

LA COULEUR DANS LES MINÉRAUX

INTRODUCTION

La couleur est l'un des éléments les plus attractifs d'un minéral, quels ne sont pas les charmes du bleu profond de l'azurite, le rouge orangé de la vanadinite, ou le vert intense de la pyromorphite.

C'est pourquoi, la couleur est souvent considérée comme étant l'un des critères de reconnaissance des minéraux. Or, s'il est vrai que certains minéraux ont une couleur propre, bon nombre d'entre eux n'ont pas de couleur qui leur soit attribué. Le quartz pour ne citer que celui-ci peut être rencontré sous toute la gamme des couleurs ou presque : incolore, blanc, violet en tant qu'améthyste, bleu rarement, jaune orangé en tant que citrine, rouge hématoïde ou encore noir fumé ou morion.

Mais si l'on cherche à comprendre les causes de la couleur dans un minéral, la fascination provoquée par l'esthétique doit laisser place à une toute autre matière, la physique quantique. En effet, bien que très peu romantique, la couleur prend le plus souvent ses sources dans les interactions entre la lumière (énergie) et les électrons.

On peut distinguer les interactions physiques, pour lesquelles la lumière n'est affectée que d'une manière élastique, c'est à dire que sa direction est perturbée mais pas son intensité ; on peut citer les phénomènes de réfraction, diffusion ou diffraction ; des interactions chimiques où les interactions sont inélastiques, pour lesquelles une partie de l'énergie de la lumière est absorbée. Il s'agit ici principalement de phénomènes d'absorption par des éléments de transition, de centres colorés ou par des transferts de charges dans des groupements de plusieurs atomes.

I. RAPPELS

1. La Lumière et sa Perception

1.1. La lumière

Tout le monde connaît la lumière blanche du soleil. Pourtant, lorsqu'un faisceau de cette lumière traverse la pluie, il se forme un arc-en-ciel riche en couleurs. En fait la lumière blanche du soleil est une superposition continue de faisceaux d'ondes électromagnétiques de différentes longueurs d'ondes auxquelles sont assimilées des couleurs. De même, un prisme qui a la capacité de réfracter plus ou moins chaque onde selon sa longueur d'onde (peu le rouge et davantage le violet) permet de décomposer la lumière blanche en sa multitude de composantes (fig.1).

La longueur d'onde λ (ou la fréquence $\nu = c/\lambda$ avec c la vitesse de la lumière) est la caractéristique de l'onde. Nous parlerons également du photon. Selon Einstein et sa théorie onde-corpuscule, à chaque onde lumineuse est associée un photon dont l'énergie est $h\nu = hc/\lambda$ où h est la constante de Planck.

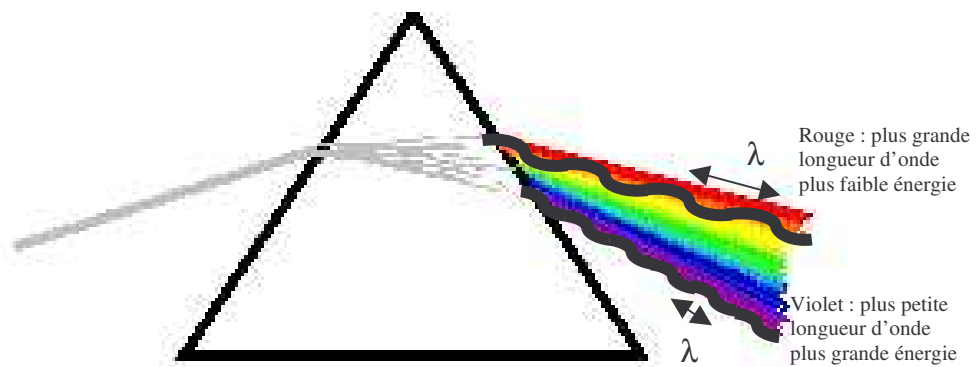


Fig.1 : Décomposition de la lumière blanche par un prisme
Présentation de la longueur d'onde qui est la longueur d'une période ou cycle de l'onde

1.2. L'œil humain

La rétine, l'élément sensible de l'œil à la lumière est constituée dans sa partie périphérique de bâtonnets qui sont sensibles aux faibles intensités lumineuses (ce sont eux qui nous permettent de voir dans la pénombre), mais ils sont insensibles aux couleurs.

La partie centrale de la rétine est composée de cônes qui nous permettent de voir en plein jour et surtout de distinguer les couleurs. Il existe trois types de cônes comme pour un capteur ou un écran RGB (Red-Green-Blue) qui nous permettent de distinguer les trois couleurs fondamentales, le rouge, le vert, et le bleu.

L'œil humain est ainsi capable de « voir » des ondes lumineuses dont la longueur d'onde est comprise entre 3500 Angstrom (violet) et 6500 Angstrom (rouge), en passant par le bleu, le vert, le jaune et l'orange (fig.2).

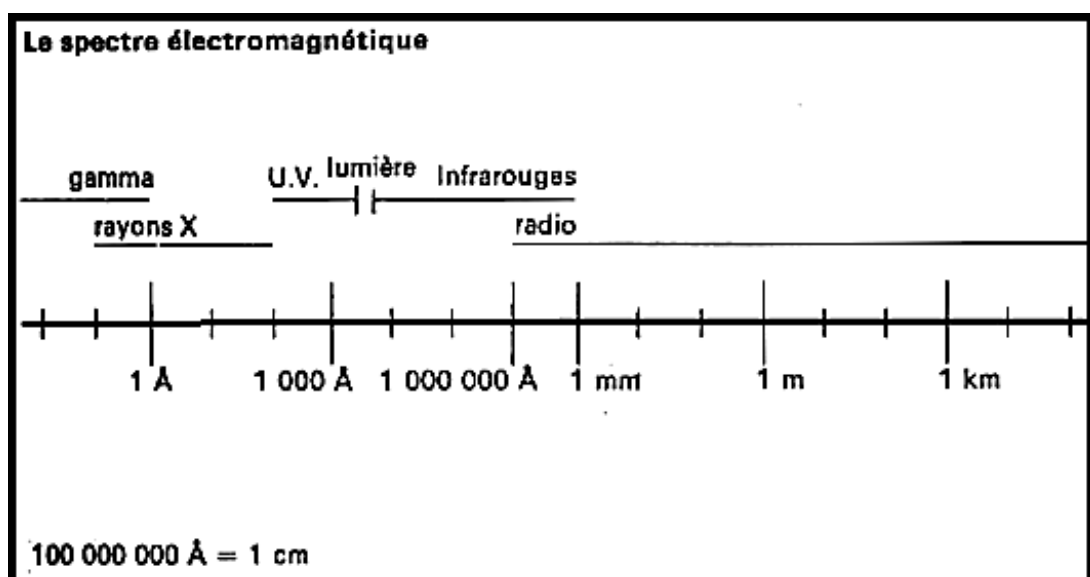


Fig. 2 : Ensemble du spectre des ondes électromagnétiques dont la lumière visible n'est qu'une très fine section.

1.3. La vision de la couleur

Lorsque la lumière du soleil frappe un objet, un être, ou un minéral, une partie de cette lumière (certaines fréquences ou longueur d'ondes) est absorbée ou transmise, et les autres ondes lumineuses sont réémises. Ce sont ces ondes réémises que notre œil perçoit et qui nous informe sur la couleur de l'objet.

Ainsi par exemple, les plantes nous paraissent principalement vertes, car la chlorophylle présente dans les plantes absorbe la lumière rouge et la lumière bleu violette pour la photosynthèse et renvoie le faisceau de lumière verte que nous pouvons alors percevoir par l'intermédiaire de notre œil.

Il faut donc bien comprendre que la perception de la couleur s'effectue par soustraction des couleurs absorbées de la lumière incidente et que **notre œil perçoit les ondes complémentaires aux ondes absorbées ou transmises.**

2 . L'atome

On ne peut pas présenter les interactions entre la lumière et la matière sans revenir quelque peu à l'atome. L'atome est constitué d'un noyau central composé de protons et de neutrons, et en périphérie de nuages d'électrons appelées orbitales atomiques.

Plusieurs modèles ont cherché à représenter ces orbitales atomiques. Tout d'abord, Niels BOHR (1885-1962), a présenté l'atome comme un noyau central et des électrons qui tournaient autour de ce noyau selon des orbites circulaires, chaque électron ayant sa propre orbite. Ce modèle bien qu'erroné a le mérite de la simplicité et permet une bonne visualisation d'ensemble de l'atome .

Depuis, nous avons résolu l'équation de Schrödinger $E\psi = H\psi$ pour l'électron. La résolution de cette équation a fait apparaître différents nombres quantiques : n : nombre quantique principal, l : nombre quantique secondaire, m : nombre quantique magnétique et s : nombre quantique de spin, et surtout a permis de définir la forme des orbitales atomiques qui ont la forme de poires (annexe1).

En outre, nous avons nommé chaque niveau électronique par des lettres : s (singular (je crois)), p (principal), d (diffuse) et f (fundamental). Ces nombres caractérisent l'état d'énergie des électrons. Ces 4 lettres désignent donc l'état électronique d'un atome et sont repris par le tableau périodique des éléments :

- A chaque passage à une ligne inférieure, il y a incrémentation de 1 couche électronique
- A chaque passage à la colonne suivante, il y a incrémentation de 1 proton et 1 électron et le cas échéant passage d'un état s, p, f, ou d à un autre lorsque ce niveau est rempli.

