus d'atomes !


a
b
Ca
C
O

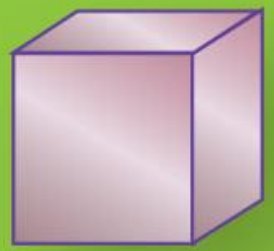

c
b
Ca
C
O


carbone
calcium
oxygène
molécules de
$CaCO_3$



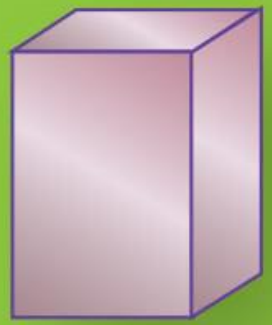
Cubique

Bases : 2 carrés,
Faces : 2 carrés



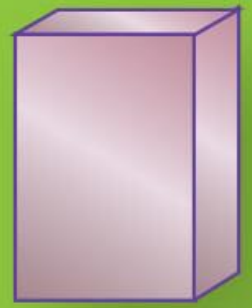
Quadratique

Bases : 2 carrés,
Faces : 4



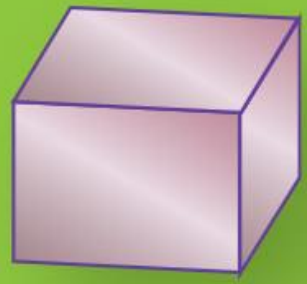
Orthorhombique

Bases : 2 rectangles
Faces : 4 rectangles



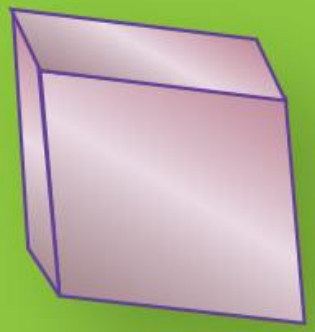
Monoclinique

Bases : 2 rectangles
Faces : 2 rectangles,
2 parallélogrammes



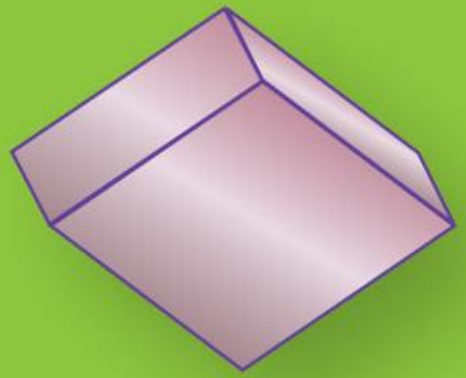
Triclinique

Bases : 2 parallélogrammes
Faces : 4 parallélogrammes



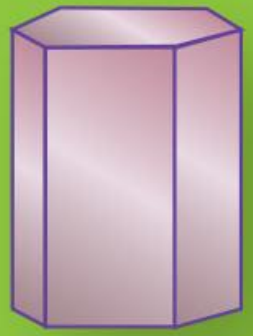
Rhomboédrique

Bases : 2 losanges
Faces : 4 losanges



Hexagonal

Bases : 2 hexagones
Faces : 6 rectangles



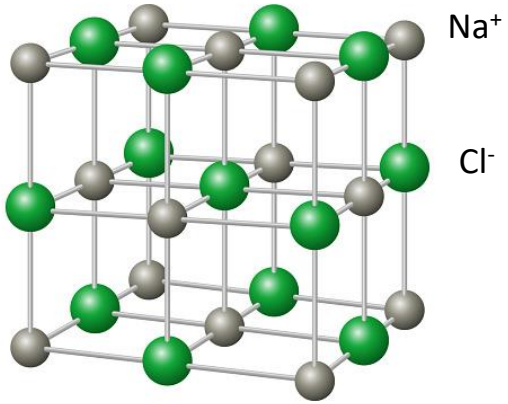
Et qu’on le veuille ou non !!!!

- chaque grain de sel de marais salant est **un cristal de chlorure de sodium**, même s’il n’est pas tous tout-à-fait cubique,
- chaque grain translucide de sable de plage est un **cristal de quartz** même s’il n’est pas tout-à-fait hexagonal et plutôt arrondi !

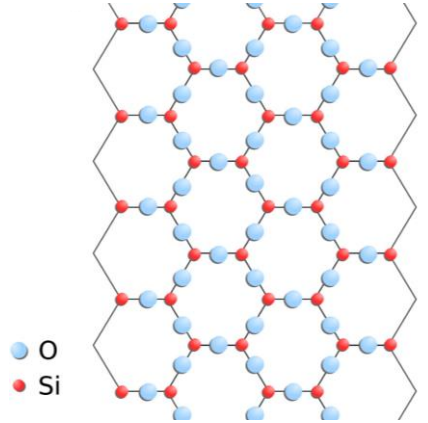
Sel de marais salant
Chaque grain est un cristal de chlorure de sodium.

Sable de plage
Chaque grain translucide constitué de quartz est un cristal.

Chlorure de sodium
Formule chimique : Na^+Cl^-



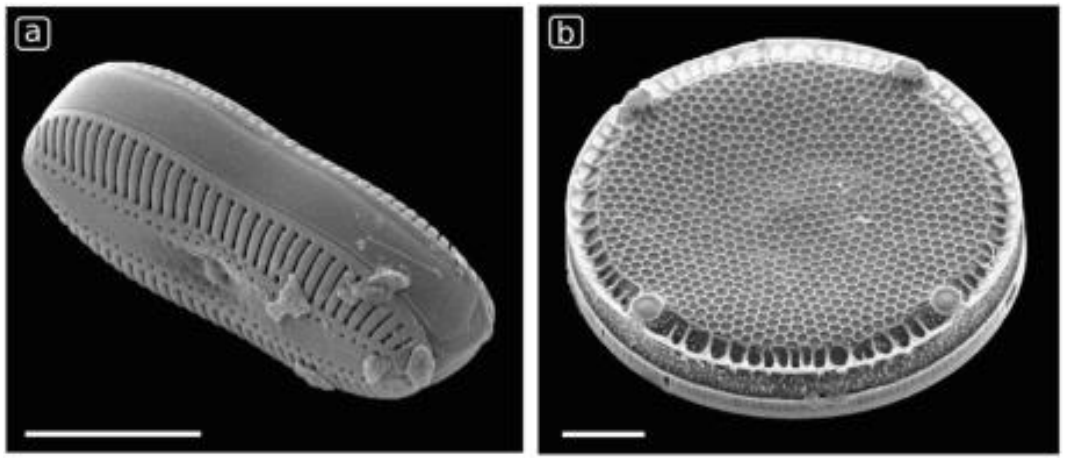
Quartz
Formule chimique : SiO_2



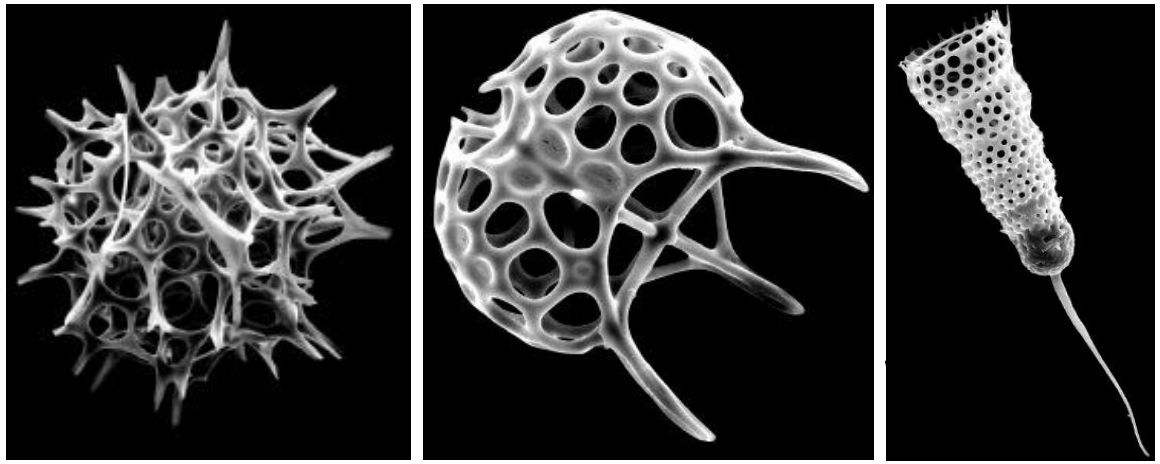
À l'état cristallin s'oppose à l'état amorphe (ou vitreux) qui caractérise un solide dans lequel les atomes ne présentent pas l'arrangement périodique évoqué ci-dessus.

La frustule des Diatomées ou encore le test des Radiolaires sont constitués de silice SiO_2. Ils ont la même composition chimique que le quartz mais cette silice n'est pas à l'état cristallisé mais à l'état amorphe.

De même, le verre, fabriqué à partir de sable pur, de silice a une structure amorphe. Les dénominations de « Cristal d'Arques » ou de « Cristal de Baccara » sont donc inexactes.

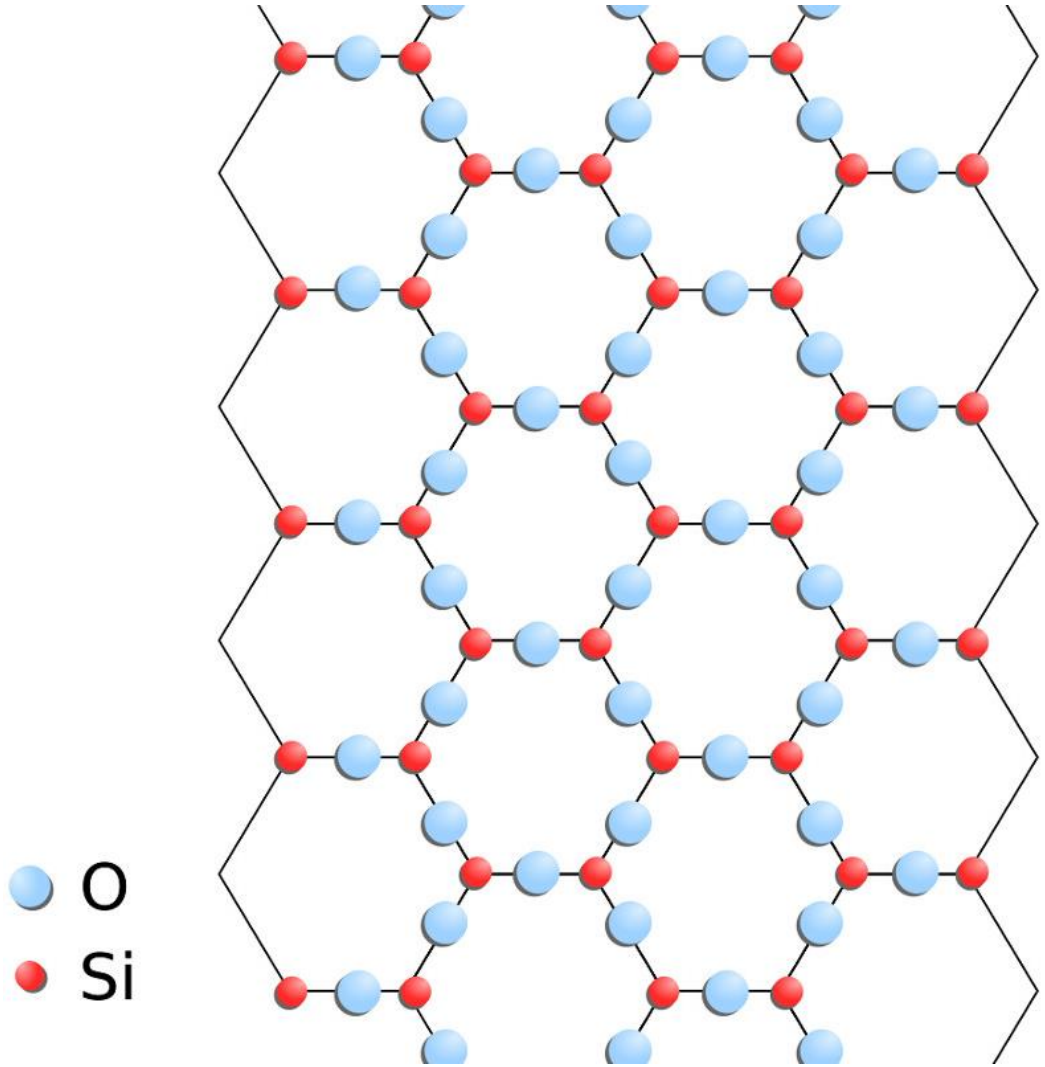


Frustules de Diatomées

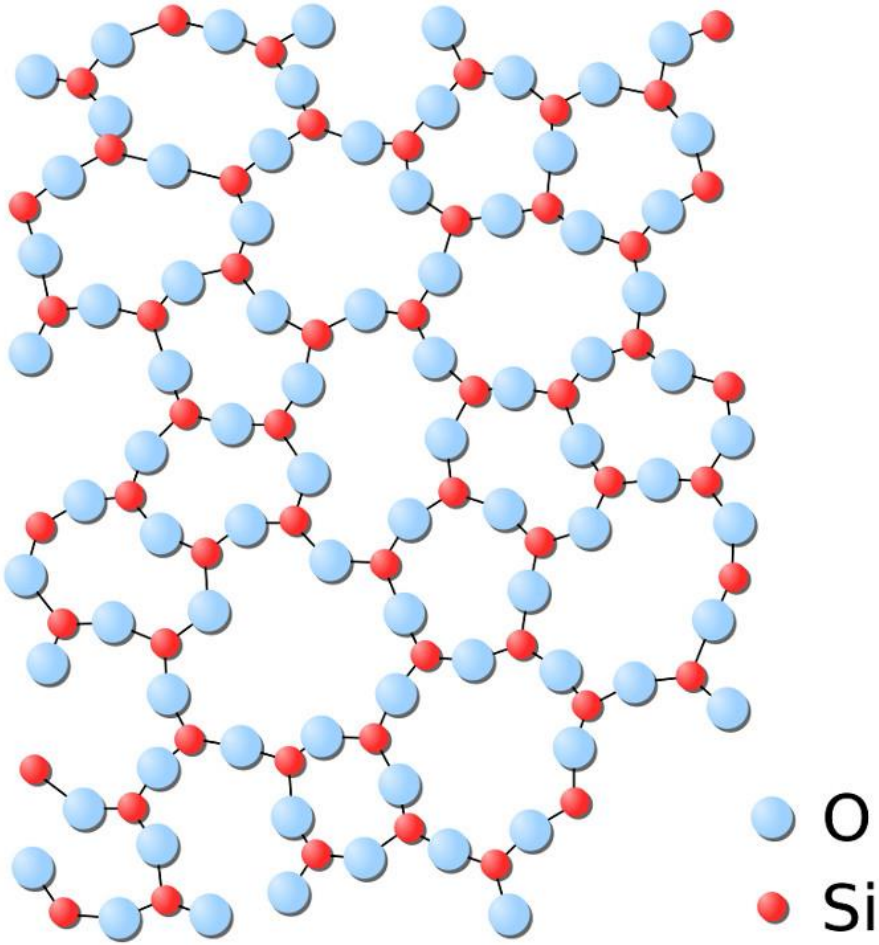


Tests de Radiolaires

Quartz : Silice (SiO_2) à l'état cristallisé



Exemple de verre : Silice (SiO_2) à l'état amorphe



Pour beaucoup de minéralogistes, le terme « minéral » est une façon abrégée de dire « espèce minérale ».

Pour eux, il s'agit d'un solide homogène qui existe dans la nature et qui se caractérise par une composition chimique bien précise, qui possède donc une formule chimique donnée.

À un minéral correspond une formule chimique.

Mais pas pour tous !

Cristal : Corps solide pouvant affecter une forme géométrique bien définie et caractérisé par une répartition régulière et périodique des atomes dans l'espace.

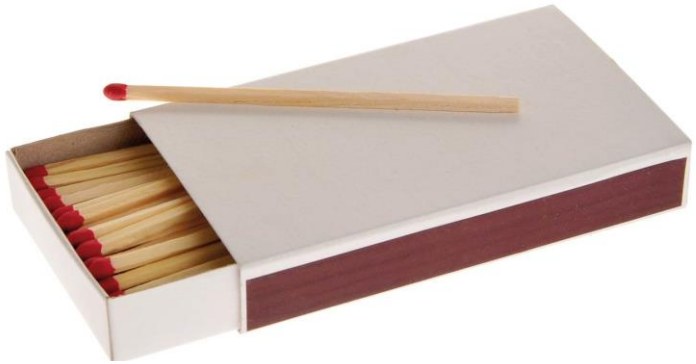
Minéral : Solide naturel homogène, caractérisé par une structure atomique ordonnée et une composition chimique précise, et constituant les roches de la croûte terrestre.

Pour faire simple et pour nous :

À la notion de minéral, on associe une formule chimique : on considère donc la matière, le contenu.

À la notion de cristal, on associe la disposition périodique des atomes, des ions ou des molécules dans l'espace, disposition qui se répercute dans la forme géométrique du tout, du contenant.

Minéral = une allumette !



Cristal d'allumette = c'est la boite de forme orthorhombique dans laquelle les allumettes sont bien ordonnées.

