

**Mémoire dans le cadre du Diplôme Universitaire du  
Professeur Gérard Panczer de l'Université Claude  
Bernard Lyon 1**

**LA KYANITE** (cyanite, disthène)  
Etude du minéral et de ses éléments  
chromatiques

Réalisé sous la direction du Professeur Panczer au  
laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents

Charles Carter  
D.U. de Gemmologie  
2008-2009



# Sommaire

Introduction .....	4
Echantillon .....	7
Nature .....	7
Description .....	10
Symétrie .....	11
Structure.....	12
Techniques de caractérisation structurale.....	13
DRX.....	13
Spectrométrie vibrationnelle Raman Polarisé.....	14
Techniques d'identification d'éléments traces.....	16
Spectrométrie d'absorption .....	16
Spectroscopie d'émission .....	17
Photoluminescence résolue en temps .....	18
Résultats bruts .....	19
DRX.....	19
RAMAN.....	23
Spectrométrie d'absorption .....	25
Spectroscopie d'émission .....	26
Photoluminescence résolue en temps .....	27
Interprétations .....	29
Conclusion .....	32
Références bibliographiques .....	33
Sources Internet.....	34
Crédits Photographiques .....	34
Remerciements.....	35
Annexes .....	36

# Introduction

La kyanite est, depuis sa découverte, un minéral d'intérêt. En effet, la kyanite outre le fait de posséder beaucoup de noms (à savoir kyanite, disthène, cyanite, rhaeticite voire mais très rarement munkrudite), est une des gemmes toujours citée dans les ouvrages de gemmologie. Pourtant, ce minéral est rare en joaillerie malgré d'assez nombreux gisements, ses caractéristiques faisant qu'il est difficile à facetter, si l'on ajoute à ça sa difficulté extrême à synthétiser, on comprend qu'il ne s'agit pas là d'une gemme courante. Alors on peut se demander d'où vient son attrait. Son attrait vient de sa complexité, minéral très organisé mais de structure et de croissance complexe, sa principale originalité provenant de son anisotropisme de dureté. Cet élément original fait la relative célébrité de la kyanite.

Malgré cela, il s'agit d'une pierre méconnue et assez peu étudiée comparativement aux principales gemmes. Son étude est donc originale et intéressante. Mais il ne s'agit pas là de l'atout majeur de ce minéral. Car sa complexité fait que les éléments qui viennent se substituer aux aluminiums présents dans sa formule, reflètent eux-mêmes ce caractère. Le manque de symétrie de la kyanite fait qu'aucun des éléments présents dans une sous unité du minéral n'aura d'équivalent et donc deux substituants identiques ne posséderont pas les mêmes caractéristiques dans cette maille élémentaire. Dans ce dossier, nous étudierons la kyanite en général et nous étudierons plus avant les substituants de l'aluminium ayant un rôle dans la couleur de la gemme en lumière naturelle ou ultraviolette. Nous verrons donc comment caractériser ces éléments, quels sont ils, et tenter d'entrevoir la complexité du comportement de certains d'entre eux.

Le chrome apparaît souvent en substitution de l'aluminium dans les minéraux : on le trouve notamment dans le rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'émeraude  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Dans ces deux minéraux, la signature du chrome est différente : en effet le chrome réagit différemment si le champ cristallin est différent. Pour un champ fort comme le rubis, les raies du chrome vont être fines ; dans un champ faible elles seront plus larges. Or, malgré un champ cristallin plus faible que le rubis, la signature du chrome est très proche. On attribue ces raies fines à un saut direct du niveau  $^4\text{T}_2$  au niveau  $^4\text{A}_2$  comme dans le cas d'un champ fort (au lieu de  $^2\text{E}$  à  $^4\text{A}_2$ ). Ce saut semble s'expliquer par une interaction entre les orbites qui couple les états  $^2\text{E}$  et  $^4\text{T}_2$ . On voit déjà ici la complexité du minéral. [1]

La kyanite possède quatre sites d' $\text{Al}^{3+}$  non équivalents qui peuvent être substitués par du  $\text{Cr}^{3+}$ . Ces sites ont une symétrie faible (due au système triclinique) et une taille très proche (les distances Al/O sont de l'ordre de

1,91 Angström). [2] La substitution par le  $\text{Cr}^{3+}$  est très courante dans la kyanite quelque soit son origine.