En effet, les orbitales s peuvent contenir 2 électrons, les orbitales p, 6 électrons, les d 10 électrons et les f 14 électrons.

II. L'ABSORPTION SELECTIVE DES CATIONS D'ELEMENTS DE TRANSITION

1. L'absorption de lumière par les transitions d-d

La cause principale de la coloration des minéraux à éclat non métallique : vitreux, adamantin, etc., réside dans la présence d'ions positifs (ou cations) d'éléments de transition dans le minéral. Les éléments de transition sont représentés dans le tableau périodique des éléments, en gris (annexe 2). Ils sont définis comme étant des éléments qui possèdent des couches électroniques d et/ou f (pour les actinides et les lanthanides (appelés aussi terres rares)).

Les principaux ions responsables de la coloration des minéraux sont ceux de la 4^{ème} ligne dont la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^x$, $x=1$ à 9, c'est à dire les ions du scandium Sc, du titane Ti, du chrome Cr, du manganèse Mn, du fer Fe, du cobalt Co et du cuivre Cu (le zinc Zn est à part), et dans une moindre mesure l'yttrium Y, le cérium Ce ou l'uranium U...

Dans cet exposé nous allons nous intéresser plus particulièrement aux éléments de la 4^{ème} ligne qui ont un niveau électronique 3d incomplet. Les ions de ces éléments de transition ont des sites électroniques libres, accepteurs d'électrons.

Dans un minéral, sont présents également les anions ou ions négatifs (essentiellement O^{2-} , mais aussi Cl^- , F^- etc.). Ces anions créent autour des cations de ces éléments de transition avec qui ils sont en coordinence un champ électrostatique par leur nuage électronique, appelé de manière impropre « *champ cristallin* ». Compte tenu qu'il s'agit d'interactions entre un cation et ses ligands, on préfère parler de la *théorie des ligands*. Les ligands, souvent l'ion oxygène O^{2-} , peut donner deux électrons pour former une liaison iono-covalente avec le cation métallique.

Selon la nature de l'ion, en particulier le nombre d'électrons 3d dont il dispose et de sa coordinence ou nombre de ligands associés, les interactions entre le cation métallique et ses ligands ne sont pas les mêmes.

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérés (elles ont toutes la même énergie). Si l'on soumet cet atome à un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE , uniformément répartie autour de l'atome. Mais, cet environnement n'est qu'hypothétique, dans la réalité, le cation métallique est soumis à l'action électrostatique des ligands qui ont une disposition géométrique discrète autour de lui.

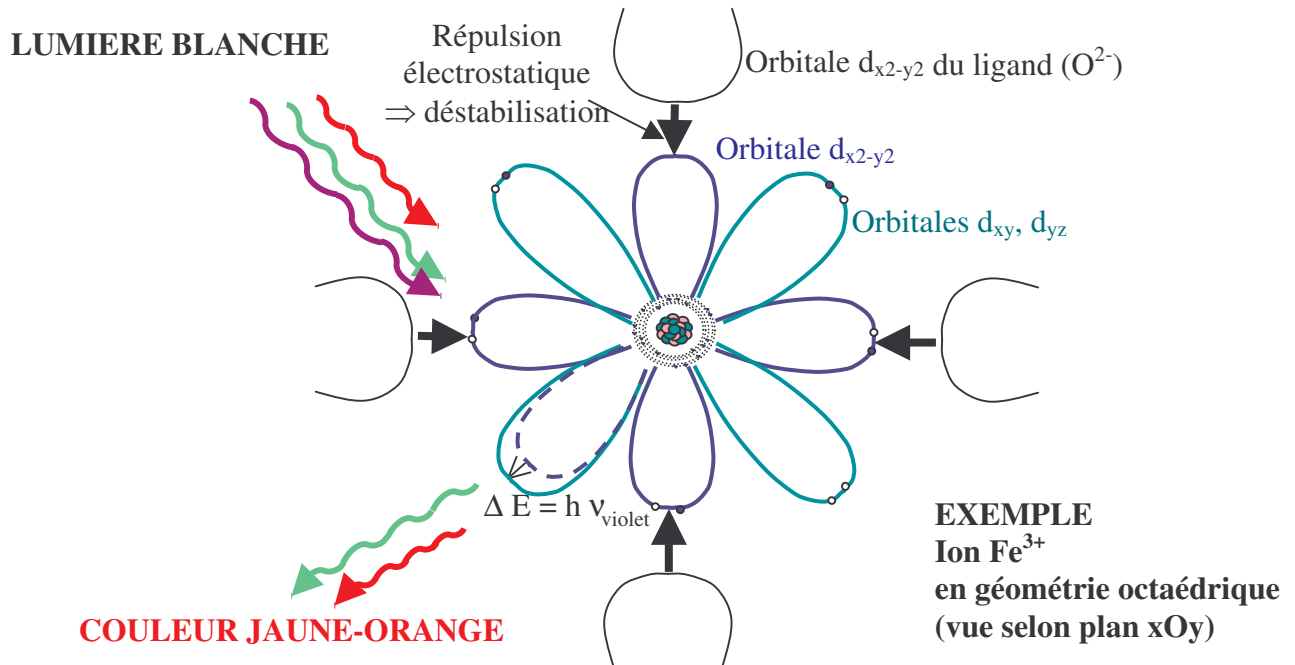


Fig. 3 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands
Absorption des couleurs de haute énergie par Fe^{3+}

- Si le cation métallique est placé au centre d'un environnement octaédrique, il y a six ligands autour du cation qui vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbitales d du cation dépendra de leur orientation. Les cinq orbitales d (selon les axes ou selon les

diagonales) ne sont donc plus équivalentes : il y a levée de dégénérescence. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} sont stabilisées car elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} .

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .

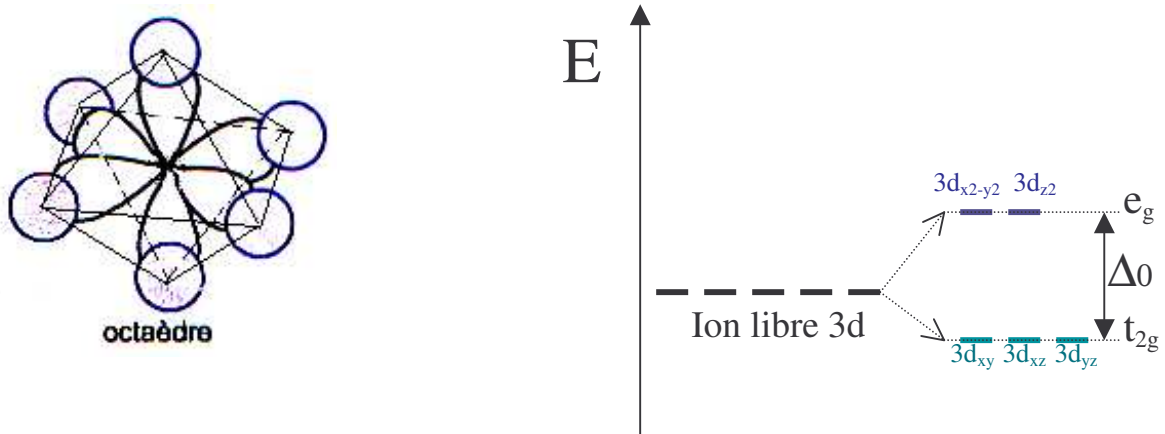


Fig. 4 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie octaédrique

- Si le cation métallique est placé au centre d'un environnement tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique. Dans cette disposition tétraédrique, les ligands ne s'approchent directement d'aucune orbital s d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) que celles dirigées vers le centre des faces ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} appelées orbitales e.

Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que 2/3 des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct ($\Delta_t = 4/9\Delta_0$ environ).

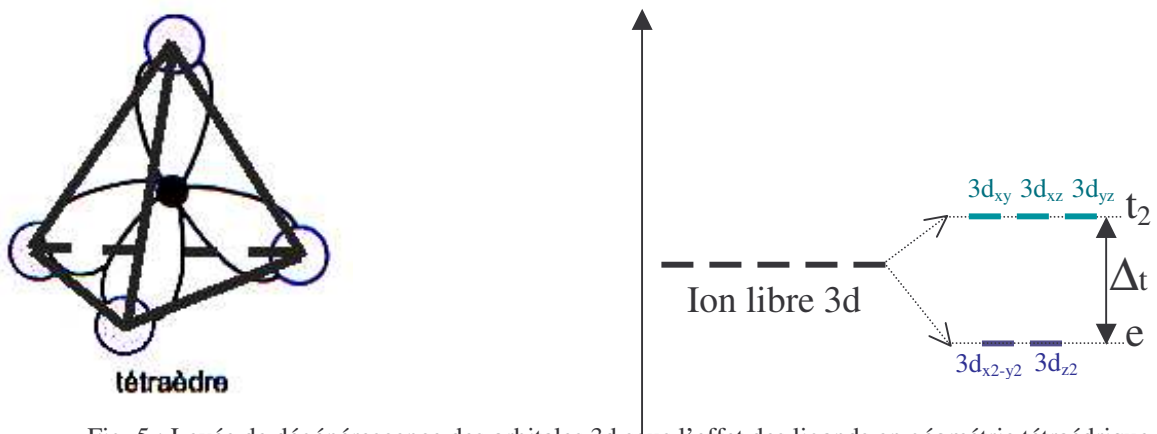


Fig. 5 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie tétraédrique

- Si le cation métallique est placé au centre d'une configuration plan carré, qui est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8, Ni^{2+}, Pd^{2+} et Pt^{2+} par la déformation de l'octaèdre (Effet Jahn-Teller) rencontré pour les ions $d^9 Cu^{2+}$ et $d^4 Cr^{2+}$ et Mn^{3+} , il y a une nouvelle dégénérescence des orbitales d, conduisant à 4 niveaux d'énergie.