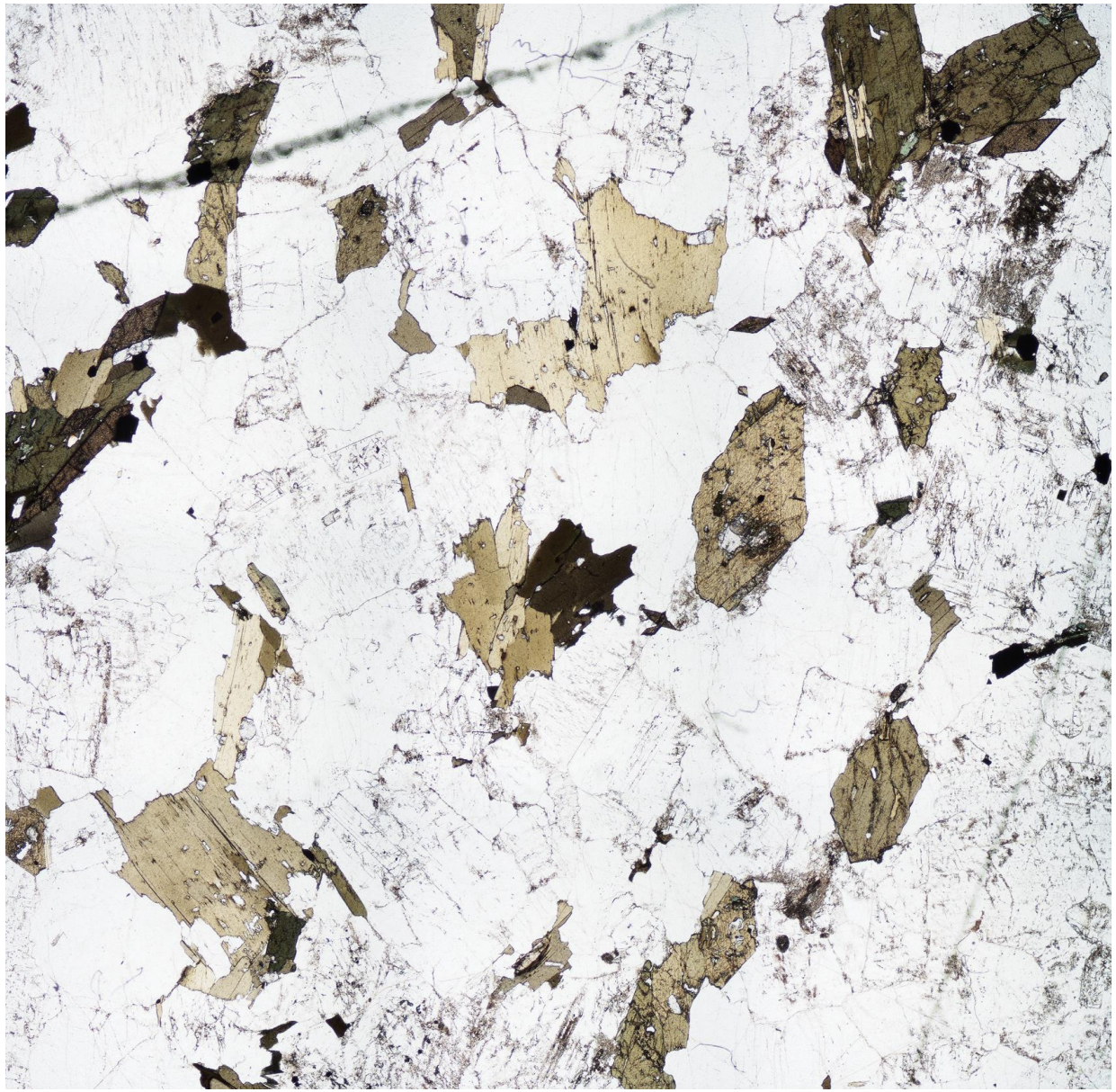
Minéral = un morceau de sucre !

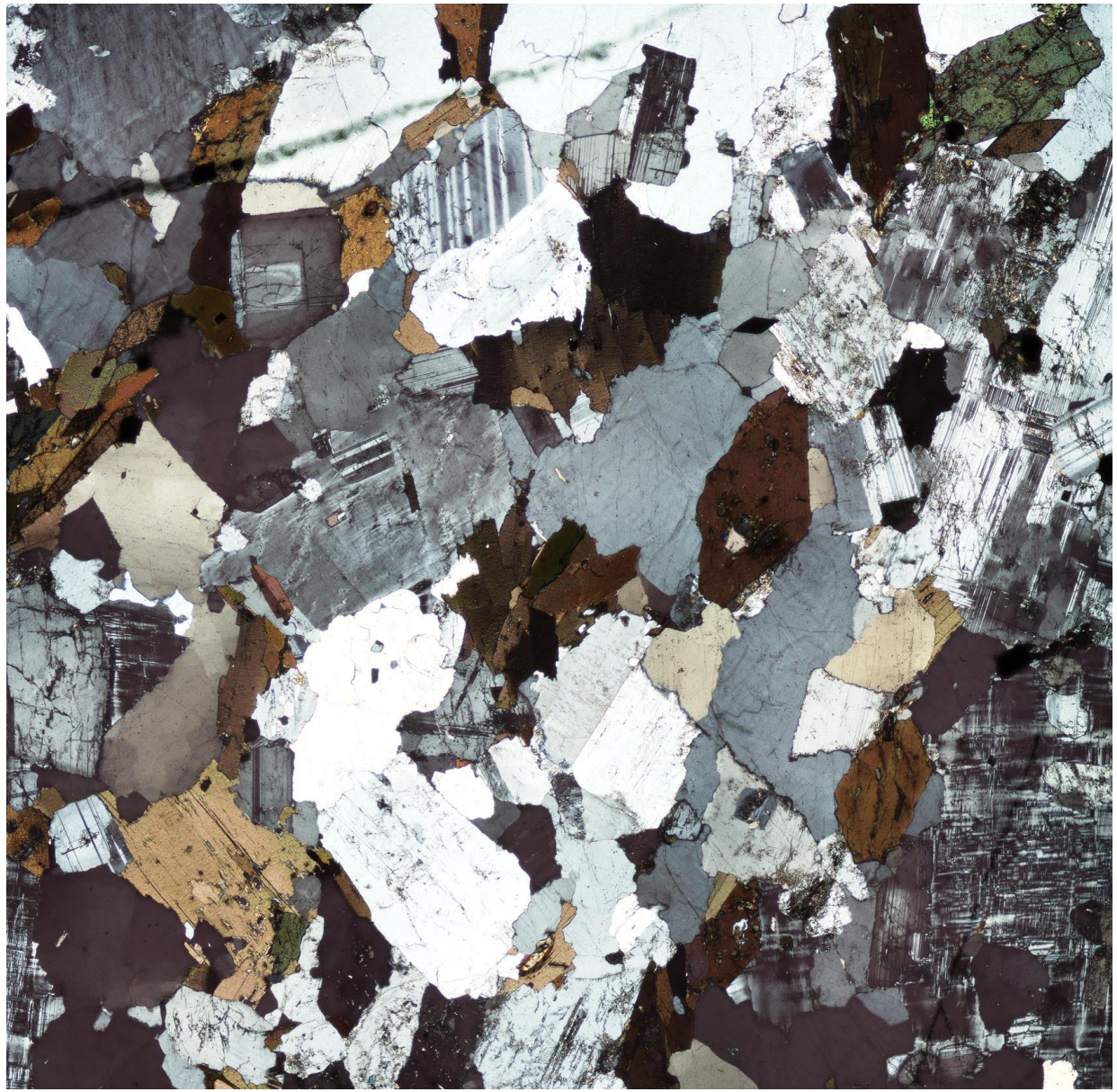
Cristal de sucre = c'est la boite de forme orthorhombique dans laquelle les morceaux de sucre sont bienrangés.

L’origine des minéraux cristallisés

1) Une origine magmatique

Cristallisation d'un liquide qui, par refroidissement, passe de l'état liquide à solide



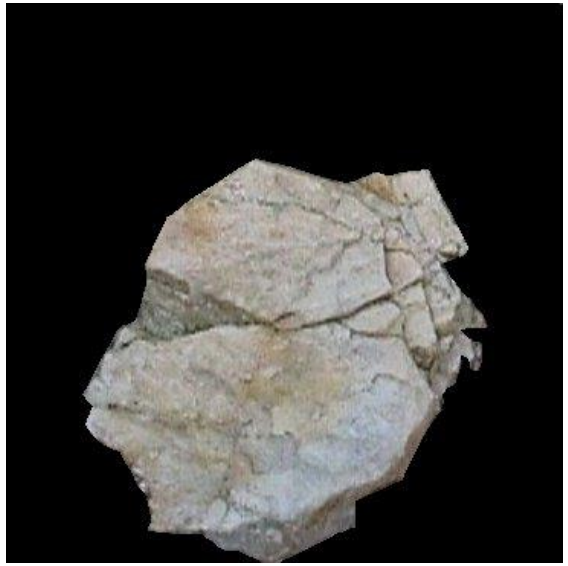


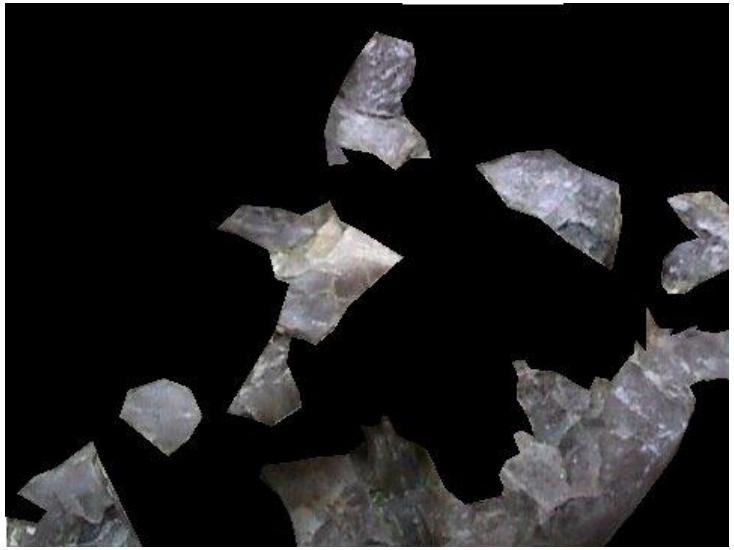
Granite = roche holocristalline

Basalte = roche hémicristalline

2) Une origine pneumatolitique

Précipitation chimique à partir de vapeurs chaudes sursaturées lors de la phase finale de cristallisation d'un magma.





https://www.pedagogie.ac-nantes.fr/sciences-de-la-vie-et-de-la-terre/enseignement/ressources-pedagogiques/identification-des-mineraux-dans-une-pegmatite-et-un-granite-144159.kjsp?

La pegmatite est formée de gros cristaux de quartz, de feldspath potassique, de muscovite et de biotite, avec souvent d'autres minéraux comme la tourmaline, le béryl et la topaze.

Elle est souvent associée au granite et à l'aplite.

Mais à la différence de ces deux roches, **la pegmatite n'est pas une roche magmatique**. Elle n'a pas cristallisé à partir d'un liquide silicaté, mais à partir d'un fluide hydraté résiduel de haute température qui s'est échappé de la chambre magmatique en toute fin de cristallisation du magma granitique. **C'est une roche pneumatolytique**.

Ce fluide est non seulement très riche en eau mais aussi en éléments chimiques dits incompatibles comme le bore, le beryllium c'est-à-dire des éléments dont les dimensions n'ont pas permis leur intégration dans les structures cristallines des minéraux silicatés communs du granite c'est-à-dire les feldspaths et les micas. De ce fait, ces éléments vont se concentrer dans un premier temps dans le magma résiduel pour finir dans les fluides hydratés.

Ces liquides chauds du fait de leur richesse en eau sont donc très mobiles. Ils sont en même temps riches en silice. Ils vont emprunter les failles qui surmontent le batholite de granite.
Et là, en refroidissant au contact de l'encaissant, de l'eau météoritique, les éléments chimiques incompatibles qu'ils transportent vont s'associer rapidement pour donner de grands cristaux, parfois même de dimension métrique. Le bore va entrer dans la structure de la tourmaline, le béryllium dans celle du béryl.

La coexistence de l'aplite et de la pegmatite s'explique par la séparation du fluide hydraté depuis le liquide silicaté résiduel qui provient du magma granitique lors de la fin de cristallisation du corps granitique. Les magmas granitiques du type de celui du Complexe des Sables-d'Olonne prennent naissance à une dizaine de kilomètres de profondeur au sein de l'écorce continentale, au cours d'un processus d'anatexie qui combine un apport de chaleur et une décompression. Le liquide granitique bien que très visqueux remonte dans l'écorce car il est de plus faible densité que les roches environnantes. Perdant de la chaleur et se décomprimant, le liquide commence à cristalliser. C'est un phénomène très lent qui prend des centaines de milliers d'années. Or, caractéristique très particulière, lorsqu'il se solidifie, le granite augmente de volume, comme la glace à partir de l'eau. De ce fait la densité diminue, ce qui accroît le contraste de densité avec l'encaissant. Le granite, en cours de cristallisation et relativement plastique remonte en masse sous la forme d'un diapir, à la manière des diapirs de sel qui remontent dans les formations sédimentaires, du fait de leur plus faible densité.

Une autre caractéristique essentielle du magma granitique est qu'il est riche en eau, entre 3 et 5% en proportion pondérale. Cette eau potentielle est sous forme d'ions OH^- et H^+ à l'état dissous dans le liquide silicaté. Ces ions participent à la cristallisation des micas qui sont parmi les premiers minéraux à se former en utilisant silicium, aluminium, potassium, fer et magnésium. Si, Al et K sont abondants ; mais Fe et Mg sont en quantité limitée dans un magma dit « acide ». Avec l'épuisement de Fe et Mg, la formation des micas se termine. Commence alors celle des feldspaths. Or ces minéraux ne consomment pas d'ions OH^- qui sont encore abondants.

Avec la cristallisation des minéraux, la quantité de liquide diminue. En conséquence, la concentration des ions inutilisés augmente. Cet accroissement concerne particulièrement les ions OH- et H+ qui forment potentiellement de la vapeur d'eau dissoute dans le liquide silicaté, mais il concerne aussi les ions dits pneumatophiles et tous les gaz dissous et non utilisés comme le CO_2, le chlore, le soufre et le fluor.

Le réservoir magmatique du futur granite est soumis à la pression lithostatique. Cette pression correspond à la pression exercée par la colonne de roches située au-dessus du réservoir. Elle n'est pas orientée et s'exerce dans les trois directions de l'espace. Elle décroît au fur et à mesure de la montée du diapir. En revanche, la pression de vapeur au sein du magma augmente avec la diminution de volume du liquide résiduel du fait de la non-utilisation de cette vapeur dans les minéraux qui cristallisent. En arrivant vers 2 à 3 kilomètres de profondeur, la pression de vapeur dépasse la pression lithostatique. On assiste alors à une séparation des gaz et du liquide silicaté. En sub-surface, le liquide migre vers la bordure du granite solidifié pour donner de l'aplite, tandis que les fluides gazeux s'échappent par les fractures de l'encaissant pour donner des pegmatites puis du quartz.

Que se passe-t-il au toit du pluton ?
C'est ce que l'on a observé à Chaillé et à Saint-Nicolas de La Chaume et qu'illustre la diapositive suivante.
Au cœur du pluton, avec la déperdition thermique, les températures de cristallisation des minéraux dont la composition correspond à celle du magma sont progressivement atteintes. Le granite se forme avec sa texture grenue. En bordure, du fait du gradient thermique au contact de l'encaissant crustal froid, le temps de cristallisation est plus limité et la texture est microgrenue. À l'extrême bordure, la température atteint les valeurs de l'eutectique. Les derniers liquides silicatés cristallisent sous forme d'aplite qui s'injecte dans les fractures de l'encaissant. Il reste alors les fluides hydratés riches en silice, silico-aluminates alcalins et divers éléments pneumatophiles.

Ces fluides sous très forte pression de vapeur s'infiltrent dans toutes les discontinuités mécaniques de la couverture, fractures et interfaces entre les bancs rocheux. C'est l'origine des coupoles de pegmatite et des multiples filons, d'abord quartzo-feldspathiques et micacés, puis simplement quartzeux.