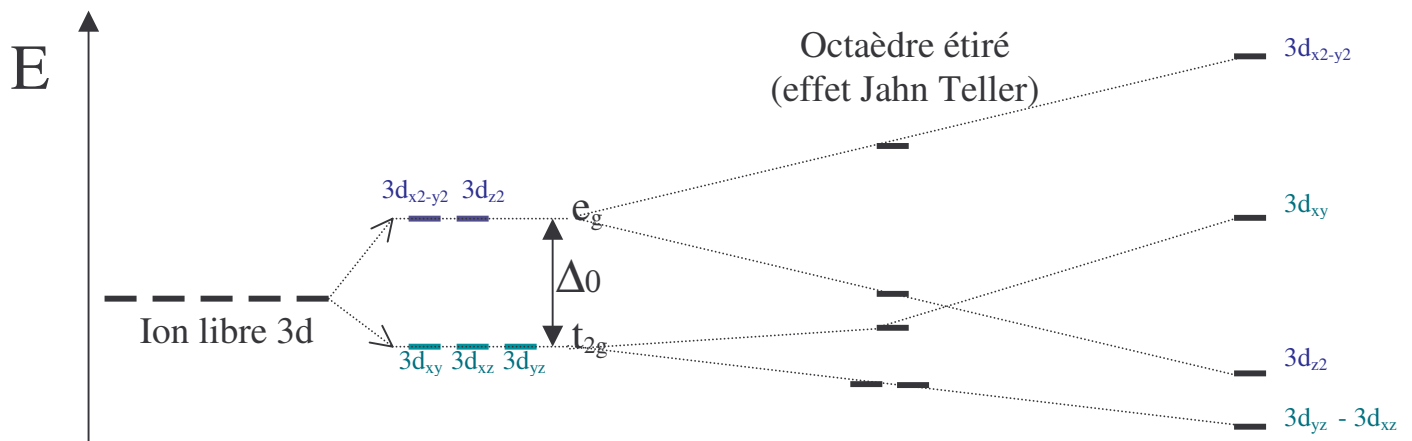


Fig. 6 : Levée de dégénérescence des orbitales 3d sous l'effet des ligands en géométrie plan carré

On explique la couleur par une transition électronique de type d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau d'énergie inférieure au niveau d'énergie supérieure (du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique).

Soit $h\nu$ l'énergie du photon ou de la lumière incidente, h est la constante de Planck, si la valeur de $h\nu$ correspond au gap d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g , l'électron va absorber l'énergie $h\nu$ et passer au niveau d'énergie supérieure soustrayant la lumière de fréquence ν au faisceau incident. La lumière réfléchie qui devrait être blanche est alors réduite de la couleur correspondante à la fréquence ν et le minéral nous apparaît coloré.

L'électron est alors sur un niveau d'excitation supérieur à son niveau au repos. Il peut ensuite revenir à son état fondamental (non excité) en émettant l'énergie absorbée soit sous la forme de chaleur, soit sous la forme de lumière, on parle alors de fluorescence.

Il faut donc retenir qu'un cation métallique des éléments de transition peut absorber de l'énergie sous la forme d'onde lumineuse, en fonction de sa valence et du nombre de ses ligands.

2. Influence de l'environnement

Cet environnement, souvent dû à ses plus proches voisins ou ligands peut également être dû à un ordre à plus grande échelle. Un cation qui vient en substitution du cation normalement présent sur son site dans le minéral étudié, n'a pas généralement la même taille que le cation du minéral (sauf par exemple Fe^{2+} et Mg^{2+} qui sont très semblables et souvent en substitution dans les amphiboles et les pyroxènes). Dans ce cas, l'environnement de ce cation, véritable défaut ponctuel n'est plus un site octaédrique ou tétraédrique parfait ; il peut également modifier le site des cations voisins en les déformant. Il y a lors de nouvelles levées de dégénérescence des orbitales des cations qui peuvent conduire à une absorption d'énergie dans le visible et donc à une coloration.

Exemple du fer :






- olivine ($(Mg, Fe)_2 SiO_4$)

L'olivine contient des ions Fe^{2+} présents dans deux sortes de sites octaédriques déformés M1 et M2. La majorité de l'absorption intervient dans l'infra-rouge, le rouge et le bleu, la couleur de l'olivine est alors jaune vert.

Cation métallique	Couleur	Minéraux
Ti ³⁺ octaédrique	Rose rouge	Phlogopite, Augite, Grenat, certaines tourmalines Quartz rose (Ti ⁴⁺ est réduit en Ti ³⁺ sous l'effet de radiation)
V ³⁺ octaédrique	Vert	Grenat grossulaire (tsavorite) Certaines cyanites Émeraude vanadifères Corindon (effet alexandrite)
V ⁴⁺ octaédrique	Vert à bleu	Anatase bleu Apophyllite verte (Zoisite (tanzanite) avec V ³⁺)
Cr ³⁺ octaédrique	Vert Effet alexandrite : avec fluorescence rouge	Béryl émeraude, grenat ouvarovite, mica fushite, diopside verte chrysobéryl (alexandrite) rubis, spinelle, topaze violet Alexandrite
Cr ³⁺ tétraédrique	Rouge	Spinelle
Cr ⁴⁺ octaédrique	Bleu	Diopside bleue
Mn ³⁺ octaédrique	Rouge profond Béryl rouge Couleur verte Couleur violette	Purpurite, manganophyllite, certaines rubellite. Béryl Andalousite Trémolite
Mn ²⁺ octaédrique	Rose rouge avec fluorescence orange Rose orangé Jaune vert	Rhodonite, rhodocrosite, morganite, kunzite, Grenat spessartite Natrophyllite Manganosite
Mn ²⁺ tétraédrique	jaune vert	<u>Willémitte</u>
Fe ³⁺ octaédrique	Jaune Rouge violet Couleur pâle lorsque les ions Fe ³⁺ sont isolés les uns des autres par des ions silicates Couleur rose pâle	Béryl héliodore Strengite Phosphates, ex : strengite

	Couleur rose pâle	Sulfates, ex: coquimbite
	Couleur jaune vert dans les silicates ferriques	Grenat Andradite
Fe ³⁺ tétraédrique	jaune pâle	Feldspaths plagioclases Chrysobéryl ferrifère
Fe ²⁺ octaédrique	Vert Avec Fe++ en excès, la couleur peut virer au brun	Ferromagnésien (péridot, épidote, vésuvianite) tourmaline verte Béryl Forsterite Phosphophyllite Fayalite, orthopyroxène
Fe ²⁺ cubique	Rouge	Grenat almandin, pyrope
Fe ²⁺ pyramidal (plan carré)	rouge	Llepsite, Eudyalite
Co ²⁺ octaédrique	Rose	Erythrine, sphaerocalcite, cobaltocalcite, cobaltoadamine, rosellite
Co ²⁺ tétraédrique	Bleu	Spinelles bleues, lussakite (staurolite cobaltifère)
Ni ²⁺ octaédrique	Verte jeune dans des sites déformés par des gros Ni++ en substitution	Garniérite, annabergite, chrysoprase
Cu ²⁺ octaédrique	Vert bleu	Malachite, diopside, olivenite, libethenite, atacamite Azurite, chrysocolle, turquoise, Aurichalcite
Sc ³⁺	Pas de coloration	
U ⁴⁺	bleu	Zircon

Cation métallique	Minéraux	Cation métallique	Minéraux
Ti ³⁺ octaédrique	Phlogopite (Afghanistan) 	Mn ³⁺ octaédrique	rubellite. 
V ³⁺ octaédrique	Grenat grossulaire (tsavorite) 	Mn ²⁺ octaédrique	Rhodonite 
V ⁴⁺ octaédrique	Apophyllite verte (inde) 	Mn ²⁺ tétraédrique	Willémite
Cr ³⁺ octaédrique Liaison ionique	Rubis 	Cr ³⁺ octaédrique Liaison covalente	Béryl émeraude 

Fe^{2+} octaédrique	tourmaline verte 	Cu^{2+} octaédrique	atacamite 
Fe^{2+} cubique	Grenat almandin 		Azurite 
Co^{2+} octaédrique	Erythrine 		

- Le chrysobéryl (Al_2BeO_4)
Sa structure est la même que celle de l'olivine, avec quelques ions ferriques Fe^{3+} en substitution de l'aluminium en coordinence octaédrique. Le spectre d'absorption est alors très différent de celui de l'olivine. L'absorption intervient alors dans le domaine des fréquences du bleu-vert et le chrysobéryl est jaune pâle.
- Le grenat almandin ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)
L'ion ferreux Fe^{2+} est dans un site de coordinence octuple, et décale le spectre d'absorption vers le jaune, le bleu, et un peu dans l'orange. Le grenat almandin apparaît donc avec une couleur rouge profond.