D'après André Pouclet
Bulletin de l'AVG n°17 (2017)

Document André Pouclet

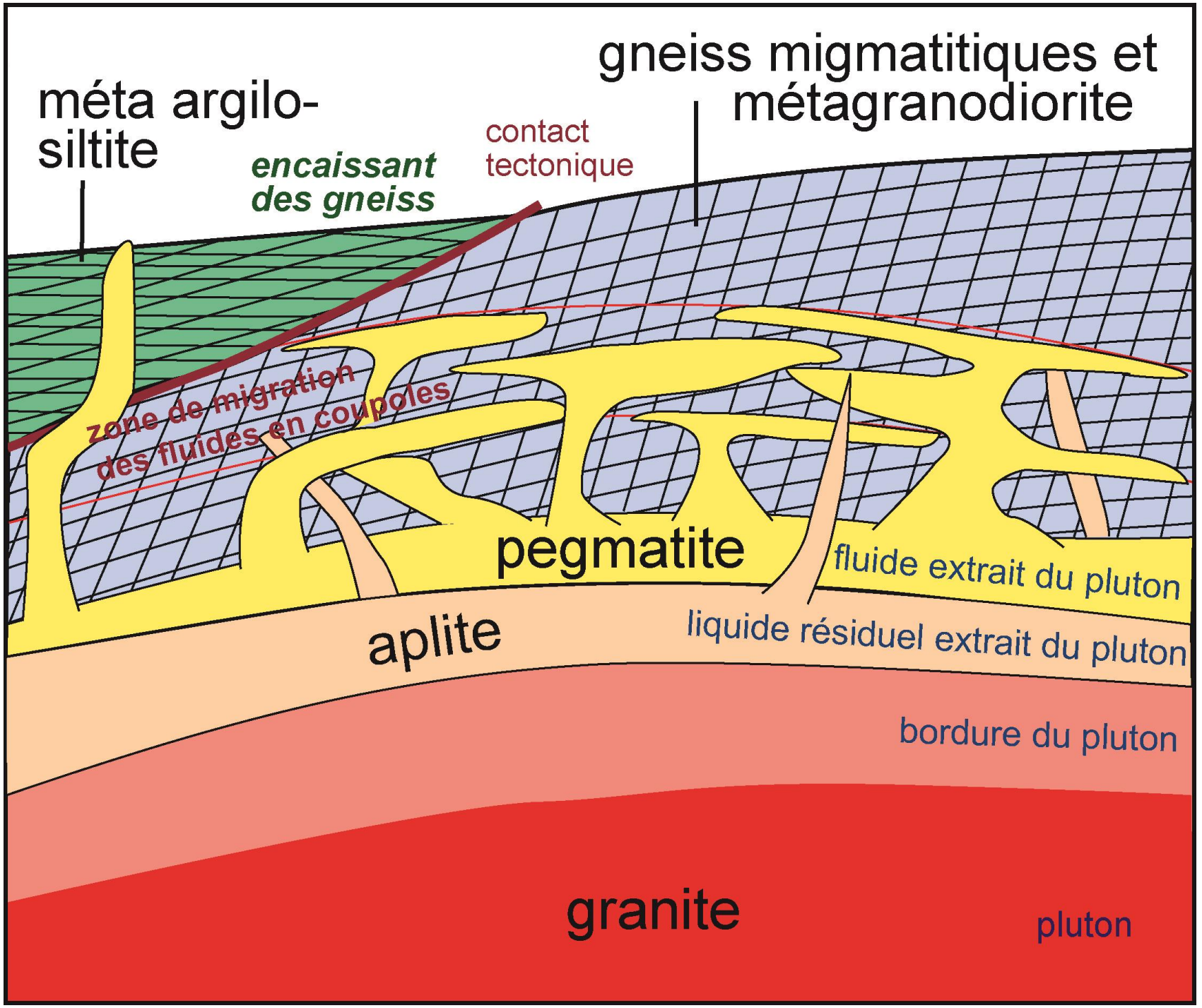
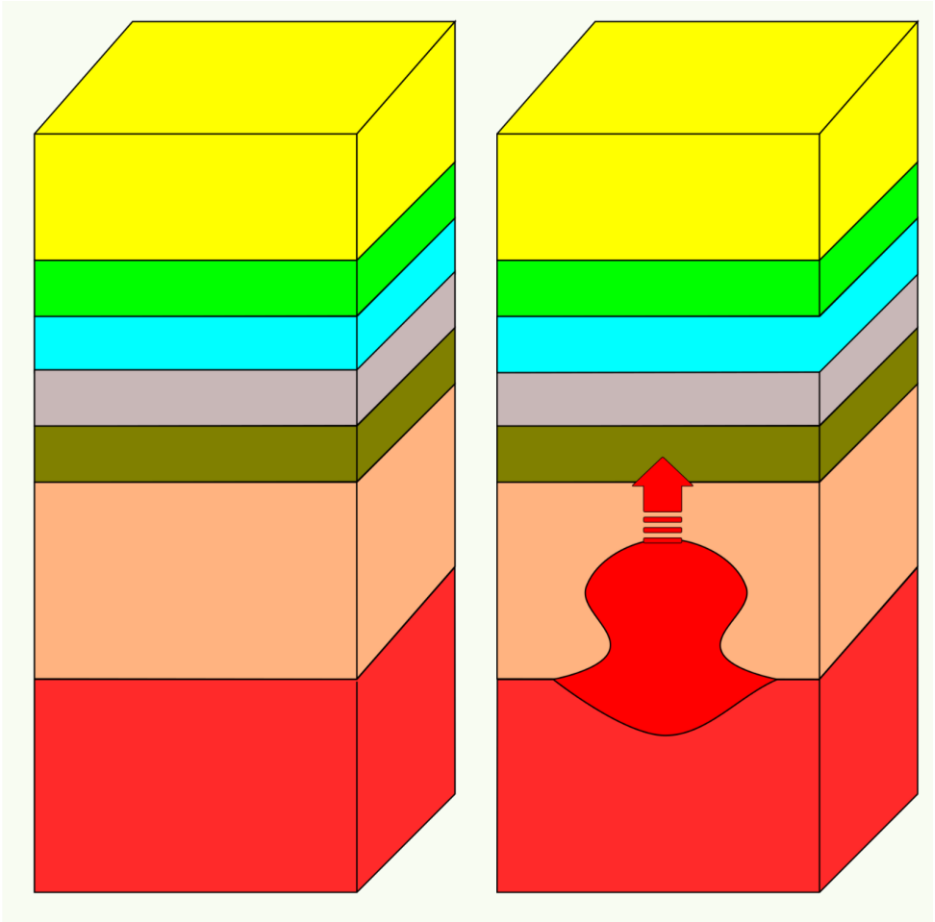


Illustration sous la forme de schémas

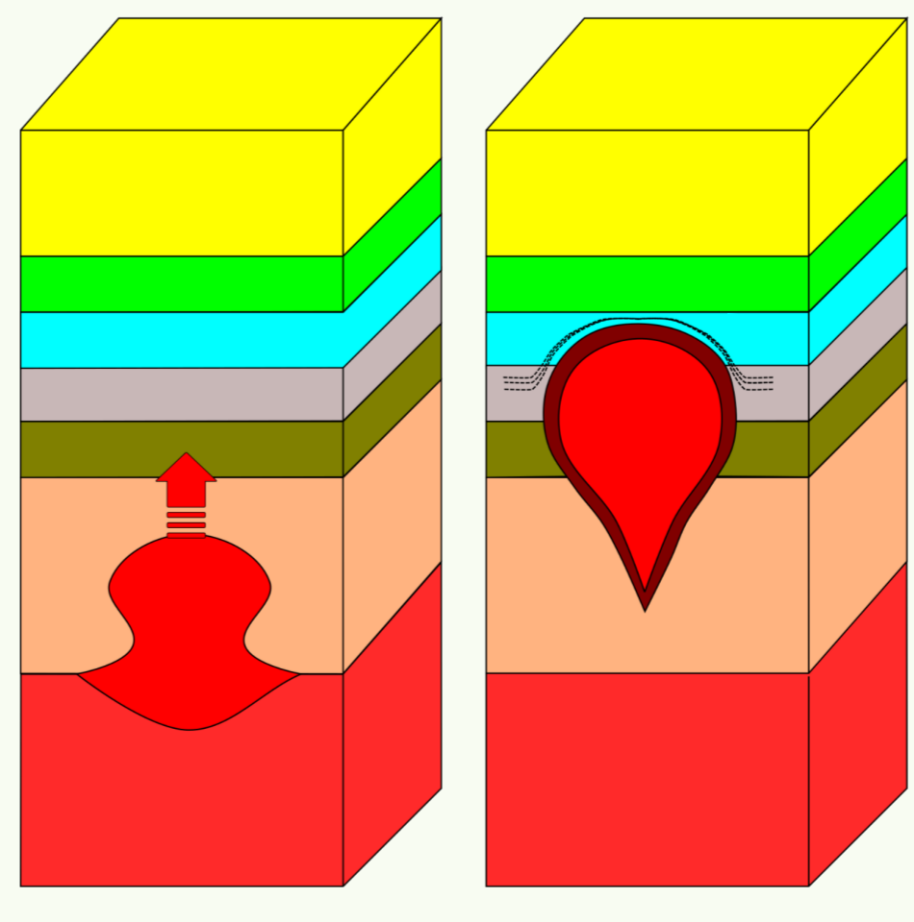


Particularités d'un magma granitique :
- chaud (650-700°C),
- très riche en silice
- très riche en eau
- plutôt pauvre en Fe et Mg

Quand le magma granitique va monter, les premiers minéraux à se former vont être les amphiboles, parfois, mais surtout les micas qui renferment du silicium, de l'aluminium, du potassium, du fer et du magnésium.
Le Si, l' Al et le K sont abondants mais le Fe et le Mg sont en quantité limitée dans un magma dit « acide ». Très vite, avec l'épuisement du Fe et du Mg, la formation des micas s'arrête.
En même temps, la formation des micas a consommé des ions OH^- donc de l'eau mais en quantité négligeable.
Le magma est par conséquent devenu un peu plus pâteux ; il ne contient plus de Fe et de Mg et est toujours très riche en eau et en silice.
Commence alors la cristallisation des feldspaths.

Formule chimique de la biotite : $K(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH)_2$

Formule chimique de la muscovite : $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$



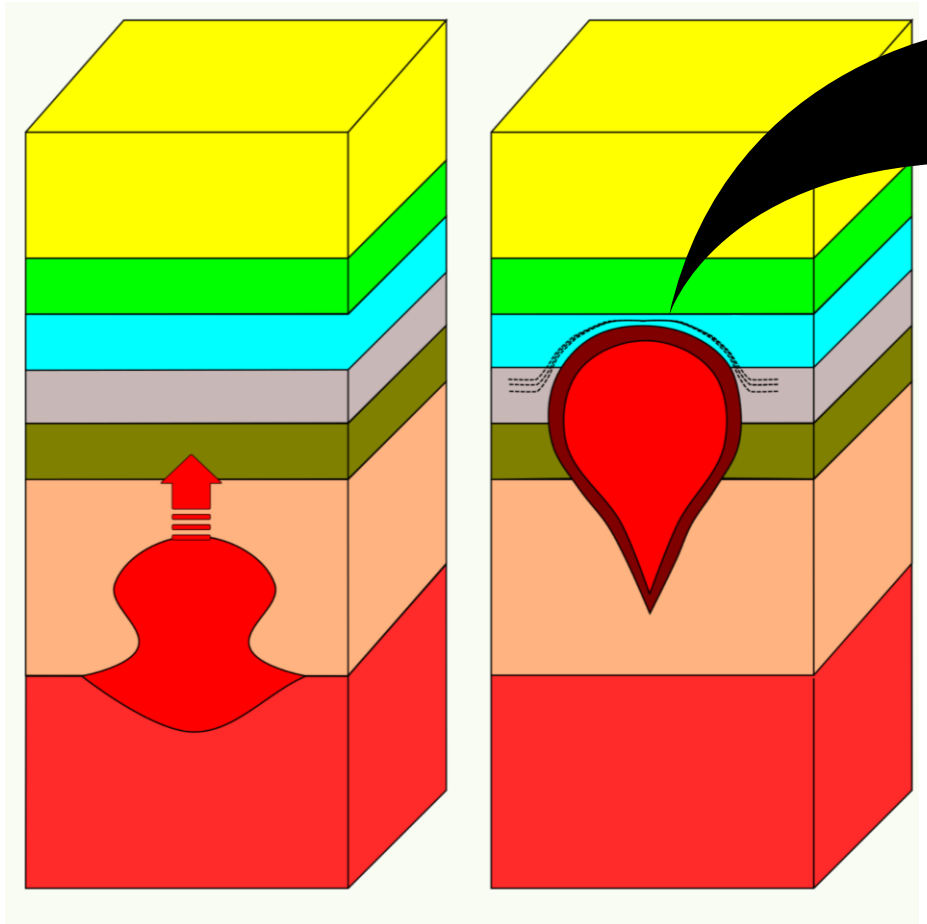
Commence alors la cristallisation des feldspaths qui vont consommer du Si, de l' Al, du K, du Ca et du Na.
Mais ces minéraux ne consomment pas d'ions OH^-. L'eau reste donc abondante dans le magma.

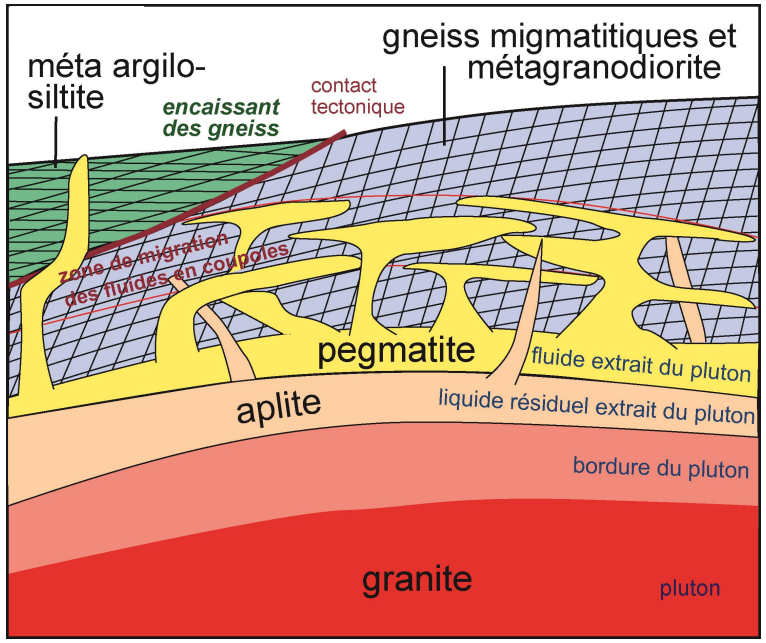
Avec la cristallisation des feldspaths, le magma devient encore plus visqueux ; il ressemble à une bouillie épaisse de cristaux dispersés dans une phase liquide devenue encore relativement plus riche en eau, les ions OH^- n'ayant pas été utilisés.

Cette phase liquide, ce liquide résiduel silicaté non seulement est riche en vapeur d'eau dissoute mais aussi en CO_2 dissous et en plein d'éléments chimiques qui n'ont pas pu entrer dans les réseaux cristallins des amphiboles, des micas et des feldspaths parce que ou bien trop gros ou bien trop chargés électriquement : ces éléments dits « incompatibles » sont par exemple le chlore, le bore, le fluor, l'uranium…

Formule chimique du feldspath orthose : $KAlSi_3O_8$

Formule chimique d'un plagioclase : $(Ca,Na)Al_2Si_2O_8$





Document André Pouclet

En s'approchant progressivement de la surface, vers 2 - 3 kilomètres de profondeur, il va arriver un moment où la pression des gaz (de la vapeur d'eau et du CO_2 dissous dans le liquide résiduel du magma) va devenir supérieure à la pression lithostatique, c'est-à-dire à la pression exercée par la colonne de roche située au-dessus de la chambre magmatique.

On va assister alors à une séparation des gaz et du liquide silicaté, à une démixion comme lorsqu'on ouvre une bouteille de Champagne. Le reliquat de liquide silicaté migre vers la bordure du granite solidifié mais chaud pour donner de l'aplite, tandis que les fluides gazeux vont s'échapper par les fractures de l'encaissant pour donner les filons de pegmatite puis de quartz.

3) Une origine fumerollienne

Précipitation chimique au niveau d’un évent à partir de vapeurs chaudes sursaturées.

Les dépôts de soufre peuvent avoir deux origines :

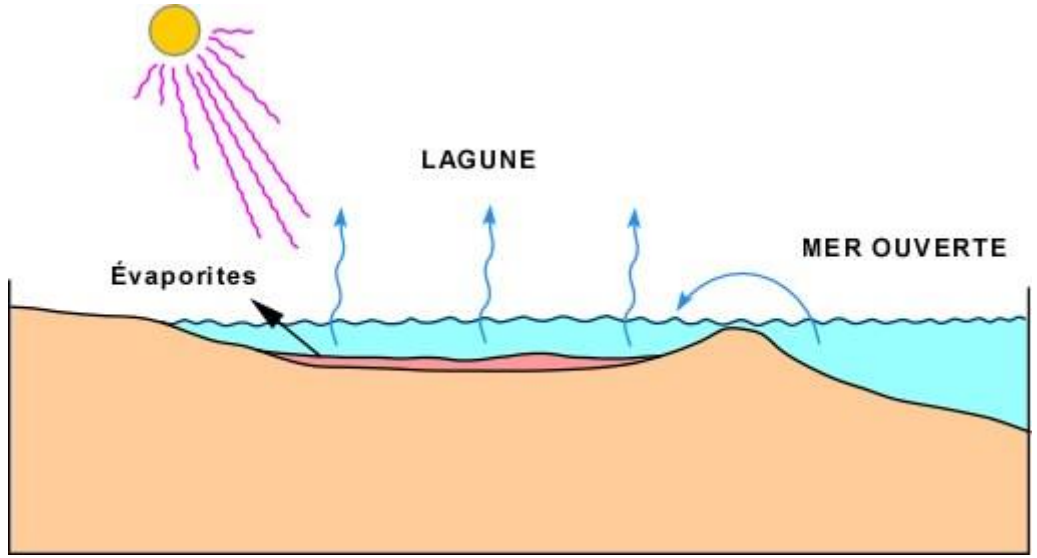
- ou bien il s'agit de vapeurs de soufre (abondante si T° > 300°C) qui se condensent en arrivant en surface, au niveau des évents, où la température est plus faible,

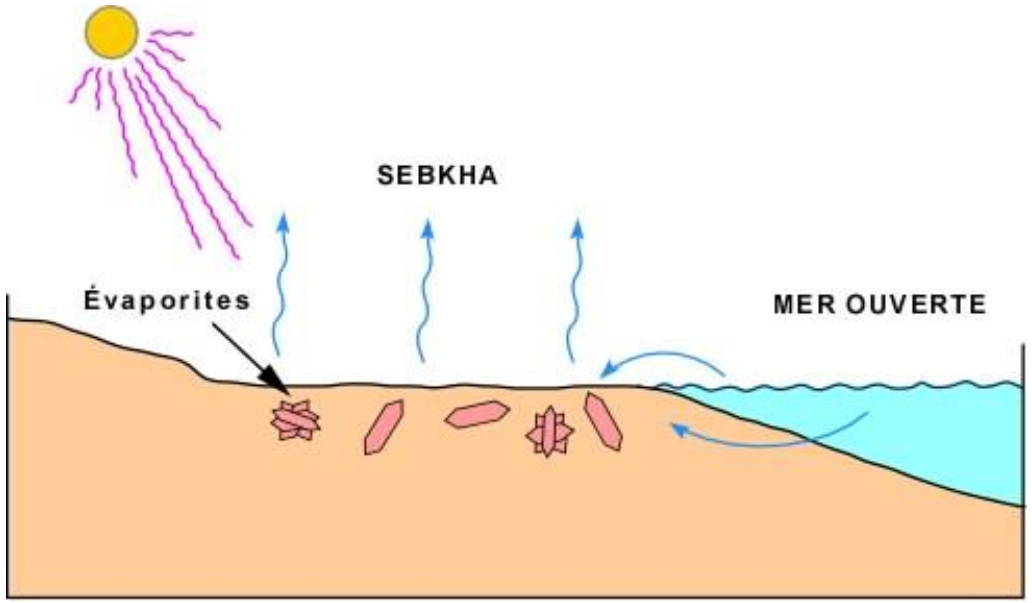
- ou bien les dépôts de soufre résultent de l'oxydation incomplète de l'hydrogène sulfuré H_2S par l'oxygène atmosphérique (ou celui fourni par les nappes phréatiques d'eau chaude) selon la réaction :

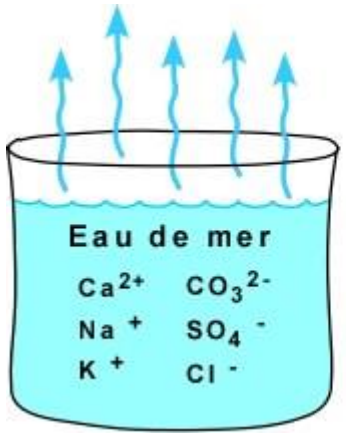
$$2\ H_2S + O_2 \rightarrow 2\ S_{solide} + 2\ H_2O$$

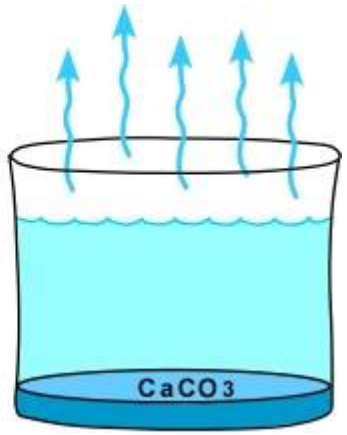
4) Les évaporites

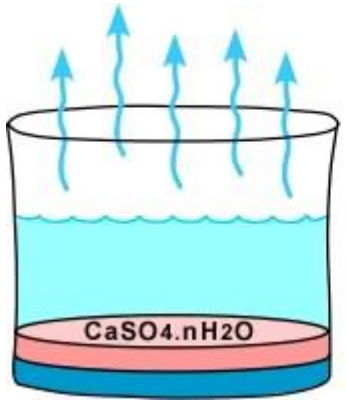
Précipitation chimique par évaporation de l’eau de mer.