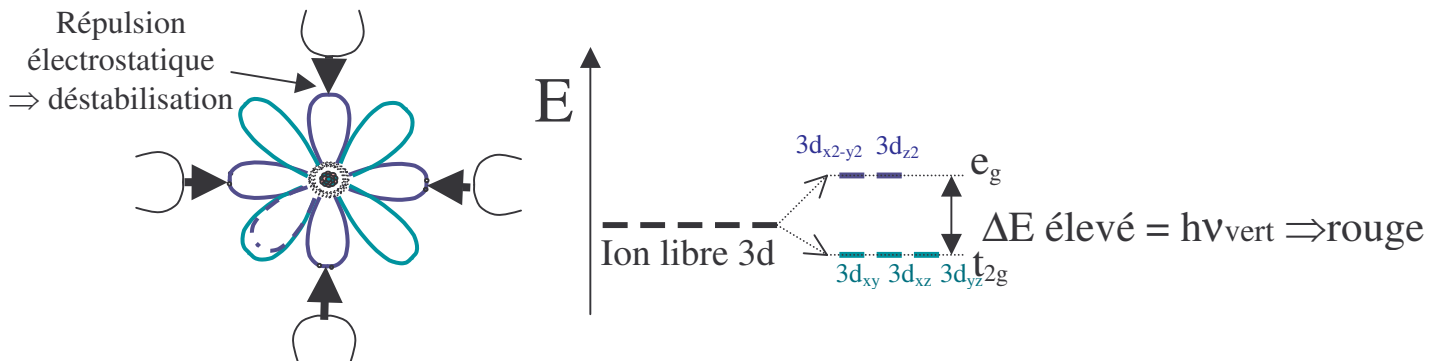
3. Influence de la liaison

La nature de la liaison a également une incidence sur la coloration des minéraux. Prenons le cas typique de l'émeraude et du rubis. L'émeraude est un béryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) et le rubis un corindon (Al_2O_3) dans lesquels un ion Cr^{3+} vient en substitution d'un Al^{3+} en coordinence octaédrique distordue.

- Dans le rubis, la liaison est essentiellement ionique. L'oxygène ne partage pas son doublet électronique avec le chrome Cr^{3+} . Il y a donc une forte interaction électrostatique entre les orbitales atomiques de l'oxygène et du chrome qui se manifeste par une répulsion des orbitales dirigées selon les axes $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} . Il y a alors une forte dégénérescence des orbitales 3d, qui s'accompagne d'un ΔE élevé et d'une absorption dans le vert. Le rubis devrait donc apparaître rose (mélange de bleu et de rouge).

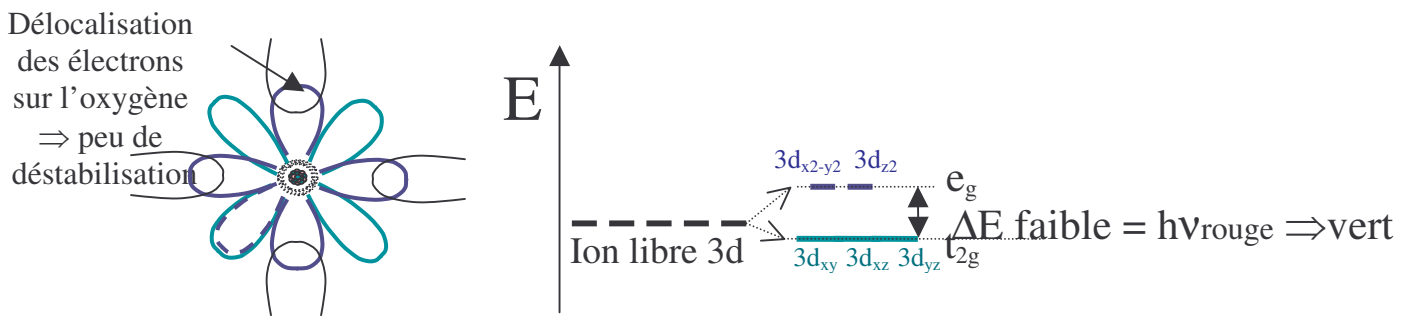
Si le rubis possède un tel éclat avec une couleur rouge très prononcée, c'est qu'au phénomène d'absorption du vert, se greffe le phénomène de fluorescence : le rubis a la particularité de réémettre la lumière absorbée sous la forme de lumière rouge.

LIAISON IONIQUE : RUBIS



- Dans l'émeraude, la liaison est covalente. L'oxygène partage son doublet électronique avec le chrome. Il y a ainsi recouvrement des orbitales mais surtout, les électrons de la liaison sont plus délocalisés et le champ électrostatique plus faible. La dégénérescence entre les niveaux 3d est donc plus faible et l'absorption intervient dans le rouge. L'émeraude est donc verte.

LIAISON COVALENTE : EMERAUDE



- Il est intéressant de s'attarder sur le chrysobéryl, variété alexandrite. Sa liaison chrome-oxygène est intermédiaire entre celles du rubis et de l'émeraude, et son spectre d'absorption est également intermédiaire, dans le jaune.

4. Quelques définitions

Selon que l'ion de l'élément de transition soit présent en grande quantité, ou seulement en tant qu'impuretés, on distingue deux types de coloration :

a) La coloration idiochromatique

La coloration idiochromatique est intrinsèque au minéral, c'est à dire qu'elle est due à la présence d'ions « colorants » en grande quantité dans le minéral, ions qui sont l'essence même du minéral et non pas des impuretés. On peut citer par exemple, les ions Cu^{2+} de la malachite ou de l'azurite. Ces ions apparaissent dans la formule de la composition du minéral malachite : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

b) La coloration allochromatique

Par opposition à la coloration idiochromatique, la coloration allochromatique est due à des ions présents en faible quantité dans le minéral. Ce sont des impuretés et ils n'apparaissent pas dans la formule du minéral.

Enfin, n'omettons pas la possibilité qu'il y aie pour un minéral donné, plusieurs ions d'éléments de transition, ou plusieurs déviations des orbitales dispersées dans le minéral, il y a alors plusieurs niveaux d'excitation avec des gaps d'énergies différents et des longueurs d'ondes associées multiples. Dans ce cas, le minéral va absorber toutes les ondes incidentes correspondantes, jusqu'à aller, dans le cas limite d'un grand nombre d'ondes absorbées, à être un minéral sombre et opaque.

III. LA COLORATION DUE AUX TRANSFERTS DE CHARGE

Nous avons vu que la coloration due à la présence de cations métalliques d'éléments de transition était due à l'excitation d'électrons entre des niveaux non dégénérés (c'est à dire séparés) des orbitales atomiques 3d. Ce mécanisme est donc interne au cation lui-même.

Dans certains cas de coloration, ce saut d'électron dû à son excitation par la lumière ne s'effectue pas entre ces niveaux 3d. L'électron est parfois plus délocalisé, non plus autour d'un seul atome, mais au sein d'un groupement d'atomes ou molécule. Le transfert de cet électron s'effectue alors dans ce groupement, dans les orbitales moléculaires.






Il existe trois types de transferts de charge :

- Oxygène-ion métallique

ex : $\text{Fe}^{3+}-\text{O}_4$	jaune à brun :	béryl, goethite
$\text{Cr}^{6+}-\text{O}_4$	orangé à rouge :	crocoïte
$\text{V}^{5+}-\text{O}_4$	jaune à rouge :	vanadinite
$\text{V}^{4+}-\text{O}_4$	bleu :	cavansite
$\text{Mn}^{6+}-\text{O}_4$	orangé :	wulfénite
$\text{As}-\text{O}_4$	jaune orangé :	mimétite
$\text{U}-\text{O}_2$	jaune avec fluorescence :	autunite et uranotile
$\text{W}-\text{O}_4$	bleu :	scheelite

Ces transferts de charge absorbent généralement des énergies importantes dans l'ultraviolet ou le bleu, et les minéraux colorés par ces groupements vanadates, chromate, ... sont de couleur chaudes, orange-rouge.

Une particularité est à signaler en ce qui concerne l'ion uranyle UO_2^{2+} . Ce complexe absorbe dans le bleu au titre du phénomène de transfert de charge entre l'uranium et l'oxygène, ce qui colore l'autunite en jaune. Mais se superpose à ce phénomène de la fluorescence dans le jaune-vert, conférant au minéral son aspect si particulier.

Groupement	Minéraux	Groupement	Minéraux
$\text{Cr}^{6+}-\text{O}_4$	Crocoite (Tasmanie) 	$\text{V}^{5+}-\text{O}_4$	Vanadinite (Maroc) 
$\text{V}^{4+}-\text{O}_4$	Cavansite 	$\text{Mn}^{6+}-\text{O}_4$ $\text{As}-\text{O}_4$	Wulfénite et mimétite (Mexique) 
$\text{U}-\text{O}_2$	Autunite (France) 		




- Ion métallique – oxygène – ion métallique
 ex : $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$ bleu : aigue marine
 Lazulite, saphir
 $Fe^{2+}-O-Ti^{4+}$ bleu : disthène
 marron : phlogopite

Souvent ce transfert de charge intervient entre deux ions de charges différentes.

Dans le cas de l'aigue-marine, il y a deux cations Fe^{2+} et Fe^{3+} voisins, tous deux en substitution de l'aluminium en sites octaédriques empilés parallèlement à l'axe hexagonal du minéral. Il peut alors y avoir transfert d'un électron entre ces deux cations, tout en respectant la neutralité de l'ensemble. L'absorption de ce phénomène intervient fortement dans le jaune et l'orange, colorant ainsi le béryl en bleu. Il est à noter que si la concentration en Fe^{2+} augmente, les transferts s'effectueront plutôt entre Fe^{3+} et O^{2-} comme dans le cas précédent et la coloration est décalée vers le vert puis le jaune.