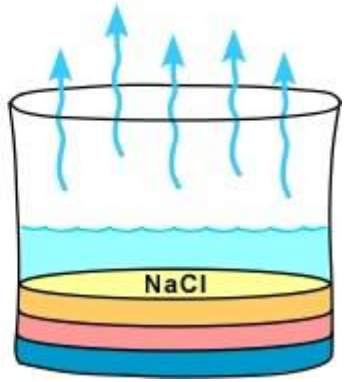

LAGUNE
MER OUVERTE
Évaporites

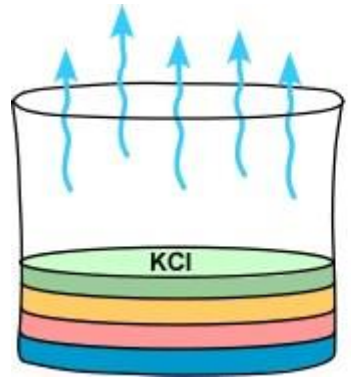

SEBKHA
Évaporites
MER OUVERTE









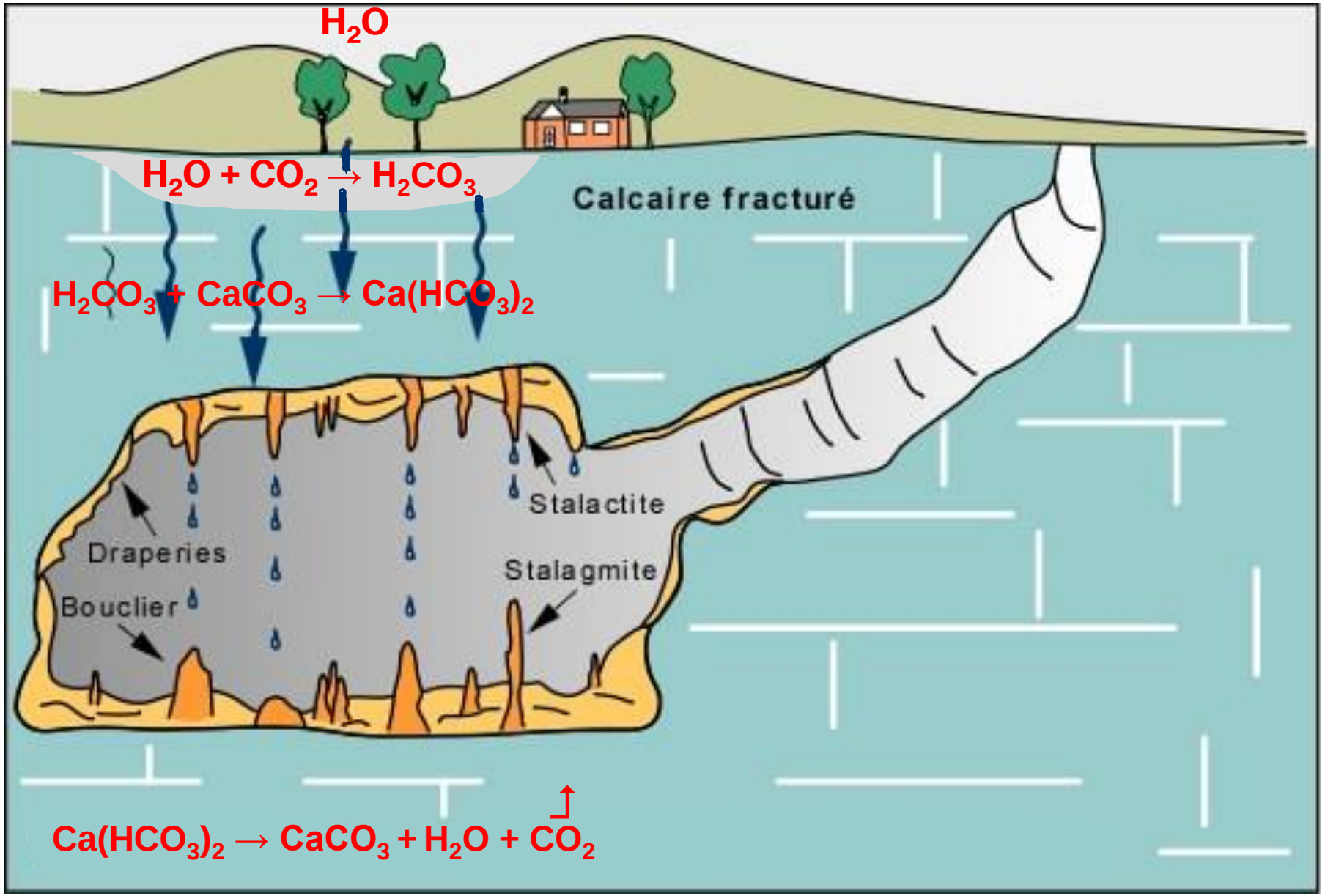


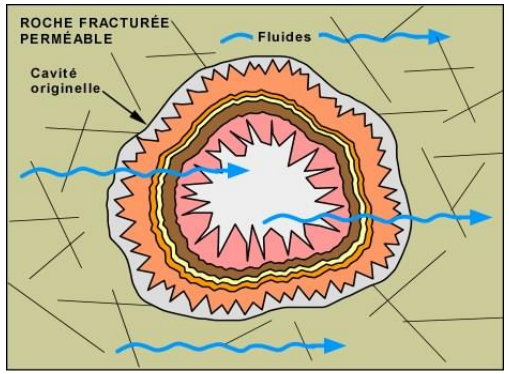
KCl	Sylvite (potasse)
NaCl	Halite (sel)
CaSO4.nH2O	Gypse
CaCO3	Calcite

Séquence de précipitation

5) Les spéléothèmes ou concrétions

Précipitation chimique par évaporation de l'eau ou/et par décharge du CO_2.


H_2O
$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$
Calcaire fracturé
$H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$
Stalactite
Draperies
Stalagmite
Bouclier
$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$



Géodes de la falaise d'Yves

2- Où trouver des minéraux cristallisés ?

1) Les affleurements

2) Les éboulis

3) Les bords de côte

3) Les travaux routiers

4) Les rivières asséchées

5) Les carrières

980G

Association Vendéenne de Géologie - Carrière de gypse Garandeau - Cherves-Richemont - 6/09/2019

6) Les mines

WEST CHIMIE
INDUSTRIES

7) Les grottes

ALHANINI
VOTRE CHOIX PAR EXCELLENCE

Hala
12 X 2 Litres
CAMPVS AESTIVVS
EL MONASTIL
FLDA

8) Les petits exploitants

9) Les salons

VENDÉE
COMMUNAL

masters
12
9

10) Les bourses d’échanges

Club Labellisé

LARGA

11) Les ventes

MINERAUX
FOSSILES
&
BIJOUX
SAMEDI
10H00 à 22H00
DIMANCHE
10H00 à 18H00
LA BOURBOULE
DU 10 AOÛT 2014
CASINO

FLUORITE
+3Piec
FLUORITE

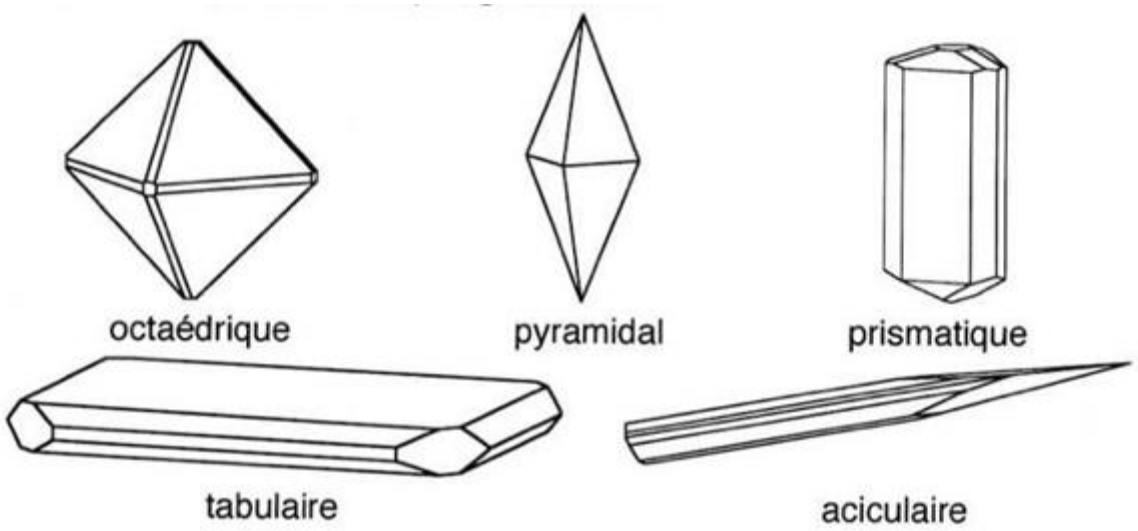
3- L’habitus des minéraux cristallisés

Qu’appelle-t-on « habitus » ?

En minéralogie, l'**habitus** est la morphologie caractéristique d’un cristal.

Pour décrire ces morphologies, on utilise divers qualificatifs précisant la forme du cristal, son aplatissement ou son allongement… On parle alors d’habitus octaédrique, pyramidal, prismatique ou encore d’habitus isométrique, allongé, prismatique, aciculaire, tabulaire, etc...

Tabulaire **(ou lamellaire)**
Baryte sur fluorite



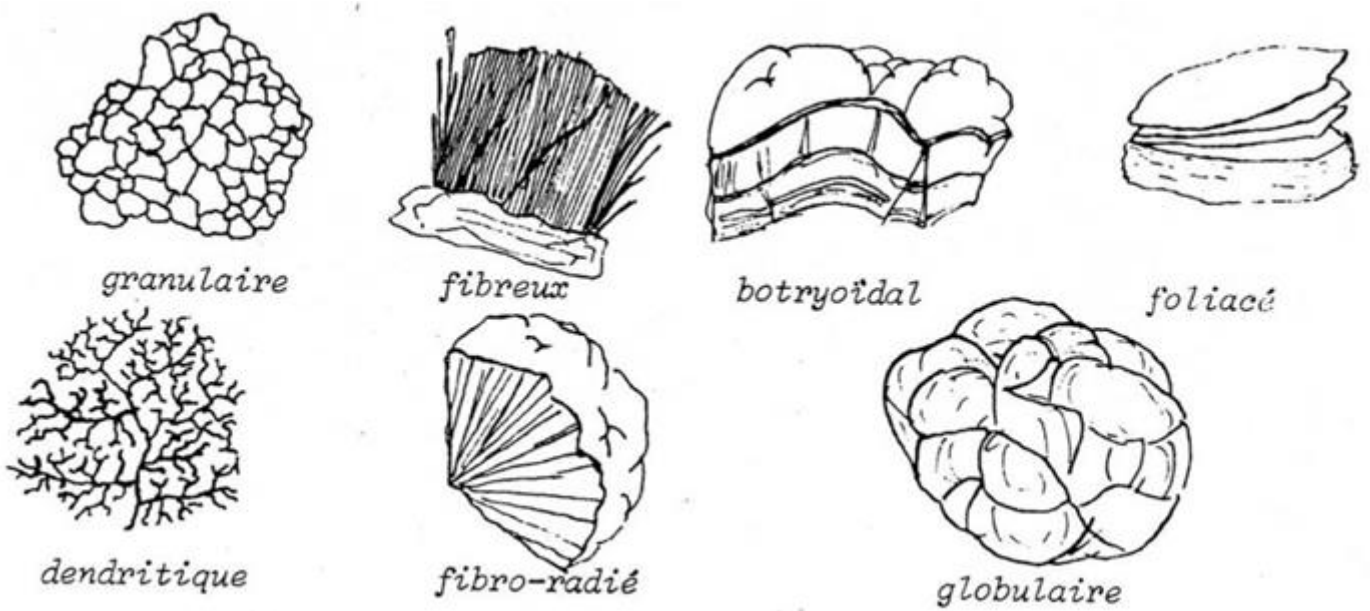
Aciculaire (en aiguille)

2 faciès d'ægyrine:

Il est intéressant de souligner qu'une même espèce minérale peut apparaître avec des habitus différents suivant les conditions de pressions et de températures dans lesquelles elle s'est formée ou sous l'influence d'une très légère modification de sa composition chimique.
Ainsi le béryl qui forme des prismes hexagonaux allongés lorsqu'il est vert (variété *émeraude*) ne donne plus que des prismes trapus lorsqu'il est rose (variété *morganite*) et devient franchement tabulaire lorsqu'il est incolore (variété *goshenite*).

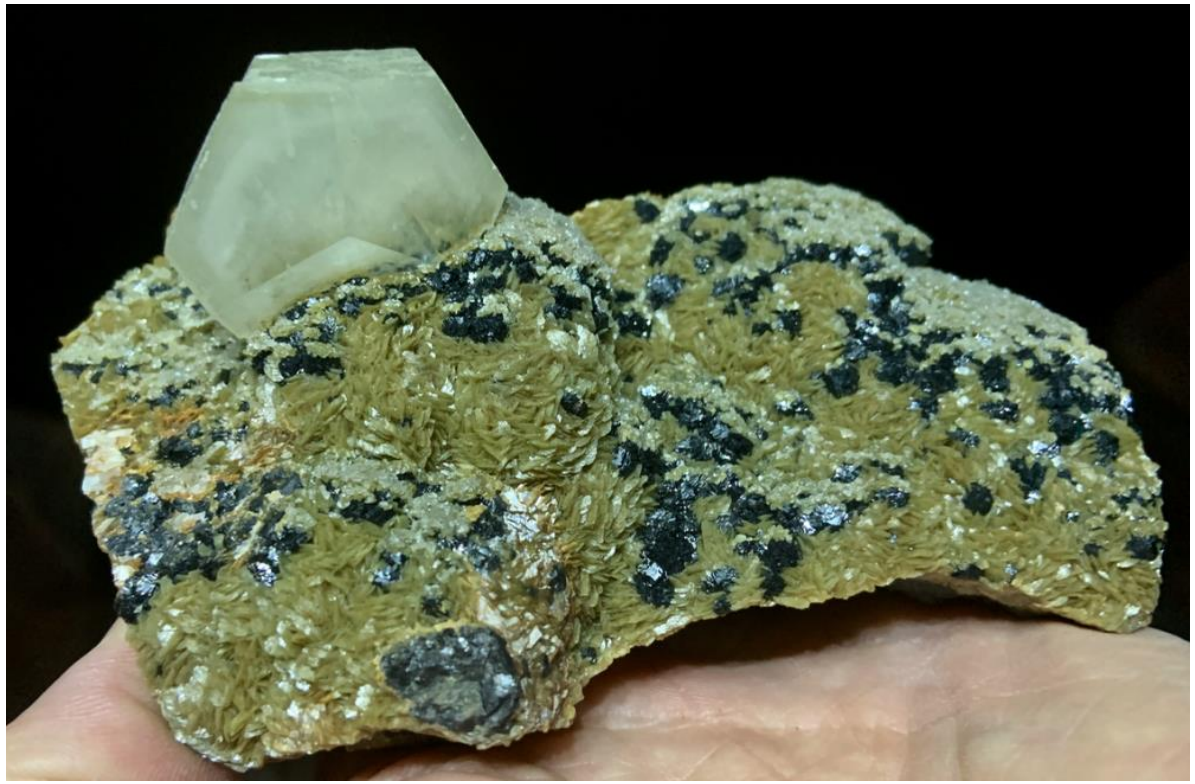
La plupart du temps, les minéraux sont groupés.

Lorsque les minéraux sont groupés, on attribue à leur façon de s'associer des qualificatifs évocateurs : massif, granulaire, fibreux, fibroradié, foliacé, dendritique, stalactitique, globulaire...



Fibro-radié
Astrophillite

ou des noms vernaculaires …



Calcite, habitus « tête de clou »

Calcite, habitus « dents de cochon »

Améthyste, habitus « en cactus »

Quartz, habitus « en ananas »

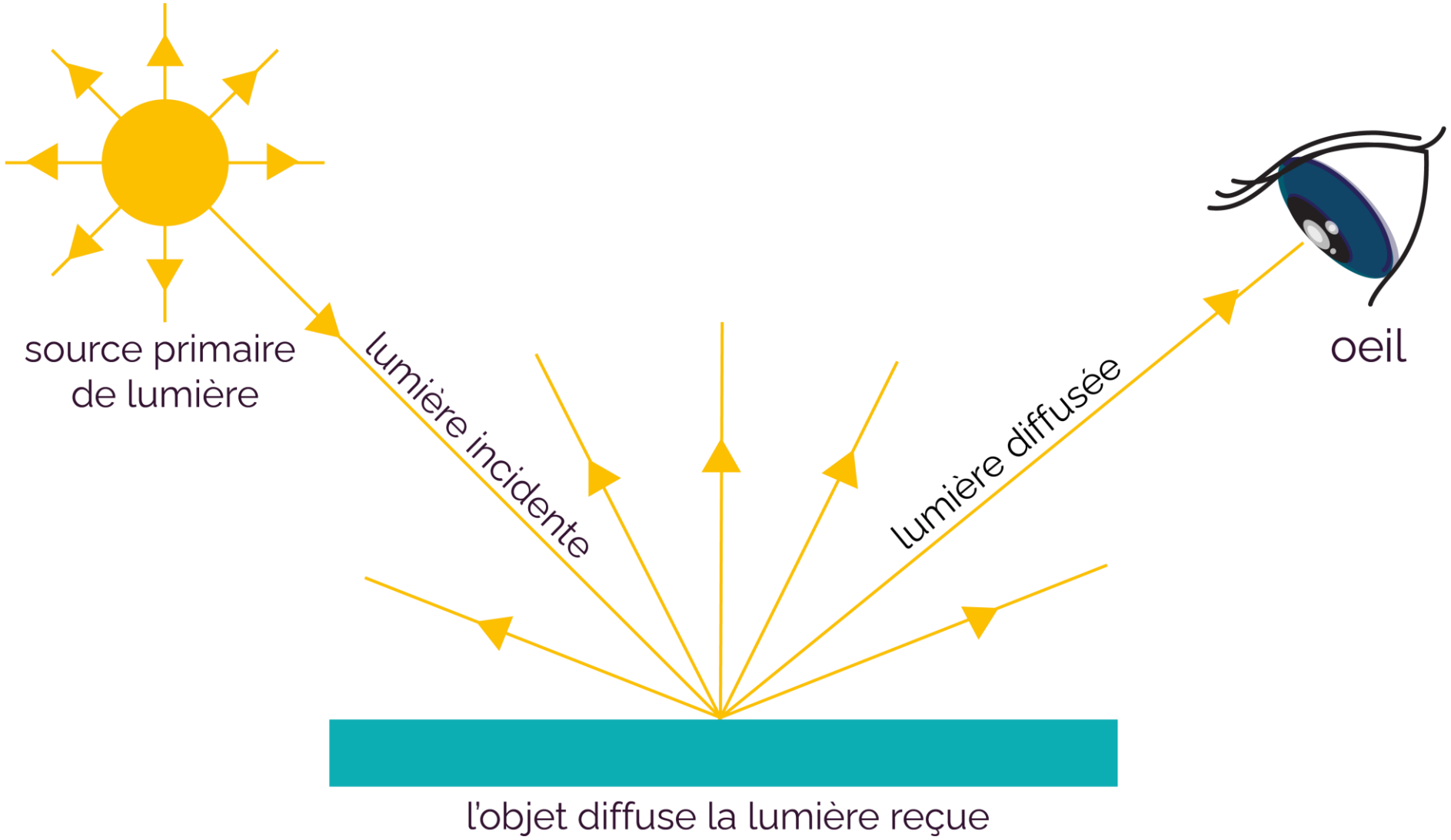
Quartz, habitus « en cathédrale »

Quartz opaque, habitus « en sceptre »

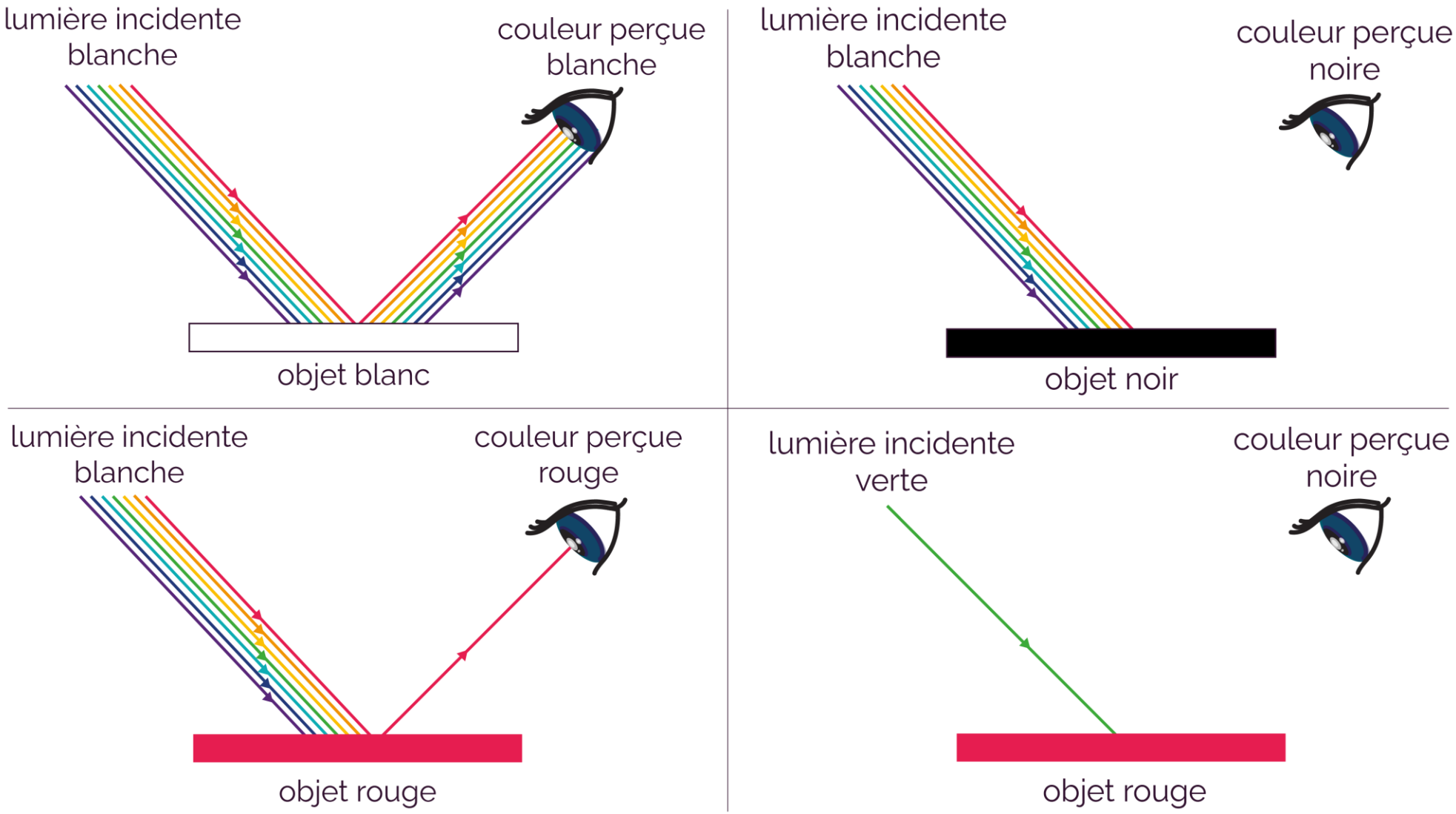
4- La couleur des minéraux cristallisés

A quoi est due la couleur des minéraux ?

Cas d'un objet opaque



https://www.maxicours.com/se/cours/expliquer-la-couleur-des-objets


lumière incidente
blanche
couleur perçue
blanche
objet blanc
lumière incidente
blanche
couleur perçue
noire
objet noir
lumière incidente
blanche
couleur perçue
rouge
objet rouge
lumière incidente
verte
couleur perçue
noire
objet rouge

Cas d’un objet transparent

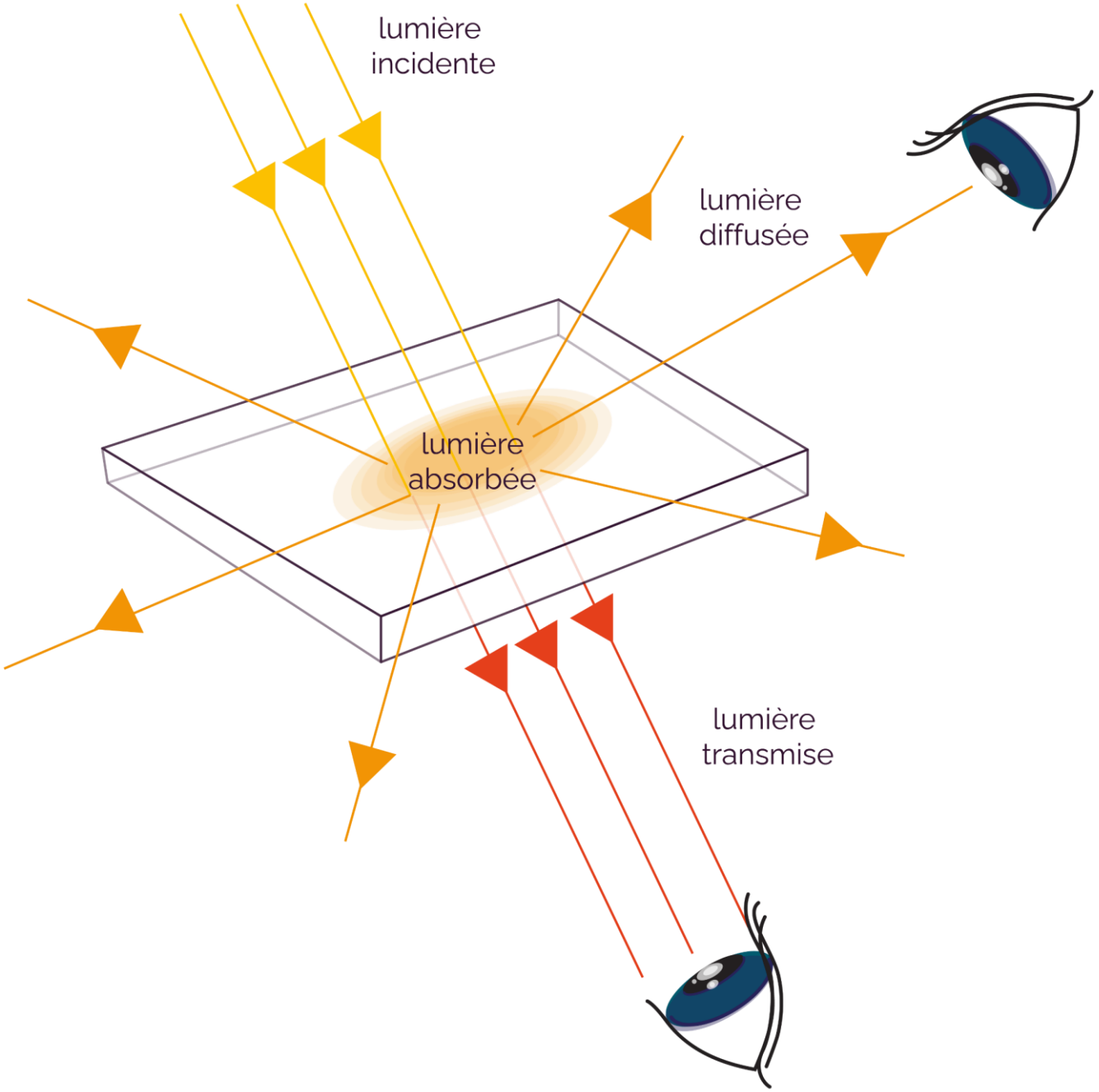
Pour les objets transparents ou translucides, comme par exemple un cristal, la lumière peut être également transmise en passant à travers l’objet.

Tout ce qui a été dit pour la diffusion par les objets opaques restera valable.
Et la lumière qui ne sera pas absorbée par l’objet sera transmise et visible par un observateur situé derrière l’objet.

Les radiations lumineuses diffusées par un objet par réflexion ne sont pas forcément les mêmes que celles transmises par cet objet plus ou moins transparent, en tout cas pas totalement opaque parce qu’il en absorbe une partie.

Un minéral qui absorbera toutes les longueurs d'onde de la lumière visible (du bleu au rouge) sera noir après transmission (hématite, tourmaline, etc.).
Un minéral qui absorbera toutes les longueurs d'onde sauf le rouge sera rouge.

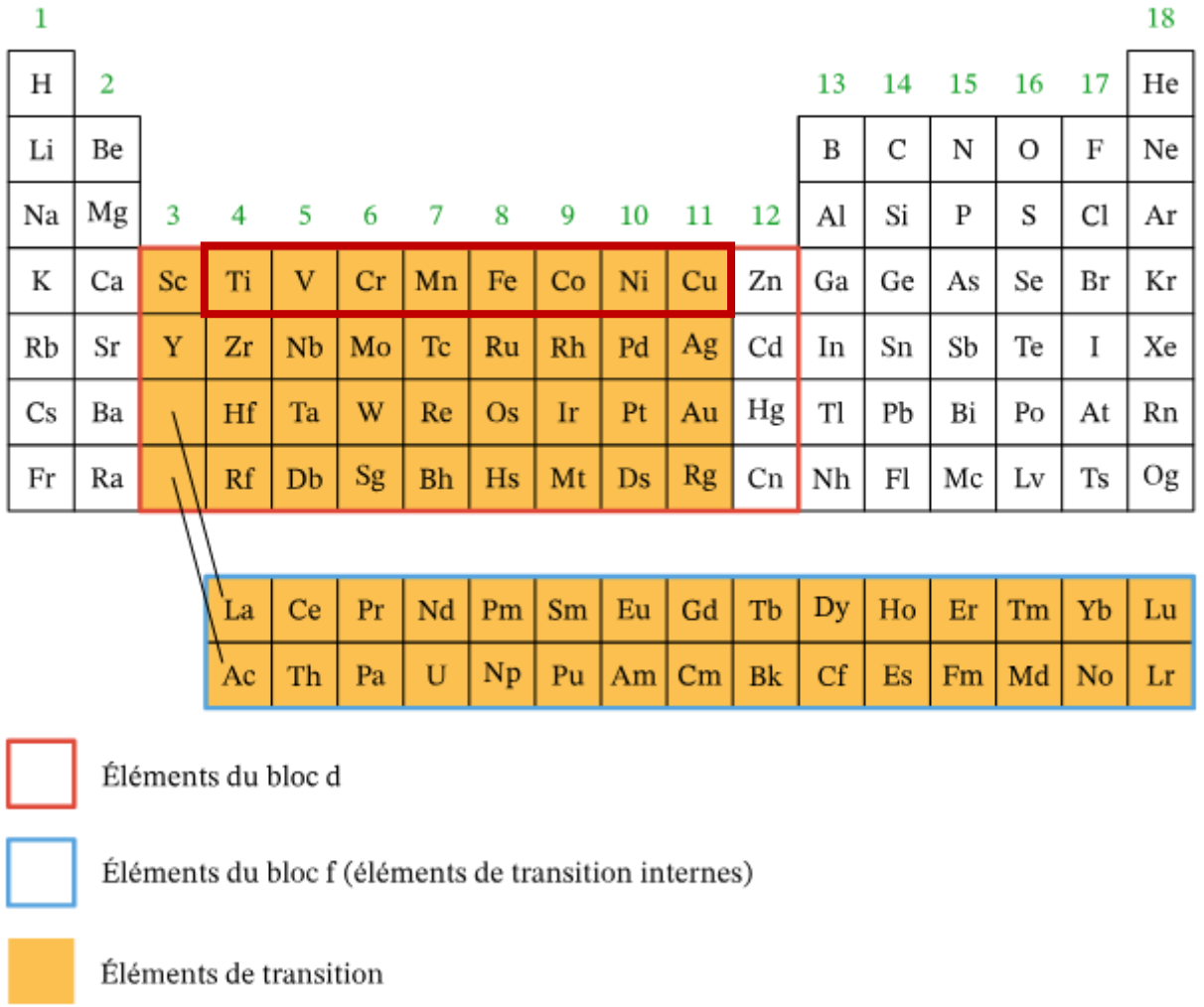
La couleur d’un objet par transmission va par conséquent dépendre avant tout de son contenu et donc de sa composition.



1.