Dans le cas du saphir, deux Al^{3+} peuvent être remplacés par un Fe^{2+} et un Ti^{4+} . On a longtemps pensé que la coloration bleue intense du saphir était due à un transfert de charge entre ces deux cations de substitution. En fait, il semblerait plutôt que ce soit des transitions $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ voire $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ qui seraient la cause de la coloration des saphirs. Le cation Ti^{4+} ne serait nécessaire qu'à la neutralité électrique du minéral.

- Délocalisation d'électrons sans ion métallique : ex : S_3^- - bleu : lapis lazuli, sodalite avec possibilité de dispersion de soufre atomique

Groupement	Minéraux	Groupement	Minéraux
$Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$	Aigue marine 	$V^{5+}-O_4$	Disthène 
S_3^-	lapis lazuli 		

IV. LA COLORATION PAR LES CENTRES COLORES

Les défauts présents dans la matière peuvent également être responsables de la coloration. Ces défauts habituellement appelés centres colorés ou centres F (de l'allemand *Farbe*= couleur, peuvent être principalement de deux ordres :

1. Un électron piégé dans un défaut interstitiel

Cet ion peut être piégé soit dans un site lacunaire en ion ou dans un défaut de Frenkel ou dans une impureté interstitielle.

La fluorine est colorée en violet par la présence de défauts de Frenkel par manque d'un anion F⁻. Cet anion peut manquer soit pour des raisons d'exposition à hautes énergies qui a causé son départ (rayons X) ou à une croissance dans un environnement déficitaire en F⁻ par rapport à la stœchiométrie en Ca²⁺. Le trou ou lacune est considéré comme ayant une charge négative et un électron e⁻ vient en substitution de l'anion F⁻. Or, cet électron peut avoir différents niveaux d'excitation, et ce sont les mouvements de l'électron entre ces niveaux d'énergie qui sont responsables de la couleur.

L'absorption de ces défauts intervient généralement dans les ondes de faibles énergies (jaune-rouge).

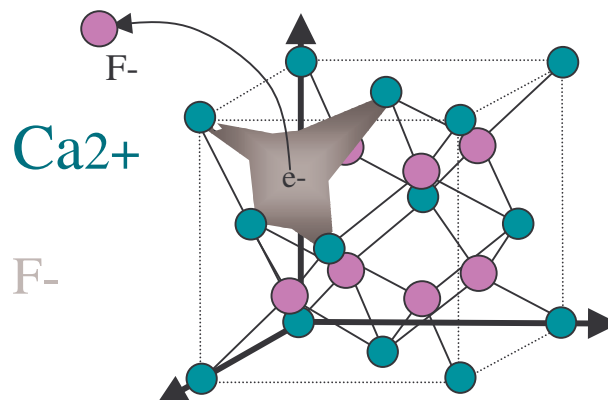


Fig. 7 : Emission d'un atome de fluor et délocalisation d'un électron dans le site vacant
Cet électron peut être excité par absorption de lumière de basse énergie

2. Une lacune – un électron manquant

La substitution d'un cation par un autre de degré d'oxydation inférieur suivi par l'éjection d'un électron provenant d'un anion adjacent peut provoquer l'apparition de trous. Par exemple, dans le quartz fumé, un anion Si⁴⁺ est remplacé par un cation Al³⁺. Un anion O²⁻ voisin possède alors un électron e⁻ qui n'est pas mis en valence avec le cation Al³⁺. Cet électron peut alors être arraché sous l'effet de la lumière, et naviguer de l'un de ses niveaux d'énergie possibles à un niveau supérieur. Ces mouvements de saut de l'électron entre ses niveaux d'énergie causent la coloration, en absorbant la lumière dans le visible.

Un mécanisme analogue par substitution d'un Si⁴⁺ par un Fe³⁺ conduit à la couleur violette de l'améthyste.

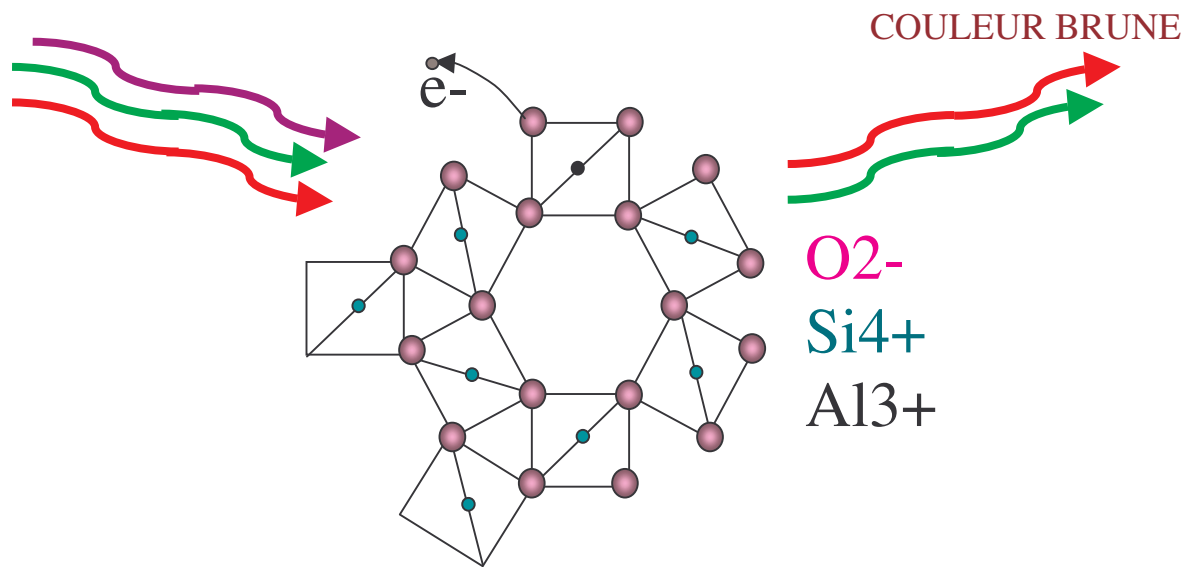





Fig. 8 : Emission d'un électron lorsqu'il y a substitution d'un cation par un cation de degré d'oxydation plus faible absorption de lumière de haute énergie

	Minéraux		Minéraux
électron piégé	fluorine violette 		
électron manquant Al ³⁺ en place de Si ⁴⁺	Quartz fumé 	Fe ³⁺ en place de Si ⁴⁺	améthyste 

V. LA COLORATION EXPLIQUÉE PAR LA THÉORIE DES BANDES

1. les métaux

Un petit détour par la mécanique quantique et la physique du solide nous fournit quelques lois fondamentales. Dans un métal, les électrons libres sont assimilés à un gaz appelé « gaz de Fermi ». On appelle la surface de Fermi, la surface d'énergie constante E_F , la limite entre les états occupés et les états vides au zéro absolu.

Toutefois, il existe au-dessus de cette limite des niveaux d'énergie non occupés.

Tout photon du visible peut ainsi trouver un électron à exciter. Il en résulte que les métaux sont opaques, les photons ne peuvent pas traverser les métaux.

L'électron excité retourne très rapidement à son niveau d'énergie initial en émettant un photon de même longueur d'onde que celui qu'il a reçu. C'est pourquoi les métaux ont un fort pouvoir réfléchissant.

La plupart des métaux, comme l'argent, ont des gaps de niveaux d'énergie uniformément répartis dans tout le visible de sorte que toutes les longueurs d'ondes sont affectées de manière analogue par l'absorption et le métal apparaît sans couleur, neutre.

D'autres métaux, comme le cuivre ou l'or ont une distribution des niveaux d'énergie irrégulièrement répartie. Les photons de haute énergie (violet bleu) ont ainsi moins d'interactions avec les électrons que les photons de plus basse énergie (jaune rouge). Une partie des photons bleus peuvent en effet pénétrer dans l'or et le cuivre alors que les photons jaune et rouge respectivement sont immédiatement absorbés et réémis par la surface. Ces métaux nous paraissent donc colorés en jaune pour l'or et en rose pour le cuivre.

D'ailleurs du fait des faibles interactions entre la lumière bleue avec l'or, une fine feuille d'or peut être traversée par la lumière bleue.

2. les semi-conducteurs (Fig. 9)

Dans les semi-conducteurs, il y a un gap, une bande d'énergie interdite entre le niveau d'énergie des électrons de valence occupé et le niveau d'énergie de la bande de conduction. Pour les isolants, ce gap est très important et aucun électron ne peut venir dans la bande de conduction, c'est pourquoi ils sont isolants. Dans les semi-conducteurs, ce gap n'est pas très important et l'apport d'une énergie extérieure sous la forme d'un photon peut permettre l'excitation d'un électron qui franchit ce gap et devient un électron libre dans la bande de conduction.

Ainsi, les semi-conducteurs qui devraient être mats, vitreux, terreux, ou autre dans le noir si cela était visible, possèdent un gaz d'électrons libres dès qu'ils sont éclairés par de la lumière dans le domaine du visible. Leur aspect est ainsi similaire à celui des métaux : on parle d'éclat métallique ou submétallique. La plupart des sulfures rentrent dans cette catégorie, comme la pyrite ou la stibine.

Les semi-conducteurs dont la bande interdite est un peu plus large vont absorber des photons de plus forte énergie (violet bleu) pour libérer leurs électrons. Ils vont alors nous apparaître avec des couleurs chaudes jaune-rouge, comme le soufre, le réalgar, l'orpiment, ou le cinabre.

Les semi-conducteurs et les isolants qui ont une bande interdite plus importante n'absorbent pas dans le visible et ce mécanisme de la théorie des bandes n'affecte pas leurs couleurs.