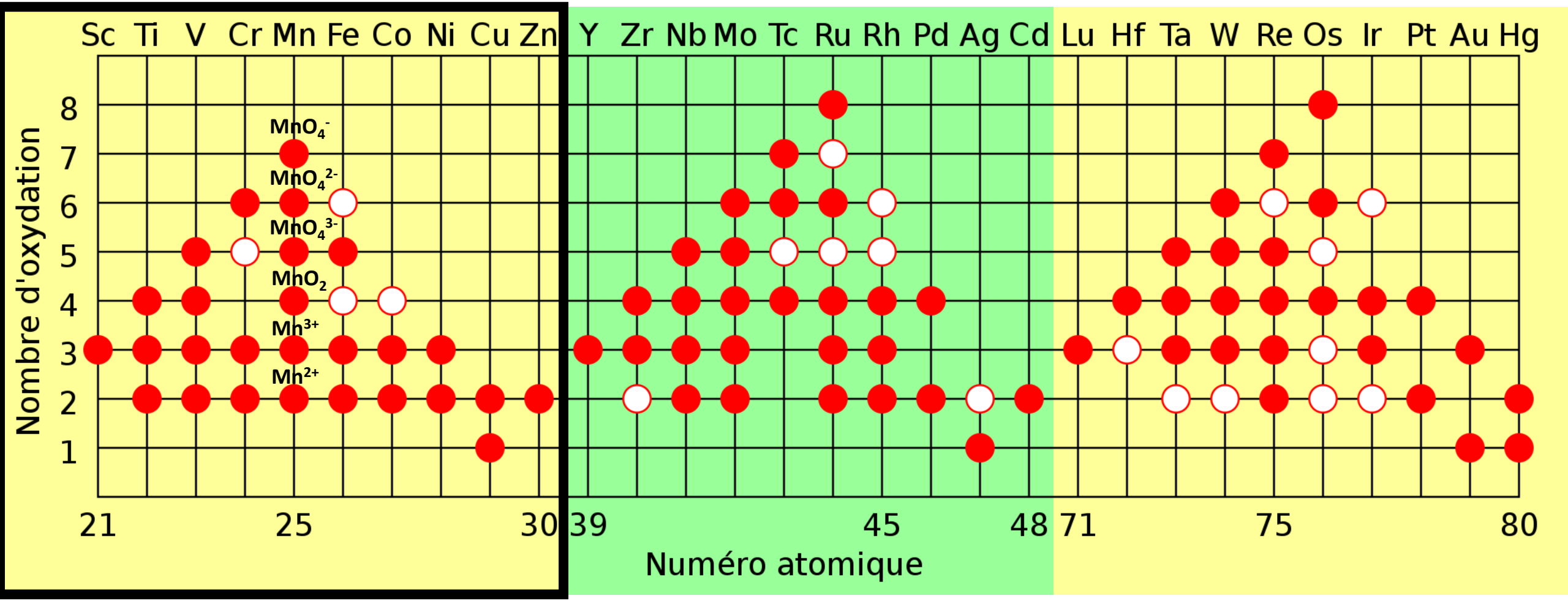
La cause essentielle de la couleur des minéraux suite à **l'absorption de la lumière** dans le domaine visible est due à la présence de certains ions.

Ces ions sont peu nombreux et appartiennent principalement à la famille des **éléments ou métaux de transition** : titane (Ti), vanadium (V), chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), cuivre (Cu). Le plomb et les *lanthanides* peuvent également être impliqués. Dans des cas plus rares, l'ion n'est pas métallique : l'ion S_3^{2-} par exemple est responsable de la couleur bleue de la lazurite, le constituant principal du lapis-lazuli.



Une des propriétés de la plupart des métaux de transition est qu'ils sont capables d'adopter **plus d'un état d'oxydation stable** tandis que la plupart des éléments du groupe principal n'ont généralement qu'un seul état d'oxydation stable.

Par exemple, le manganèse peut adopter 6 états d'oxydation lui permettant de former une grande variété de composés.



Compte tenu de leur grande variété d'états d'oxydation et donc de leurs configurations électroniques, **les métaux de transition peuvent former des composés aux couleurs les plus variées**. Tout le spectre visible est couvert.

On peut remarquer également (ci-contre) que la couleur d'un même élément chimique va dépendre de son état d'oxydation : ainsi le manganèse à l'état d'oxydation +7 (dans MnO_4^-) est violet (permanganate de potassium) tandis que l'ion Mn_2^+ est rose pâle.

Cation	Couleur en solution aqueuse	
Sc^{3+}	Incolore	
Ti^{3+}	Pourpre	
V^{2+}	Mauve	
V^{3+}	Vert	
Cr^{3+}	Vert foncé	
Mn^{2+}	Rose pâle	
MnO_4^-	Violet	
Fe^{2+}	Vert	
Fe^{3+}	Brun jaune	
Co^{2+}	Rose	
Ni^{2+}	Vert clair	
Cu^{2+}	Bleu	

Notez que ces couleurs peuvent varier parfois influencées par la concentration, la présence d'autres ions ou de molécules dans la solution et d'autres facteurs environnementaux.

https://color.adobe.com/fr/create/color-wheel/

https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal_de_transition

Cr^{6+}

Nitrate de cobalt(II)
$Co(NO_3)_2$
(rouge)

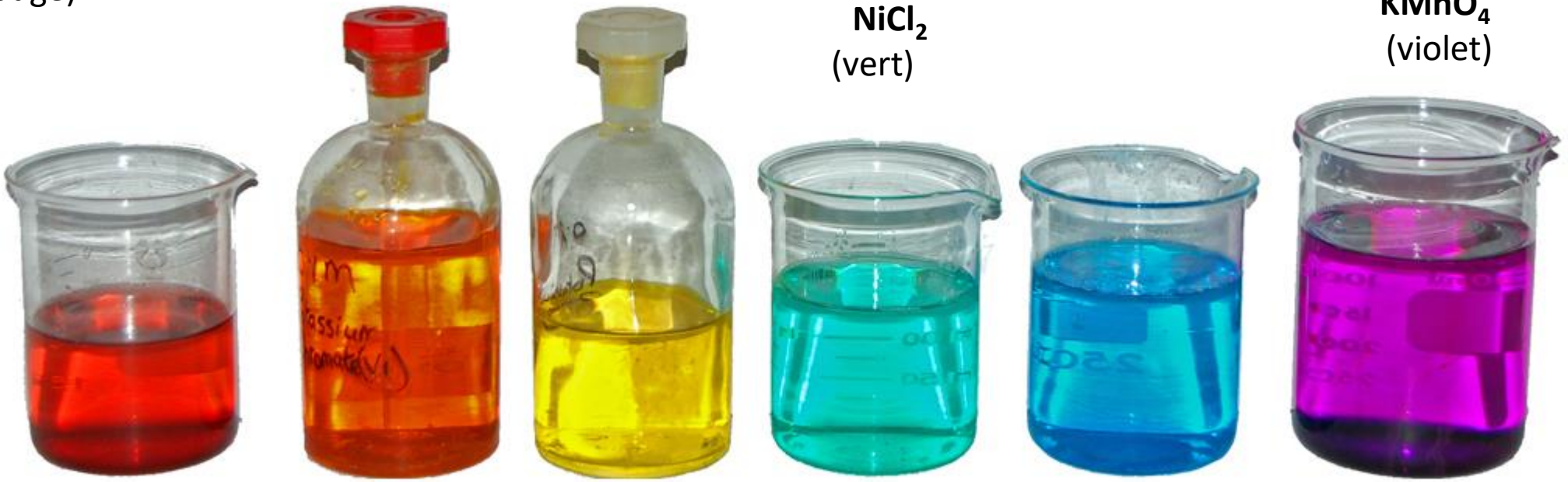
Dichromate de potassium
$K_2Cr_2O_7$
(orange)

Chromate de potassium
K_2CrO_4
(jaune)

Chlorure de nickel(II)
$NiCl_2$
(vert)

Sulfate de cuivre(II)
$CuSO_4$
(bleu)

Permanganate de potassium
$KMnO_4$
(violet)



https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal_de_transition

Cas de l'azurite (carbonate de cuivre hydraté)

Formule chimique : $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$

Dans la formule chimique ci-dessus, le cuivre est présent, sous la forme d'ions Cu^{2+}.
Il n'est pas en quantité négligeable !

Ce sont donc ces ions Cu^{2+} présents en grand nombre qui vont donner à l'azurite **sa belle couleur bleue intense.**

On parle de coloration idiochromatique.

Idiochromatique : « Qui doit sa couleur à soi-même, et non à une impureté »

Cation	Couleur en solution aqueuse	
Sc^{3+}	Incolore	
Ti^{3+}	Pourpre	
V^{2+}	Mauve	
V^{3+}	Vert	
Cr^{3+}	Vert foncé	
Mn^{2+}	Rose pâle	
MnO_4^-	Violet	
Fe^{2+}	Vert	
Fe^{3+}	Brun jaune	
Co^{2+}	Rose	
Ni^{2+}	Vert clair	
Cu^{2+}	Bleu	

La réalité est en fait plus complexe !

En effet, la couleur bleue de l'azurite n'est pas due seulement à la seule présence des ions Cu^{2+}. Elle résulte de l'interaction entre les couches électroniques de l'ion Cu^{2+} et l'environnement chimique dans lequel il est plongé.

Petite expérience toute simple pour illustrer ça !

On utilise du sulfate de cuivre ($CuSO_4$) anhydre c'est-à-dire du sulfate de cuivre totalement dépourvu d'eau. On l'a débarrassé de son eau en le chauffant.

Cette poudre est incolore (poudre blanche) et pourtant elle renferme des ions Cu^{2+}.

Mais dès qu'on ajoute de l'eau ou que des molécules d'eau contenues dans l'atmosphère par exemple viennent au contact de la poudre, les molécules d'eau vont alors se lier aux ions Cu^{2+}, se complexer à eux pour former un pentahydrate de sulfate de cuivre $CuSO_4 . 5H_2O$ dont la couleur est bleue.

On a donc la preuve que l'environnement immédiat d'un ion joue un effet primordial. C'est parce les ions Cu^{2+} sont ici entourés de molécules d'eau qu'ils nous apparaissent bleus.

Revenons en arrière et regardons la formule chimique de l'azurite !!!!! Il y a de l'eau sous la forme d'ions OH^-. Voilà pourquoi l'azurite est bleue !

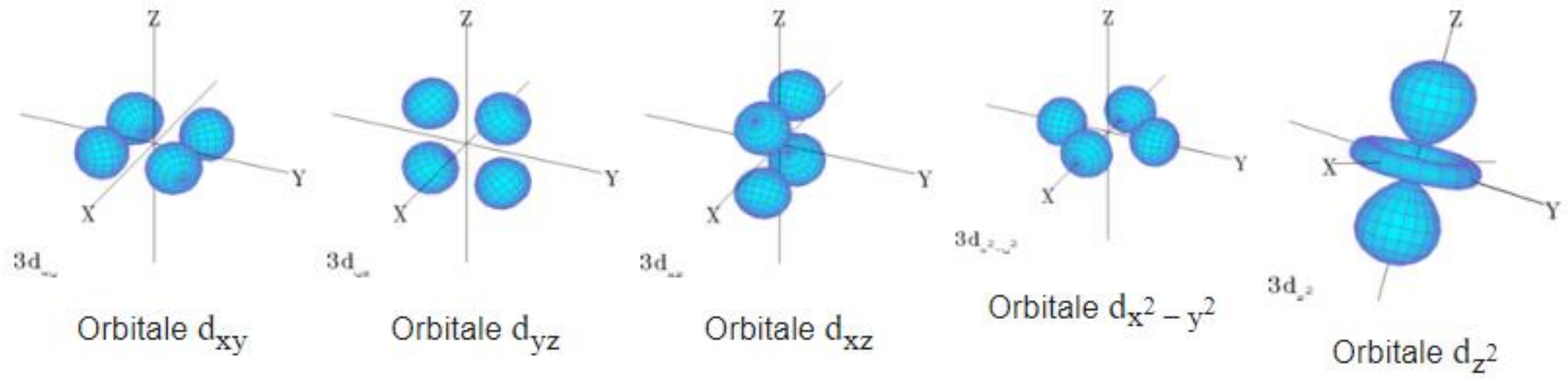
Sulfate de cuivre (anhydre)
$CuSO_4$

H_2O

Pentahydrate de sulfate de cuivre
$CuSO_4 . 5\ H_2O$

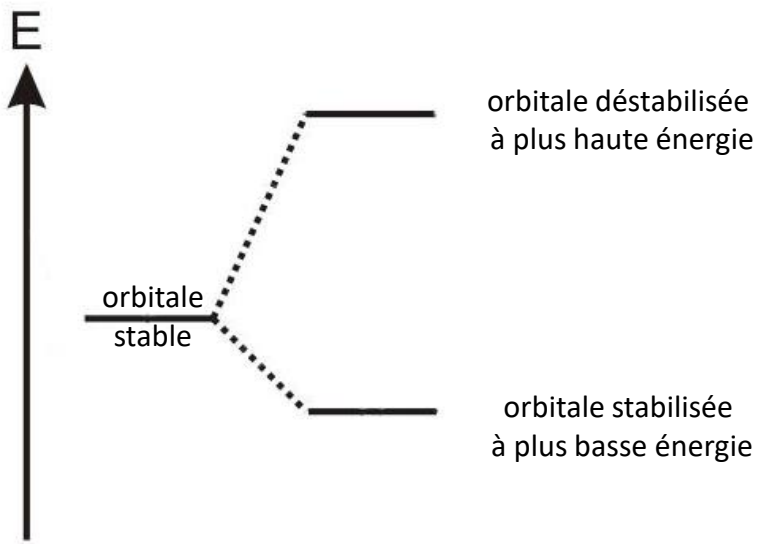
Explication de l'influence de l'environnement à l'échelle de l'atome (d'après Yohan Loquais)

Dans les atomes des éléments de transition (cuivre, fer, cobalt, manganèse, titane...), les dernières orbitales occupées par des électrons sont des orbitales de type « d ». Ces orbitales, au nombre de 5, ont une forme un peu particulière dans l'espace autour du noyau atomique :



Les électrons de valence c'est-à-dire les électrons qui peuvent être impliqués dans la création de liaisons sont localisés dans ces orbitales « d » .
Si l'ion de métal de transition est isolé, alors ces 5 orbitales donc tous les électrons de valence qui s'y trouvent ont la même énergie, et il n'y a pas de transition possible (de « saut ») entre une orbitale occupée et une orbitale vide : ainsi, ces électrons ne peuvent pas s'exciter facilement en passant d'une orbitale à une autre, ce qui fait que l'ion n'absorbe pas de lumière dans le visible, il n'apparaît pas coloré.

En revanche, si l'ion est placé dans une structure solide ou entre d'autres molécules, ce qui se passe quand l'ion Cu^{2+} s'entoure de molécules d'eau, certaines orbitales « d » vont être perturbées : soit stabilisées et elles vont avoir une énergie un peu plus basse qu'avant, soit déstabilisées et vont avoir une énergie un peu plus haute qu'avant (voir schéma ci-dessous).



Dans cette configuration, les électrons des orbitales « d » du bas peuvent absorber de la lumière visible pour s'exciter vers les orbitales « d » du haut, ce qui fait que le système (Cu^{2+} + environnement de molécules d'eau) va apparaitre coloré.

Remarque : Tout autre environnement atomique ou moléculaire agira de la même façon.

Cas de l'émeraude (aluminosilicate de béryllium)

Formule chimique : $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$

Il n'y a pas dans la formule chimique de l'émeraude de métal de transition.
La couleur verte de l'émeraude s'explique ici par la présence en traces, à dose infinitésimale, d'ions Cr^{3+} ou de V^{3+} dans les émeraudes dites vanadifères.
Les ions Cr^{3+} peuvent y être complexés avec de l'eau sous la forme d'hexahydrate $CrCl_3(H_2O)_6$ vert foncé.

L'intensité de la couleur verte de l'émeraude variera avec la quantité des ions Cr^{3+} ou V^{3+} en traces.

On parle ici de coloration allochromatique.

Allochromatique : « Dont la couleur est due essentiellement à l'infiltration de produits étrangers. »

Cation	Couleur en solution aqueuse	
Sc^{3+}	Incolore	
Ti^{3+}	Pourpre	
V^{2+}	Mauve	
V^{3+}	Vert	
Cr^{3+}	Vert foncé	
Mn^{2+}	Rose pâle	
MnO_4^-	Violet	
Fe^{2+}	Vert	
Fe^{3+}	Brun jaune	
Co^{2+}	Rose	
Ni^{2+}	Vert clair	
Cu^{2+}	Bleu	

Cas de la kunzite (silicate d'aluminium et de lithium)

Formule chimique : $LiAl(SiO_3)_2$

Il n'y a pas, là aussi, dans la formule chimique de la kunzite mention d'un métal de transition.
La couleur rose de la kunzite est donc une coloration allochromatique comme dans l'exemple précédent de l'émeraude.

Elle s'explique par la présence en traces d'ions Mn^{2+} peut-être là aussi complexés avec de l'eau.

Sulfate de manganèse monohydraté
$MnSO_4 .H_2O$

Sulfate de manganèse anhydre
$MnSO_4$

Cation	Couleur en solution aqueuse	
Sc^{3+}	Incolore	
Ti^{3+}	Pourpre	
V^{2+}	Mauve	
V^{3+}	Vert	
Cr^{3+}	Vert foncé	
Mn^{2+}	Rose pâle	
MnO_4^-	Violet	
Fe^{2+}	Vert	
Fe^{3+}	Brun jaune	
Co^{2+}	Rose	
Ni^{2+}	Vert clair	
Cu^{2+}	Bleu	

2.

La couleur des minéraux peut être due à un défaut de structure.
Ces défauts de structure sont généralement des lacunes (ions manquants) ou des interstitiels (ions supplémentaires).

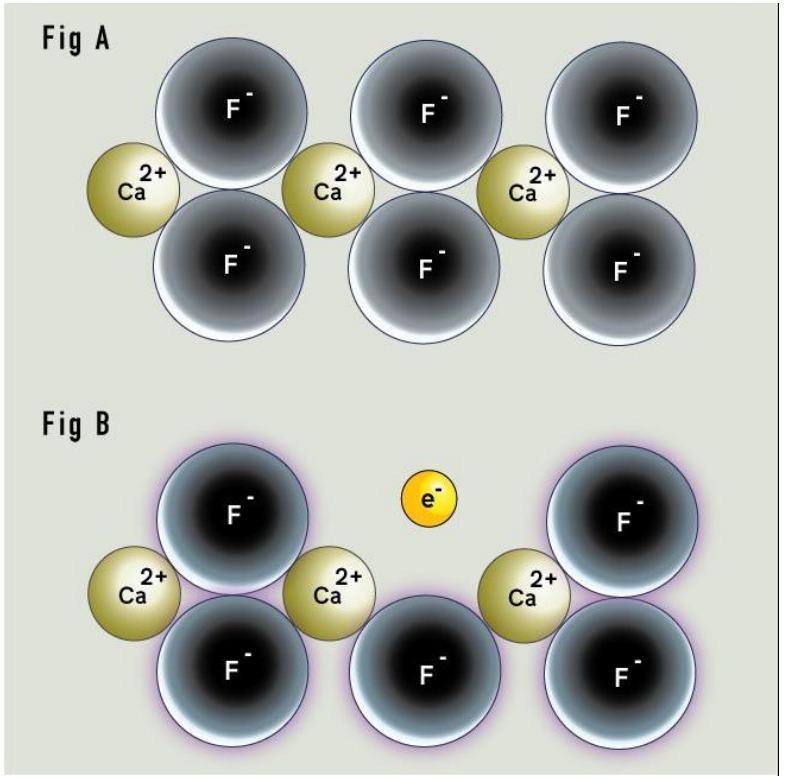
Des défauts dans la structure cristallographique du minéral, liés généralement à une irradiation naturelle (radioactivité du milieu dans lequel croît le minéral) ou artificielle, génèrent ce qu'on appelle **des centres colorés** et sont responsables de la coloration du minéral, qui sans ces défauts serait incolore. On distingue comme types de défauts de la structure cristalline : les lacunes ou ions manquants et les interstitiels (ions additionnels).

Ces « pièges » changent le nombre d'électrons disponibles, et donc l'interaction avec la lumière.

Cas de la fluorite (fluorure de calcium)

Formule chimique : CaF_2

La coloration jaune de la fluorite est due elle aussi à la présence d'un centre coloré mais constitué par un ion moléculaire O^{2-} remplaçant deux ions F^- voisins.



https://www.webexhibits.org/causesofcolor/12.html%20%C2%B7%2020.5k

La couleur violette de la fluorite ne s'explique pas ici par la présence en traces d'un métal de transition comme dans les exemples précédents. Elle s'explique par la présence de **« centres colorés »** où un ion fluorure F^- manque à la suite d'un défaut de croissance (milieu par exemple pauvre en F^-).

Se crée donc un défaut, un manque… on dit **une lacune** ou **une vacance**.

Cette lacune va être comblée par un électron qui va se substituer à l'ion F^- manquant (cf. schéma ci-contre). Et cet électron est d'autant plus facilement attiré dans la lacune que celle-ci est entourée d'ions positifs Ca^{2+}.
L'électron est maintenant piégé dans cet espace en gros de géométrie cubique.

Ce vide, cette lacune est ce qu'on appelle **un centre coloré**. Pourquoi ? Parce qu'il peut absorber une partie de la lumière visible sauf … ici, le violet.

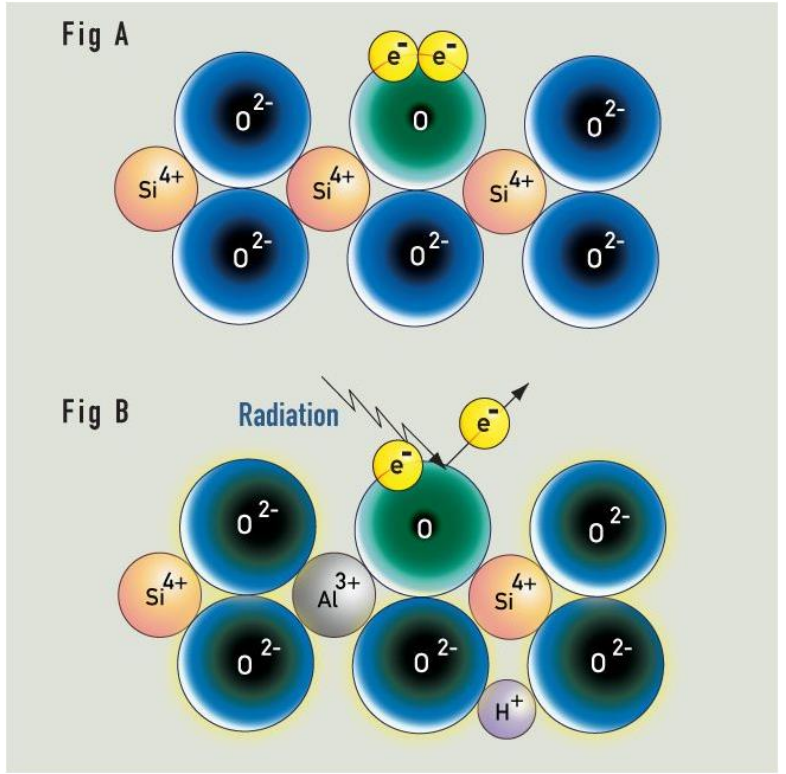
Cas du quartz fumé

Formule chimique : SiO_2

La couleur du quartz fumé dépend également d'un centre coloré qui fait intervenir l'ion Al^{3+} présent à l'état de traces, en substitution à des ions Si^{4+}.

1 Si^{4+} (de SiO^4) sur 10^4 est remplacé par un Al^{3+} , un H^+ assurant l'électroneutralité.

À l'inverse du cas précédent, il n'y a pas création de lacune puis remplacement. Dans le cas du quartz fumé, c'est la radioactivité naturelle qui intervient. Sous l'effet de la radioactivité, un électron de l'O est éjecté dans un « trou ». Le centre coloré $AlHO_4^{3-}$ va alors pouvoir absorber des radiations du spectre visible, pratiquement toutes pour donner finalement au cristal sa couleur plus ou moins foncée et quelquefois noire dans le cas du quartz morion.



https://www.webexhibits.org/causesofcolor/12.html%20%C2%B7%2020.5k

https://forum.scienceamusante.net/viewtopic.php?t=1125

Cas de l'améthyste (quartz violet)

Formule chimique : SiO_2

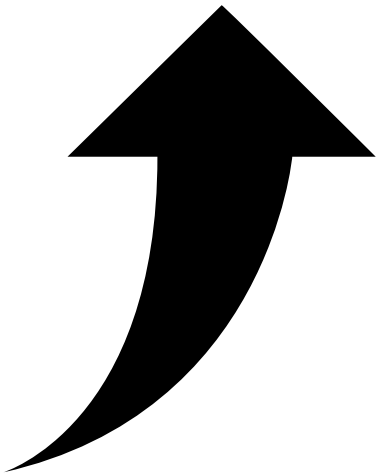
L'améthyste dérive en fait de la citrine.
La couleur jaune de la citrine dépend d'un centre coloré qui fait intervenir l'ion Fe^{3+} présent à l'état de traces, en substitution à des ions Si^{4+}.

Remarque : *le raisonnement est le même que pour le quartz fumé (voir l'encadré de la diapositive précédente et remplacer Al^{3+} par Fe^{3+}.*

Puis parfois, sous l'effet de la radioactivité naturelle, l'ion Fe^{3+} du centre coloré peut être oxydé et se transformer en fer tétravalent Fe^{4+}. C'est lui qui va colorer en violet le quartz citrine : ainsi, se forme l'améthyste à partir de citrines naturelles. Il suffit de moins d'un million d'années pour qu'un quartz citrine se transforme en quartz améthyste.

Un bon critère de reconnaissance des centres colorés est souvent la disparition de la couleur par la chaleur ou l'exposition à la lumière et son rétablissement par irradiation.

Par exemple, la couleur de l'améthyste n'est stable que jusque vers 250°C. Son chauffage au-delà de cette température permet d'obtenir une coloration jaune ou verte, en fait celle de la citrine, donc une coloration de type allochromatique puisque due à des traces d' ions Fe^{3+}.



5- La fluorescence

Certains minéraux possèdent la propriété d'absorber la lumière et de la réémettre sous la forme d’un rayonnement. On distingue ainsi la *fluorescence* qui s'arrête dès que cesse l'illumination de la *phosphorescence* qui persiste.

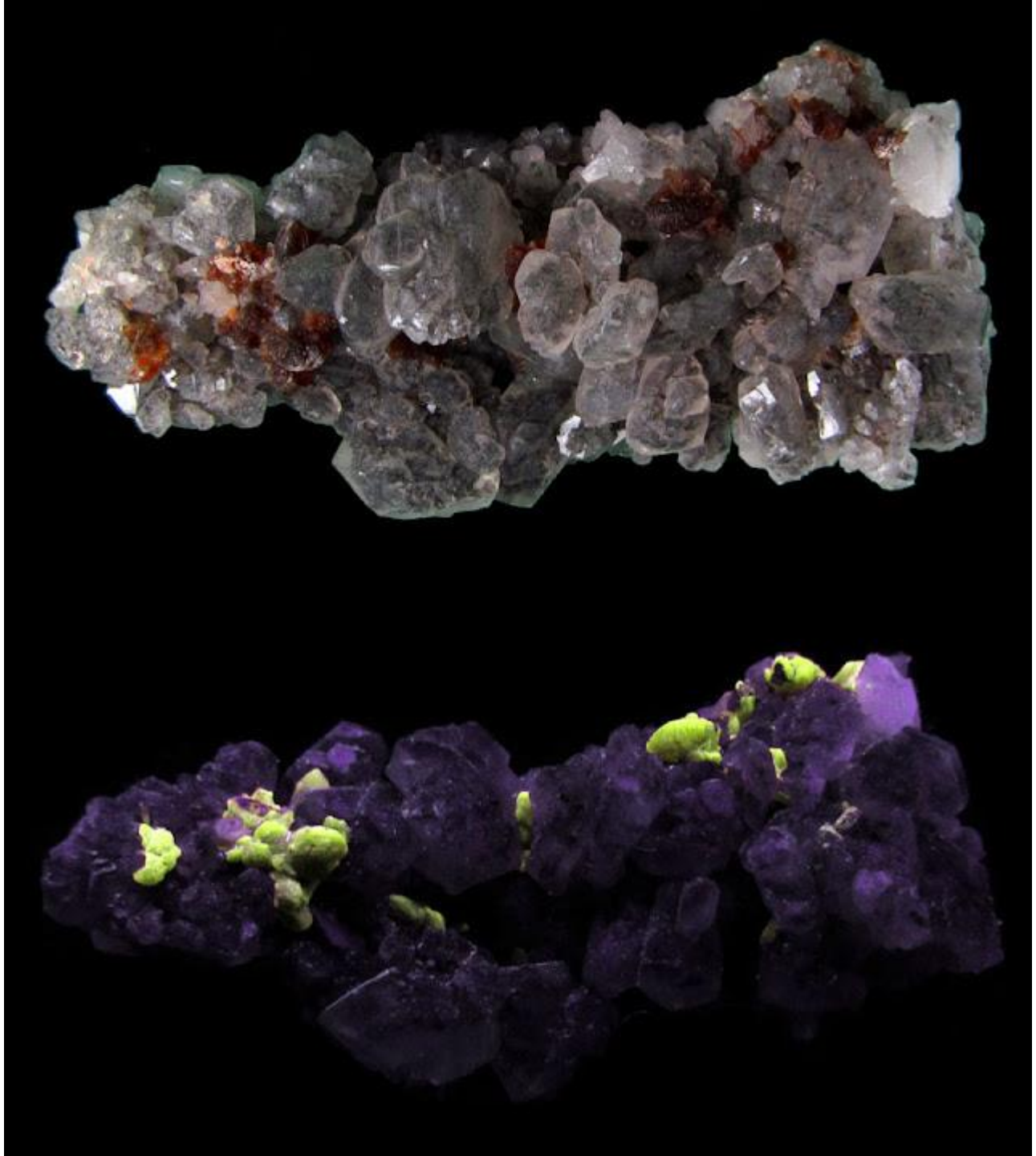
La Fluorescence

Certains minéraux sont fluorescents quand ils sont soumis à une source de lumière ultraviolette. Le phénomène est soit une propriété intrinsèque du minéral, soit lié à la présence d'impuretés.

Dans le premier cas, la fluorescence est pratiquement constante quelle que soit l’orientation du minéral, alors que dans le second cas, la fluorescence sera rendue aléatoire puisque liée à la présence ou non de ces impuretés.

Ceci explique pourquoi par exemple une calcite sera fluorescente en rouge alors qu'une autre sera fluorescente en bleu ou ne le sera pas du tout.
(Voir diapositive suivante)

Calcite rouge
sur calcite translucide



https://mineraux quebec.blogspot.com/2012/04/sur-le-terrain-19-la-luminescence.html

Minéraux pouvant présenter une fluorescence

adamite, albite, allophane ,alunite, amblygonite, analcime, andalousite, anglésite, anhydrite, ankérite, anthophyllite, aragonite,autunite, bénitoïte, berlinite, calcite, célestine, cérusite, chamosite, charlesite, cristobalite, danburite, disthène, dolomite, épidote, érythrite, **fluorite**, fluorapatite, gypse, halite, haüyne, **hémimorphite**, heulandite, lussatite, manganaxinite, magnésio-axinite, magnésite, mélanophlogite, mellite, natrolite, okénite, oligoclase, opale, périclase, phlogopite, phosgenite, prehnite, quartz, rhodonite, scolécite, smithsonite, sphalérite, spodumène, trémolite, topaze, torbernite, tridymite, variscite, wollastonite, zoïsite.

La fluorescence en fait n'a de signification pratique que dans la mesure où elle permet de reconnaître certaines falsifications.

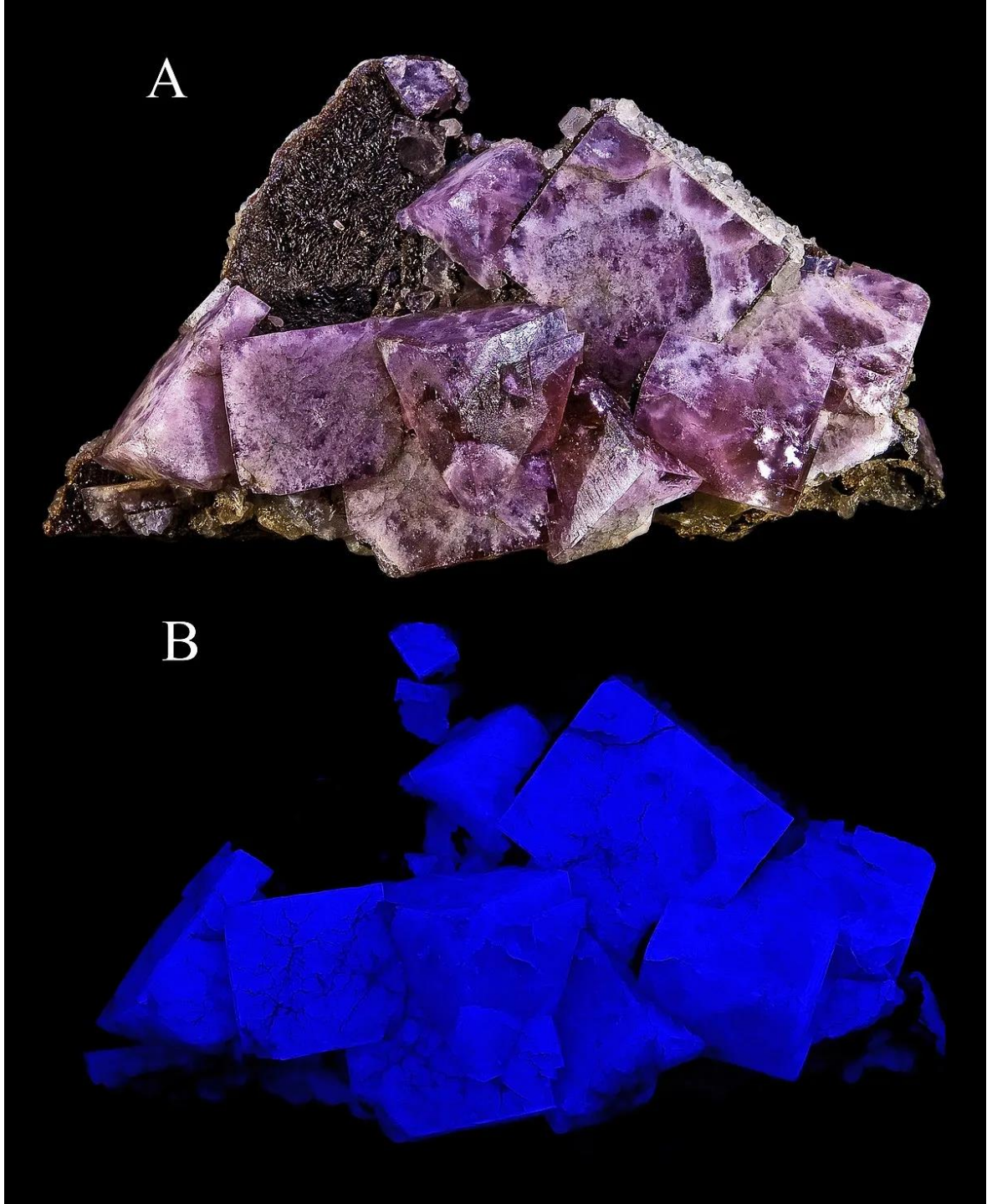
- Dans les minéraux recollés, le raccord est parfois seul à être fluorescent, ou sa fluorescence est différente de celle du reste de l'échantillon.

- La fluorescence est également efficace pour l'identification des pierres synthétiques.