Toutefois, des semi-conducteurs, comme le diamant, peuvent être dopés par des éléments accepteurs ou donneurs d'électrons (Fig. 10), sous formes d'impuretés et qui peuvent les colorer. Les éléments donneurs sont des éléments dont le niveau d'énergie de la bande de valence est proche

du niveau de conduction de l'élément de base du minéral (le carbone dans le cas du diamant). Un photon du visible peut alors fournir suffisamment d'énergie à un électron superficiel de l'élément donneur pour qu'il saute jusqu'au niveau de la bande supérieure du semi-conducteur. Il y a alors absorption d'un photon d'une longueur d'onde donnée et coloration.

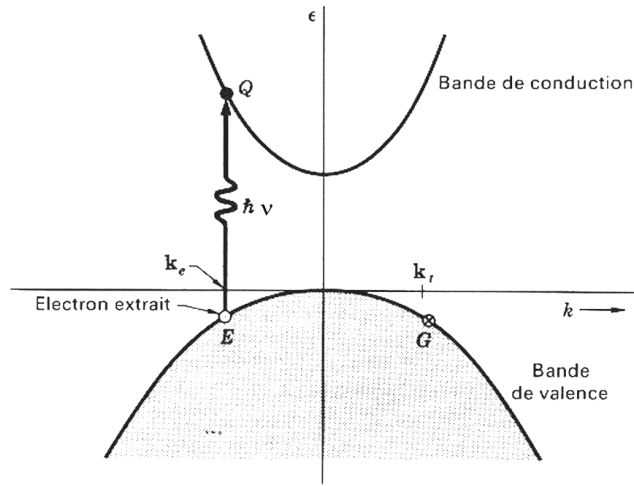

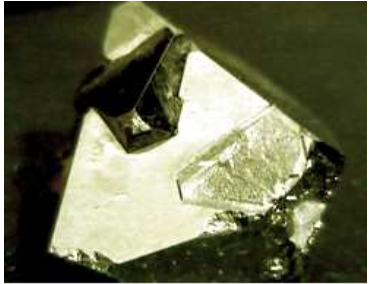





Fig. 9 : Extraction d'un électron de valence vers la bande de conduction par absorption de lumière

	Minéraux		Minéraux
conducteur	Argent 	Assimilé conducteur métalloïde	pyrite 
Semi-conducteur	orpiment et réalgar 	Semi-conducteur	Cinabre 
Isolant incolore	Calcite 		

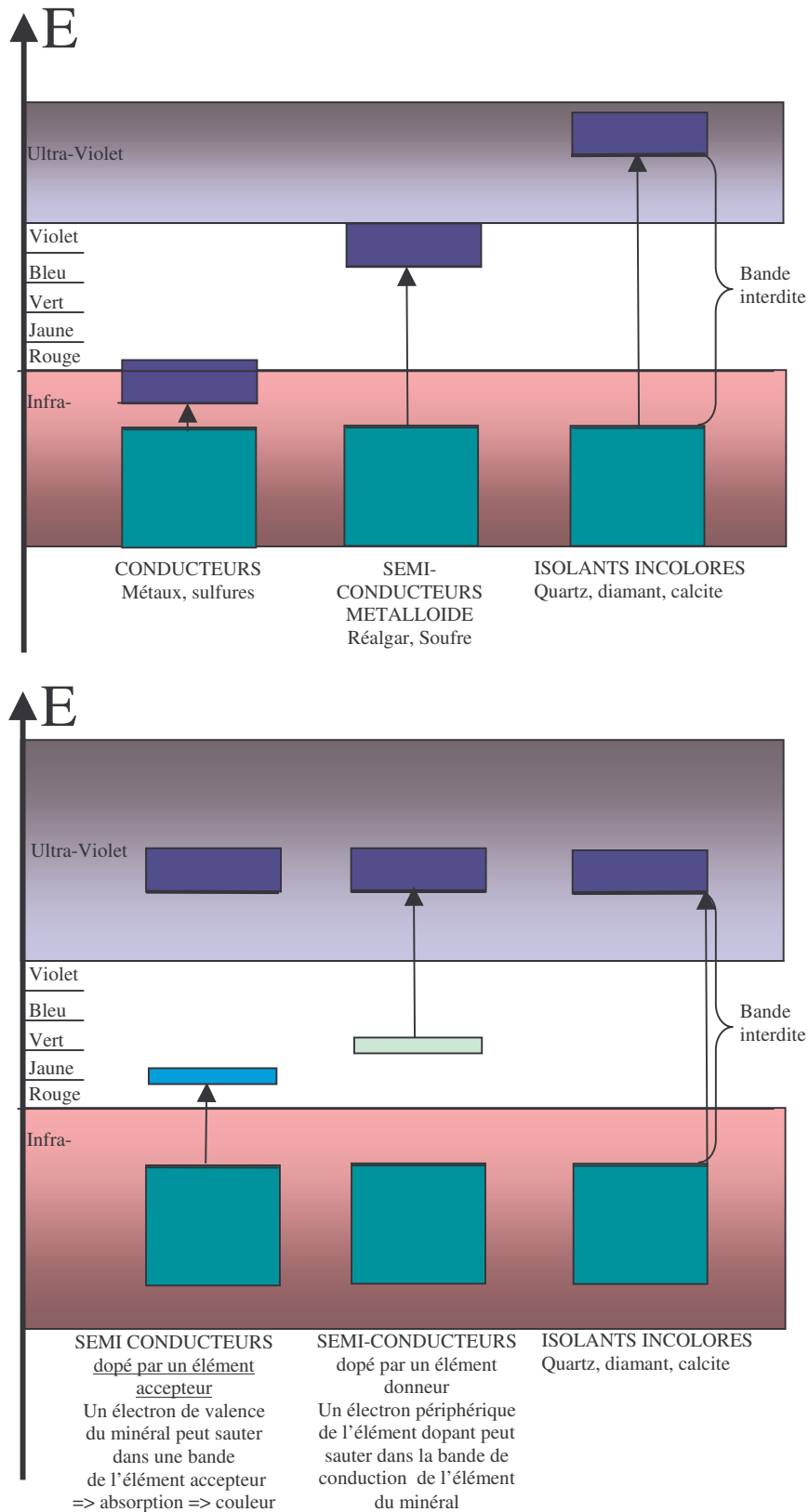


Fig. 10 : Coloration par dopage des isolants intrinsèquement incolores

VI. PHENOMENES ELASTIQUES D'INTERACTION LUMIERE – MATIERE

1. La diffraction

La lumière qui vient frapper un minéral peut ne pas être transmise, réfléchi ou absorbée, elle peut également être diffractée. L'opale est un exemple typique de la diffraction de la lumière, ce n'est plus une couleur que l'on perçoit mais un véritable chatoyement de myriades de couleurs.

La diffraction est due essentiellement à l'existence de certaines relations de phase entre deux ou plusieurs ondes de même longueur d'onde qui provoquent des phénomènes d'interférence. Lorsqu'une onde parcourt exactement un nombre entier de longueur d'ondes : $N \lambda$ de plus qu'une autre, elles sont en phase et leurs amplitudes s'ajoutent, si la différence de chemin parcouru est un nombre entier impair de $\frac{1}{2}$ longueurs d'ondes : $(N+1/2) \lambda$, les ondes sont en opposition de phase et leurs amplitudes se soustraient jusqu'à l'extinction de ces ondes. Il peut donc y avoir disparition de certaines ondes lumineuses de longueur d'ondes données, et par conséquent coloration.

Le phénomène de diffraction se produit donc lorsque la distance MLN qui est la différence de parcours entre deux ondes réfléchies par deux plans successifs est voisine de d , la distance entre deux plans cristallins ou d'impuretés.