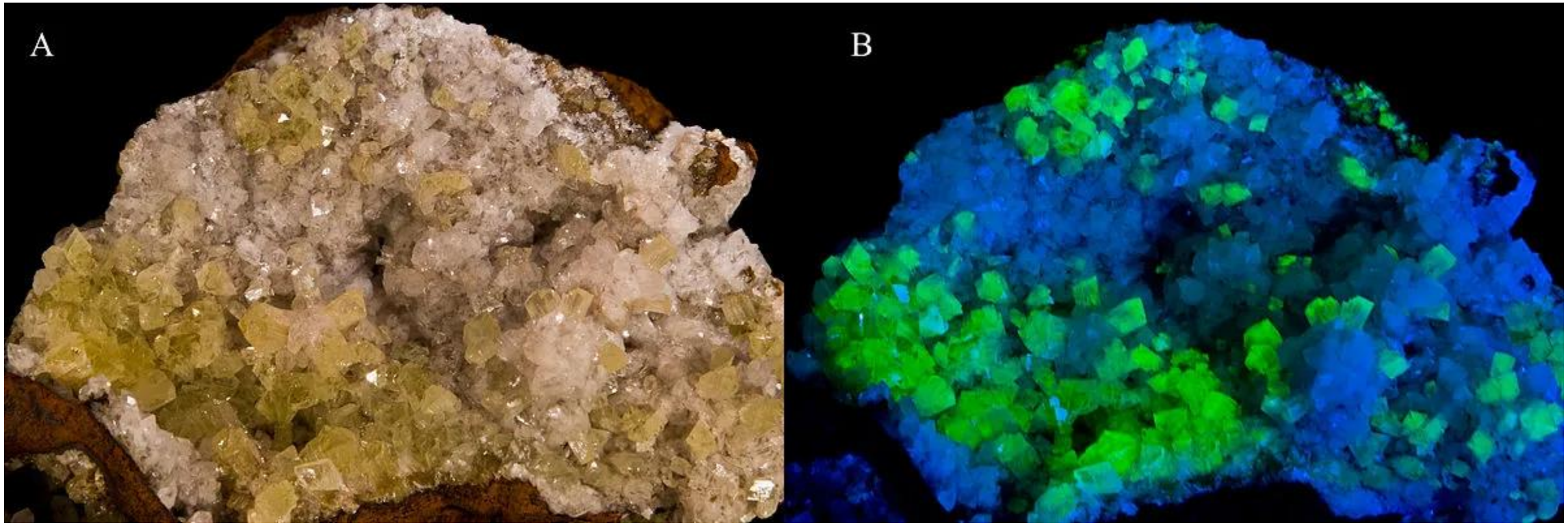
- en utilisant les rayons X, il est également possible de différencier les perles authentiques, naturelles, des perles de culture. La nacre des perles d'eau de mer n'est pas luminescente, tandis que celle des perles d'eau douce l'est fortement. Comme le noyau artificiel des perles de culture est constitué de nacre d'eau douce, ces dernières, contrairement aux perles véritables, présentent une luminescence.

https://www.zpag.net/Mineraux/mineraux_luminescence

Fluorite



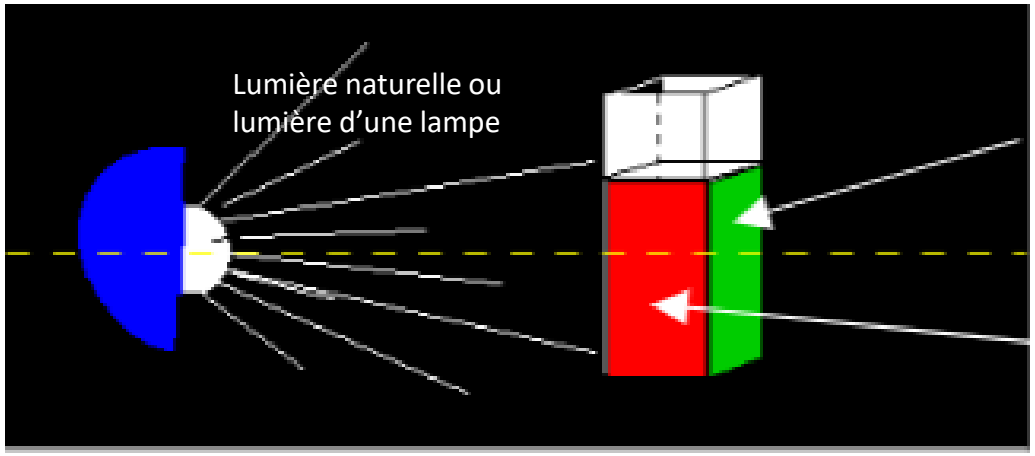
https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Fluorescence.html



Adamite (fluorescence verte) et hémimorphite (fluorescence bleu pâle)

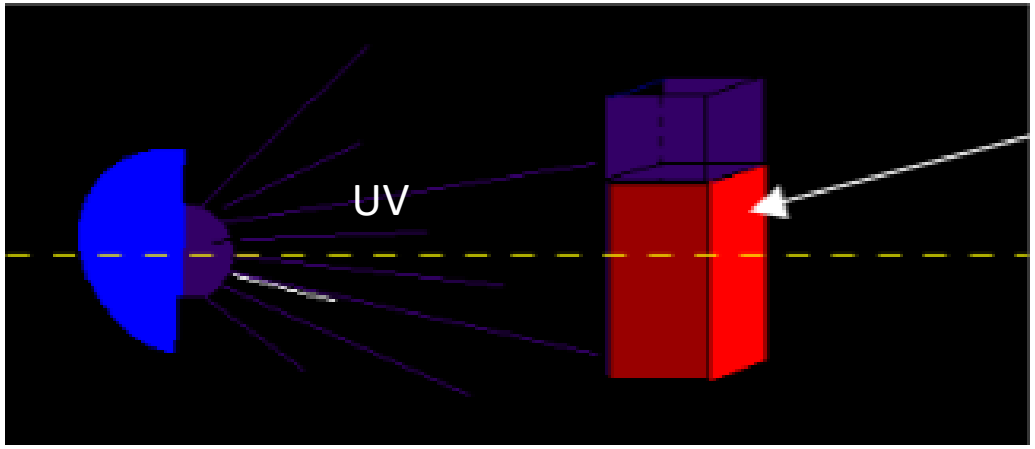
https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Fluorescence.html

Mise en évidence de la fluorescence d'une solution alcoolique de chlorophylle



Lorsqu'on observe une solution de chlorophylle éclairée par une lampe ou à la lumière naturelle, on constate que, par transparence, la solution apparaît verte. Cette couleur est due au fait que la solution de chlorophylle absorbe toutes les radiations du spectre visible de la lumière (principalement le bleu et le rouge) sauf les radiations vertes et jaunes qui la traversent.

Si en revanche on regarde le tube de côté, la solution de chlorophylle apparaît rouge sombre.

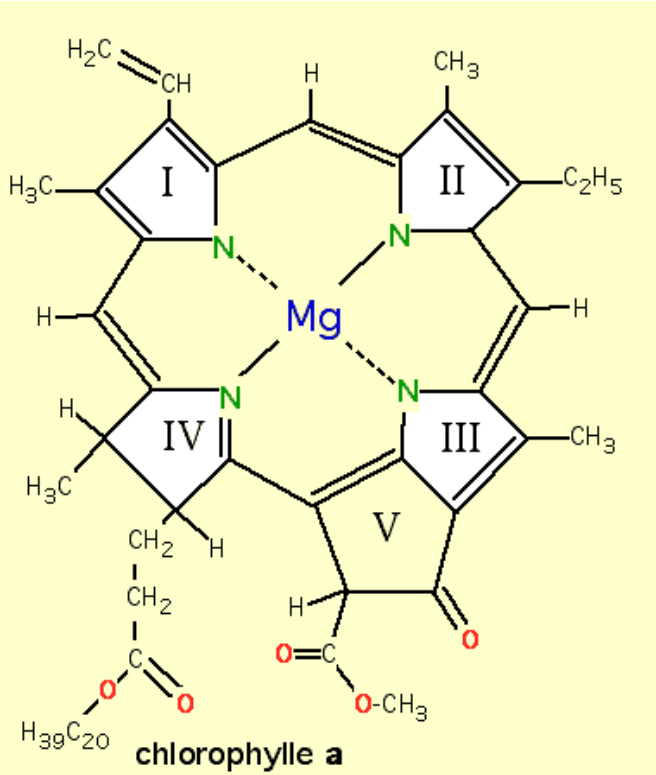


Ce phénomène devient encore plus remarquable quand, à l'obscurité, on éclaire le tube contenant la solution de chlorophylle avec des UV.
L'ensemble de la solution devient rouge.

Explication de la fluorescence de la solution alcoolique de chlorophylle

Les chlorophylles sont des pigments. De ce fait, ces molécules (comme les autres pigments photosynthétiques) peuvent êtres excités par les radiations lumineuses.

Cette excitation est due à la présence de doubles liaisons conjuguées (et donc d'électrons délocalisés) dans le noyau tétrapyrrolique de la molécule de chlorophylle.



Noyau tétrapyrrolique de la molécule de chlorophylle

Les 4 groupements pyrrols sont désignés par les chiffres romains.
Les doubles liaisons sont représentées par les double traits et on constate qu'elles alternent.
Par définition, des liaisons doubles sont dites conjuguées si elles sont séparées par une liaison simple.

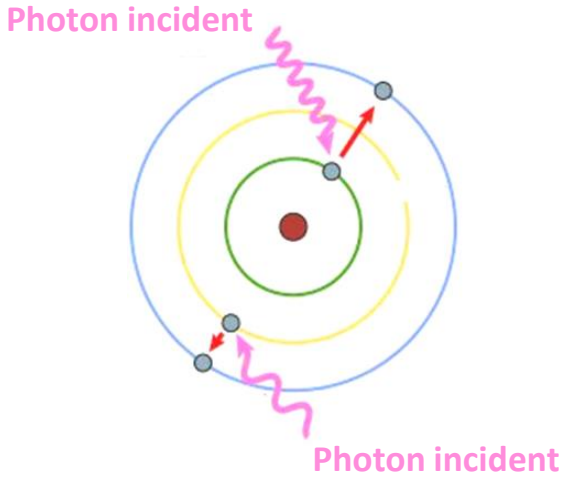
L'arrivée d'un photon sur un noyau tétrapyrrolique de chlorophylle va faire passer un électron délocalisé d'un état fondamental (non excité) à un état excité. Cela signifie que l'énergie du photon incident va servir à faire passer un électron d'une orbite où il est stable sur une orbite plus externe où il est instable, on dit « excité » (schéma du haut). Grâce à l'énergie du photon, l'électron en fait s'affranchit un peu plus de l'attraction du noyau chargé positivement et s'en éloigne. Mais sur cette nouvelle orbite, l'électron ne s'y maintiendra que pendant un temps très court ! On estime que sa durée de vie y est de l'ordre de 10^{-14} s !

La chlorophylle, une fois excitée, retourne à son état fondamental, plus stable thermodynamiquement ou dit d'une autre façon, l'électron excité ne demande qu'à retourner sur son orbite initiale stable. Et il va le faire en émettant un photon de même énergie que celle du photon incident donc de même longueur d'onde (schéma du bas). C'est cette émission de photons qui est responsable de la fluorescence de la solution de chlorophylle.

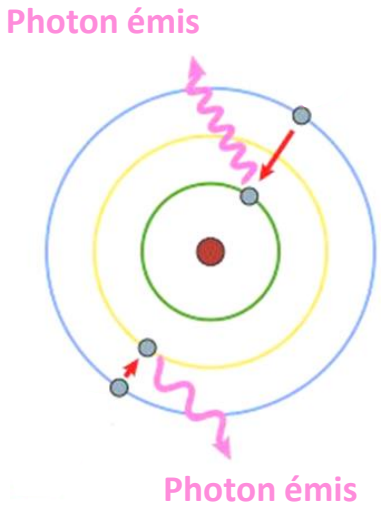
Problème : Pourquoi la fluorescence de la chlorophylle est-elle rouge sombre ?

Tout simplement et on l'a dit, parce que la solution de chlorophylle absorbe les radiations rouges et bleues. Ce sont donc ces photons rouges et bleus absorbés qui viennent « frapper » les noyaux tétrapyrroliques des molécules de chlorophylle et exciter les électrons de leurs liaisons conjuguées. En retour, ces derniers, en réintégrant leurs orbites d'origine, vont émettre des photons de même énergie donc de même longueur d'onde et par conséquent rouges et bleus. Et c'est ce mélange de photons rouges et bleus qui va donner par synthèse additive la couleur rouge sombre caractéristique de la fluorescence de la solution de chlorophylle.

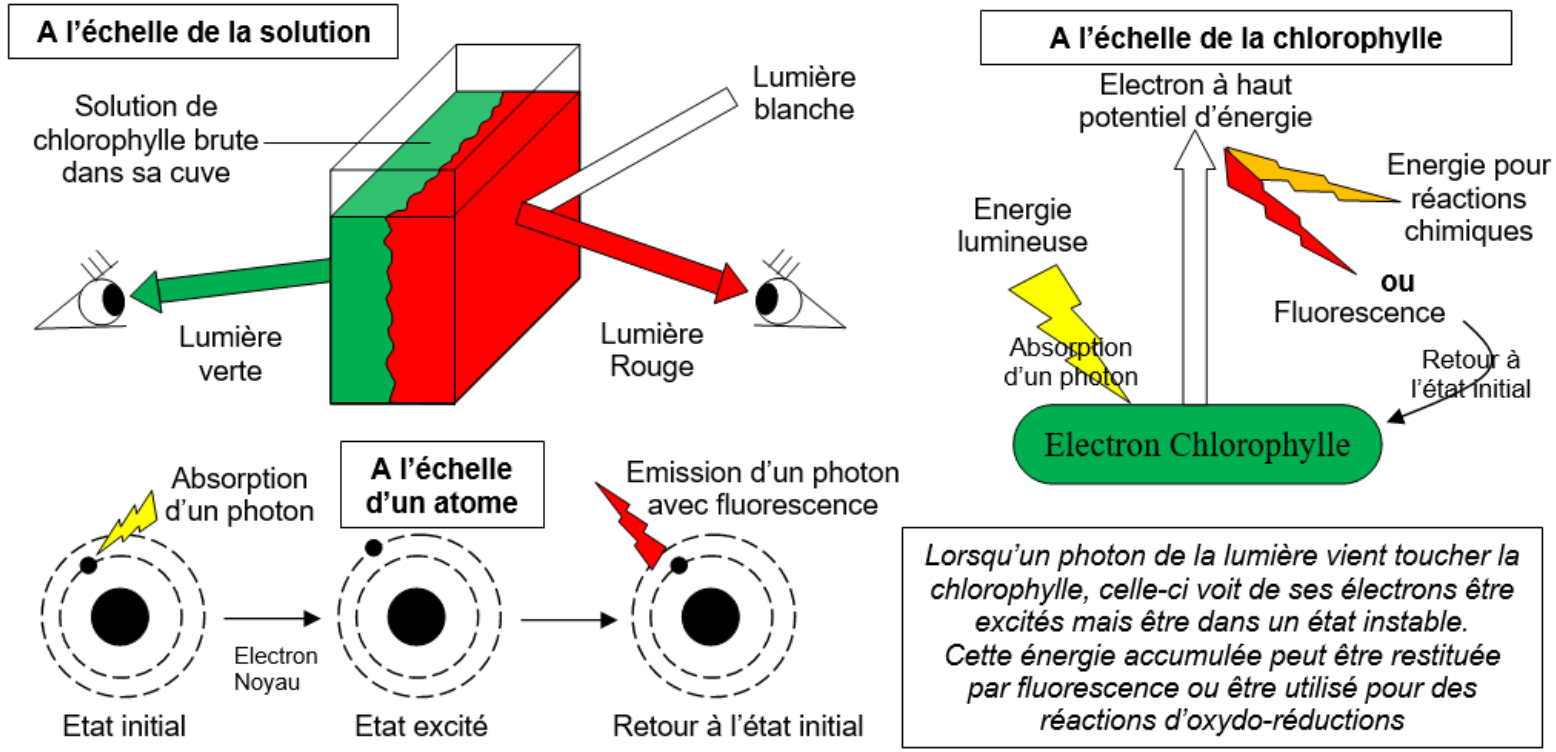
Absorption d'un photon



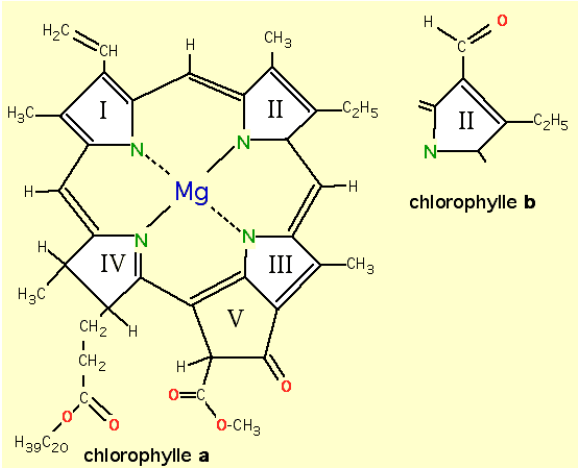
Émission d'un photon (fluorescence)



Une propriété particulière de la chlorophylle



Lorsqu'un photon de la lumière vient toucher la chlorophylle, celle-ci voit de ses électrons être excités mais être dans un état instable. Cette énergie accumulée peut être restituée par fluorescence ou être utilisé pour des réactions d'oxydo-réductions



Noyau tétrapyrrolique de la molécule de chlorophylle

Les chlorophylles sont des pigments. De ce fait, ces molécules (comme les autres pigments photosynthétiques) peuvent êtres excités par les radiations lumineuses.

Cette excitation est due à la présence de liaisons conjuguées (et donc d'électrons délocalisés) dans le noyau tétrapyrrolique de la molécule de chlorophylle :
l'arrivée d'un photon fait passer un électron délocalisé d'un état fondamental (non excité) à un état excité.
La chlorophylle, une fois excitée, retourne à son état fondamental, plus stable thermodynamiquement en émettant de la lumière (c'est la fluorescence constatée dans une solution de chlorophylle).

FIN