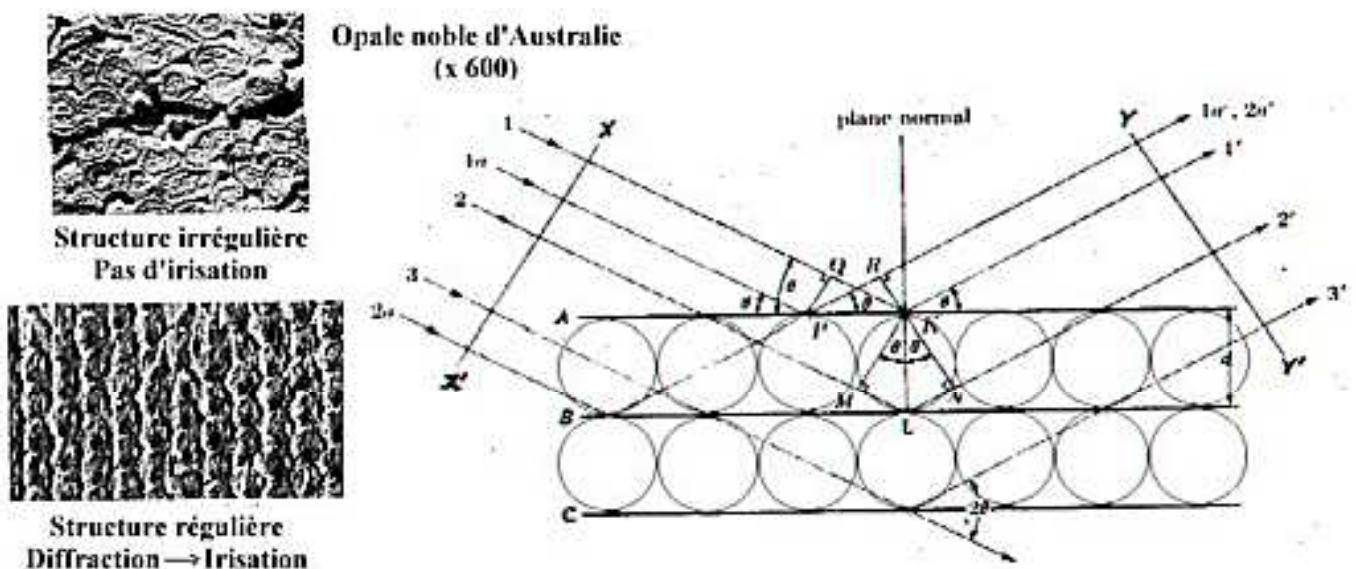
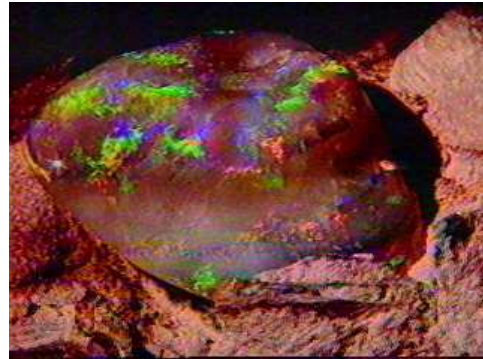
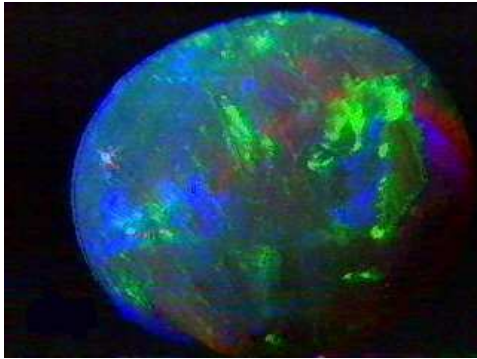


Fig. 11 : Phénomène de diffraction par des sphères de silice amorphe dans les opales

En fonction de l'angle d'incidence de la lumière, les couleurs varient presque à l'infini. Pourtant si l'on observe plus attentivement les couleurs de l'opale, on s'aperçoit qu'elle est divisée en différentes zones qui ont chacune leur couleur propre. Ces zones ont une taille parfois millimétrique et pour qu'une zone aussi importante, de dimension macroscopique, puisse exister, il est nécessaire qu'il existe une structure périodique dans la matière pour chacune de ces zones.

Dans le cas de l'opale, qui est globalement amorphe, on peut distinguer en microscopie électronique d'empilements parfaitement organisés, de plans successifs de petites sphères de taille homogènes de silice amorphe hydratée. Ce sont ces plans qui sont à l'origine du phénomène de diffraction. D'une zone à l'autre, les sphères de silice n'ont pas le même diamètre et la différence de chemin parcouru MLN diffère donc d'une manière analogue, « éteignant » différentes couleurs d'une zone à l'autre. Le rouge apparaît lorsque les sphères de silice sont espacées de 240 nm et les autres couleurs pour des sphères plus petites jusqu'à 100 nm.

L'irisation des opales est donc due à des zones séparées dans lesquelles la taille des sphères de silice sont de dimensions analogues dans une même zone mais de taille différente d'une zone à l'autre.



Comme la distance MLN varie en fonction de l'incidence de la lumière, lorsqu'on fait pivoter l'opale, la lumière diffractée n'est pas toujours de même longueur d'onde et la couleur dans une zone donnée varie avec l'angle d'incidence de la lumière. La longueur d'onde observée est maximale lorsque l'incidence de la lumière est perpendiculaire pour décroître avec l'incidence, les zones vertes deviennent bleues, les rouges virant à l'orange...

On notera que dans le cas de l'opale de feu, des inclusions poreuses de Fe^{3+} , colorent la matrice en rouge, et tempèrent ce phénomène d'irisation.

Le feldspath labradorite de Madagascar est également irisé par le phénomène de diffraction qui résulte de la superposition microscopique de couches de feldspath calcique et sodique en alternance, anorthite et albite.

2. La diffusion (fig.12)

L'un des mécanismes les plus simples de physique optique est la diffusion. La diffusion est due à la réflexion aléatoire de la lumière dans de nombreuses directions. L'observateur perçoit donc des combinaisons de lumière qui émanent de nombreuses sources.

La diffusion est à l'origine de la couleur bleue du ciel ; les particules sont suffisamment fines pour diffuser davantage le bleu que le rouge. Lors de l'aurore, lorsque l'épaisseur d'atmosphère à traverser est maximale, toutes les couleurs de faible longueur d'ondes sont diffusées et le ciel nous apparaît de feu.

Lorsque les particules sont trop grandes pour absorber dans le visible, toutes les longueurs d'ondes sont diffusées et le produit apparaît blanc ou gris.

Les nuances de blanc et de gris ont souvent à l'origine des phénomènes de diffusion comme la « couleur » de la neige, des nuages ou encore celles du sucre ou du sel.

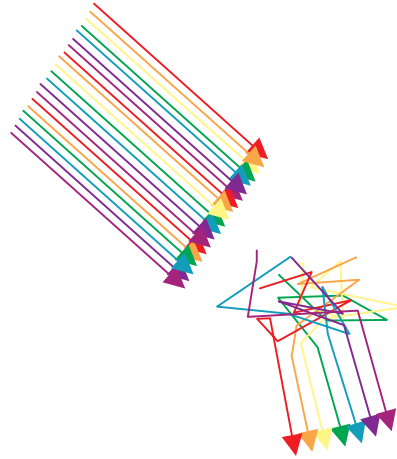


Fig. 12 : Phénomène de diffusions multiples

Des mélanges mécaniques d'impuretés peuvent donc être aussi la cause de la coloration des minéraux. L'hématite est un pigment fréquent, qui colorent les minéraux en rouge, comme les feldspaths, la calcite ou le quartz ainsi que des variétés de jaspé. Le chrysoprase, une variété cryptocristalline verte est habituellement colorée en vert par de la chlorite. Des inclusions d'eau peuvent rendre le quartz hydrothermal laiteux. Une dispersion microscopique d'aiguilles de rutile peuvent causer la diffusion de la lumière bleue, et confèrent au quartz sa couleur rose. Si les aiguilles sont plus grandes, le rouge est également diffus, et le quartz est bleu. La présence de carbone en fine dispersion, soit amorphe soit sous la forme de graphite, peut être la cause de nuances de gris au noir pour certains minéraux.

Des minéraux comme l'agate, qui est quasi poreuse, est sensible aux colorations artificielles. La coloration est obtenue par des bains successifs afin d'obtenir de fins précipités dans les pores de l'agate pour la colorer.

3. La réfraction (fig.13)

Lorsqu'une onde électromagnétique change de milieu, comme lors de l'entrée de la lumière dans un milieu cristallin, la lumière est déviée en fonction de l'indice de réfringence du milieu et la longueur d'onde du faisceau incident. Ce phénomène est la cause de l'inclinaison d'un bâton que l'on plonge partiellement dans l'eau, ou de la séparation des couleurs de la lumière blanche par un prisme ou les fines gouttelettes d'eau pour les arcs-en-ciel.

Ainsi, si un minéral possède des inclusions ou des lacunes suffisamment grandes pour que la séparation des couleurs soit suffisante pour la résolution de notre œil, il pourra apparaître des colorations.

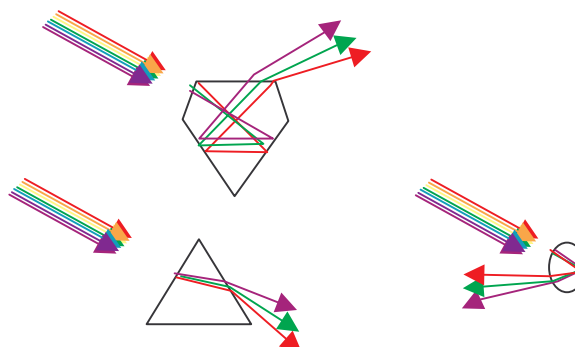


Fig. 13 : Décomposition de la lumière blanche par réfraction

4. Les interférences

Nous avons vu dans le paragraphe relatif à la diffraction que si la longueur d'onde de la lumière incidente était voisine de l'écartement entre deux plans successifs de particules, de défauts ou d'inclusions, il y avait interférence entre les différentes ondes de cette longueur d'onde avec intensification de certaines couleurs et extinction d'autres couleurs.

Ce mécanisme intervient également pour les minerais (minerai de fer...) lorsqu'il y a une couche d'oxyde transparent en surface. En fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde, les couleurs éteintes varient et on perçoit une irisation.

Parfois, cette irisation s'accompagne d'un effet de « brouillard » au-dessus du minerai, on semble percevoir une espèce de voile.

NOTA

Il est à souligner que des minerais de cuivre comme la bornite qui sont particulièrement colorés trouvent la cause de leur colorations dans les transferts d-d du cuivre et non dans ce mécanisme d'interférence.

CONCLUSION

S'il n'y a que certaines choses à retenir, ce sont les suivantes :

- La couleur perçue est le complémentaire de la lumière absorbée.
- Les électrons normalement sur le niveau d'énergie dit fondamental peuvent absorber de l'énergie sous la forme de lumière pour passer à un niveau d'énergie supérieur dit excité. Il y a alors élimination de la lumière correspondant à la longueur d'onde de l'énergie nécessaire et coloration.
- Ces sauts d'énergie d'excitation des électrons sont discrets (ils ont des valeurs précises), la coloration est alors bien définie.
- sauf pour les métaux (et certains sulfures) pour lesquels il existe des bandes d'énergie. dans ce cas tous les photons du visible peuvent interagir avec les électrons. Il y a de plus apparition d'un éclat métallique par réémission immédiate du photon absorbé et peu de coloration (sauf or et cuivre).
- Certains mécanismes ont intervenir des phénomènes d'optiques physiques, la diffraction, la diffusion et la réfraction. Ces mécanismes ne s'accompagnent pas d'absorption d'énergie par la matière.

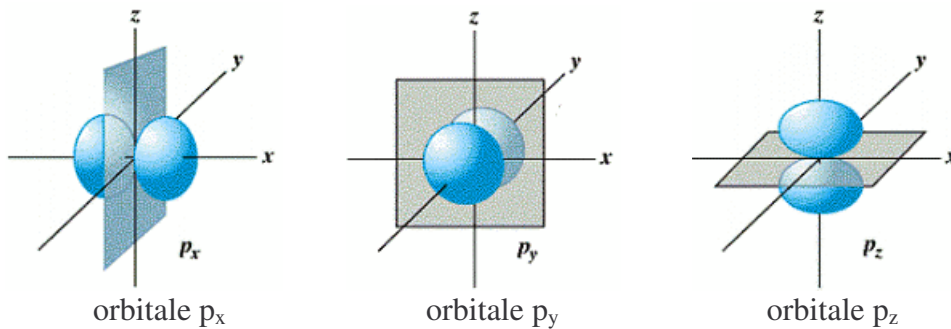
La coloration des minéraux est donc plus complexe qu'il n'y paraît. La compréhension des mécanismes mis en jeu fait appel à la physique pour étudier les interactions entre la lumière et les électrons. N'oublions pas que Albert Einstein n'a pas eu le prix Nobel pour sa théorie de la relativité, mais bel et bien pour son étude de la photoélectricité (interaction matière-électron-lumière).

Aujourd'hui, l'industrie des pigments permet de mettre en jeu des techniques poussées d'analyse pour mieux appréhender les mécanismes de la coloration et la préparation de cristaux dopés en laboratoire, permet de valider les théories.

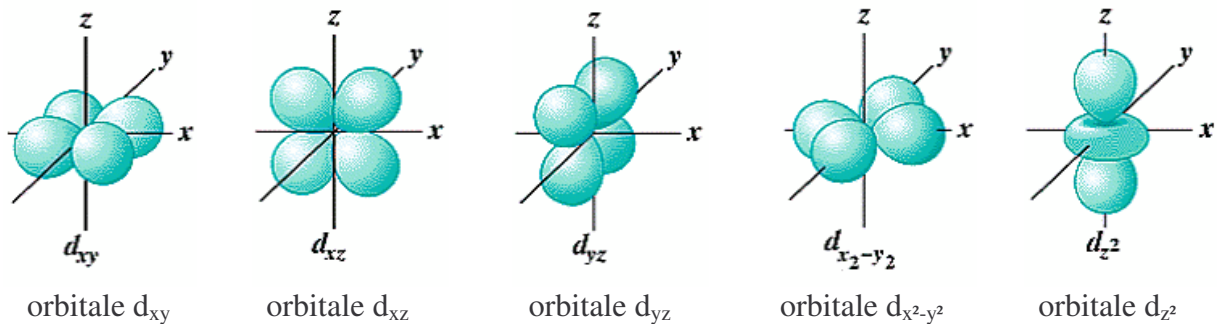
ANNEXE 1 : ORBITALES ATOMIQUES

L'électron n'est pas localisé au sens ponctuel du terme mais on peut décrire des régions de l'espace où cet électron a une forte probabilité de se trouver : c'est l'orbitale atomique.

- L'orbitale s est sphérique ($l = 0$),
- L'orbitale p ($l = 1$) est formée de 2 lobes centrés sur un axe commun. Il y a 3 orbitales p ($m = -1, 0, +1$), p_x suivant l'axe des x, p_y suivant l'axe des y et p_z suivant l'axe des z,



- La forme des orbitales d ($l = 2$) est plus compliquée et il y a 5 orbitales d ($m = -2, -1, 0, 1, 2$): Trois orbitales d comportent 4 lobes qui se développent dans les plans bissecteurs des quadrants: (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Les deux autres orbitales d sont centrées sur les axes : $d_{x^2-y^2}$ suivant les axes x et y, d_{z^2} a 2 lobes centrés sur l'axe z et possède un petit volume torique dans le plan xOy.



ANNEXE 2 : TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

H ₁																	He ²																																																																																				
1s																	1s ²																																																																																				
Li ³	Be ⁴	<p>Tableau périodique des éléments, indiquant la configuration des couches électroniques externes des atomes neutres dans leur état fondamental</p> <p>La notation utilisée pour décrire la configuration électronique des atomes et des ions est exposée dans tous les livres d'introduction à la physique atomique. Les lettres <i>s, p, d, ...</i> se rapportent aux électrons ayant comme moment cinétique orbital 0, 1, 2, ... en unités de \hbar ; le nombre situé à gauche de la lettre est le nombre quantique principal d'une orbite, et l'exposant placé à droite est le nombre d'électrons dans cette orbite.</p>														B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰																																																																																
2s	2s ²															2s ² 2p	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶																																																																																
Na ¹¹	Mg ¹²															Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸																																																																																
3s	3s ²															3s ² 3p	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶																																																																																
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶																																																																																				
4s	4s ²	3d	3d ²	3d ³	3d ⁵	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ¹⁰	3d ¹⁰	4s ² 4p	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶																																																																																				
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴																																																																																				
5s	5s ²	4d	4d ²	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ¹⁰	4d ¹⁰	4d ¹⁰	5s ² 5p	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶																																																																																				
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶	La ⁵⁷	Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶																																																																																				
6s	6s ²	5d	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁹	5d ⁹	5d ¹⁰	5d ¹⁰	6s ² 6p	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶																																																																																				
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸	Ac ⁸⁹	<table border="1"> <tr> <td>Ce⁵⁸</td> <td>Pr⁵⁹</td> <td>Nd⁶⁰</td> <td>Pm⁶¹</td> <td>Sm⁶²</td> <td>Eu⁶³</td> <td>Gd⁶⁴</td> <td>Tb⁶⁵</td> <td>Dy⁶⁶</td> <td>Ho⁶⁷</td> <td>Er⁶⁸</td> <td>Tm⁶⁹</td> <td>Yb⁷⁰</td> <td>Lu⁷¹</td> </tr> <tr> <td>4f²</td> <td>4f³</td> <td>4f⁴</td> <td>4f⁵</td> <td>4f⁶</td> <td>4f⁷</td> <td>4f⁷</td> <td>4f⁸</td> <td>4f⁹</td> <td>4f¹¹</td> <td>4f¹²</td> <td>4f¹³</td> <td>4f¹⁴</td> <td>4f¹⁴</td> </tr> <tr> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> <td>6s²</td> </tr> <tr> <td>Th⁹⁰</td> <td>Pa⁹¹</td> <td>U⁹²</td> <td>Np⁹³</td> <td>Pu⁹⁴</td> <td>Am⁹⁵</td> <td>Cm⁹⁶</td> <td>Bk⁹⁷</td> <td>Cf⁹⁸</td> <td>Es⁹⁹</td> <td>Fm¹⁰⁰</td> <td>Md¹⁰¹</td> <td>No¹⁰²</td> <td>Lw¹⁰³</td> </tr> <tr> <td>-</td> <td>5f²</td> <td>5f³</td> <td>5f⁴</td> <td>5f⁶</td> <td>5f⁷</td> <td>5f⁷</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>6d</td> </tr> <tr> <td>6d²</td> <td>6d</td> <td>6d</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> <td>7s²</td> </tr> </table>															Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lw ¹⁰³	-	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d ²	6d	6d	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²
Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹																																																																																								
4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴																																																																																								
6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²																																																																																								
Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lw ¹⁰³																																																																																								
-	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d																																																																																								
6d ²	6d	6d	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²	7s ²																																																																																								
7s	7s ²	6d	7s ²																																																																																																		

BIBLIOGRAPHIE

- Emmanuel FRITSCH : « La couleur des minéraux et des gemmes », Monde et minéraux N°67, 39 et 70 (1985)

- Cours de L'Ecole Supérieure de l'Energie et des Matériaux, Orléans

- Georges Courbion et Annie Ribaud : « La structure électronique des complexes des métaux de transition, université du Mans :
<http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deugsm/sm2/el3d.html>

- ?, Les orbitales atomiques :
<http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deugsm/dor01.shapeshtml>

- Jean Christophe FILLOUX, La couleur des cristaux, :
<http://www.geoplois-fr.com/doss2.html>

- Chuck DEFLORIN, The Richness of color in minerals,
<http://www.geocities.com/selenesfgms/color.html>

- Color in minerals :
<http://www.geology.fau.edu/course-info/spring01/GLY4200/MINCOLOR.htm>

- Patrick DUBOURG, Constructions des diagrammes d'orbitales moléculaires,
<http://perso.wanadoo.fr/patrick.dubourg/cours/OM/diagrammesOM>

- Steven DUTCH, Natural and Applied Sciences, Why minerals are colored,
<http://www.uwgb.edu/dutchs/acstalks/acs-colr.htm>

- Color in minerals,
<http://www.geology.wisc.edu/~jill/Lect7.html>

- The colors of minerals,
http://minerals.gps.caltech.edu/COLOR_Causes/