Les premières études sur le chrome dans la kyanite datent de 1933, et sont l'œuvre de Deutschbein. Il a mis en évidence quatre raies de luminescence et les regroupa en deux doublets de  $\text{Cr}^{3+}$  : un premier regroupant les longueurs d'onde 704,9 et 703,4 nm et un second avec 689,3 et 687,6 nm. [3]

En 1960, Tolstoi et Shun-Fu étudièrent la décroissance de la luminescence des raies dans la kyanite. Ils déterminèrent à 300 K que le temps de décroissance pour les longueurs d'onde 704,9 et 687,6 nm était de 700 à 900  $\mu\text{s}$ , le second doublet ayant lui une durée de décroissance de 80  $\mu\text{s}$ . Ils notèrent également que les raies à 689,3 et 687,6 nm disparaissaient à basse température, tandis que les raies à 704,9 et 703,4 nm se prolongeaient plus longtemps, tout en conservant des temps de décroissance différents (3,1 ms et 590  $\mu\text{s}$ ). Ils conclurent que le premier doublet contenait les longueurs d'onde 704,9 et 687,6 nm et le second, 703,4 et 689,3 nm. [4] Leur existence peut être expliquée par les substitutions du chrome sur les différents sites de l'aluminium dans la kyanite.

En 1978, Tarashchan a décrit les quatre mêmes raies d'émissions. Ces études ont abouti à rejoindre l'interprétation de Deutschbein, faite 45 ans auparavant. [5]

Au début des années 1990, plusieurs articles furent rédigés sur la kyanite, notamment par Wojtowicz. Ces travaux ont démontrés qu'à basses températures, les raies 703,7 et 705,2 nm étaient parfaitement visibles et accompagnées d'une bande large complexe à 720 nm. A 300 K, la raie à 688,5 nm apparaît. D'autres bandes sont caractérisées notamment une à 716,5 nm et ses répliques 746, 762 et 779 nm. Il remarquera aussi que bande large à 790 nm domine le spectre [2]. Plus tard, lors de ses travaux avec Lempicki il retrouva les deux bandes à 688,5 et 705,2 nm, notant au passage que ces deux raies possédaient une décroissance lente. [6]

Par la suite, Votyakov et al retrouvèrent deux raies à 703,5 et 705,5 nm à 77 K. Ils conclurent à l'existence de deux  $\text{Cr}^{3+}$  non équivalents avec des intensités différentes dans cette zone d'indices.

Czaja et al, ont trouvé trois sites d'émissions, le premier comportant les raies à 704,7 et 687,5 nm, le deuxième regroupant les raies 703,3 et 689,3 nm et le troisième se résumant à la bande large centrée sur 770 nm. [7]

Nagabhushana et ses associés, qui travaillèrent sur l'ionoluminescence, retrouvèrent les bandes de luminescence à 689 et 706 nm mais contredirent l'analyse faite en attribuant ces bandes à des centres de luminescence du fer sous ses deux états de valence. [8]

Ce dossier se basera sur ces données pour étudier le comportement du chrome dans la kyanite. Cette analyse devra se précéder de l'analyse des échantillons recueillis. En effet, la synthèse de kyanite étant sinon impossible au moins difficile, toutes les analyses précédentes comme celle de ce dossier doivent être faites sur des échantillons naturels. Ceci impose de s'assurer de la nature des minéraux à étudier. Nous travaillerons donc dans un premier temps en Diffraction à Rayon X et en spectroscopie Raman. Dans un deuxième temps, le travail se fera sur la spectroscopie d'absorption, d'émission, la photoluminescence résolue en temps pour identifier les éléments chromatiques et tenter d'entrevoir leur comportement et comparer ces données à celles présentes dans les publications précitées.

# Echantillon

## Nature

La kyanite fut découverte au Mont Greiner à Zillerthal en Autriche. Elle fut nommée ainsi par Werner en 1789 en raison de sa couleur (du grec *κυανος* : bleu ; terme autrefois utilisé par Pline l'ancien pour désigner le Lapis-lazuli). Cette même pierre reçut le nom de disthène par Haüy en raison de sa forte anisotropie de résistance à la rayure (de *δυο* deux et *στενος* qui désigne la dureté). [9]

La kyanite est essentiellement bleue, souvent incolore à bleu voire vert-bleu. On peut également noter qu'une variété grise à incolore existe et porte le nom de rhaeticite [10]. La couleur de la kyanite se présente souvent en bandes irrégulières. Souvent de couleur plus intense au centre du cristal. [11]

La couleur de ce minéral est due à une substitution fer/titane. Cette substitution se réalise par transfert de charge cation/cation selon le mode suivant :



La kyanite est un silicate d'aluminium :  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  allomorphe de l'andalousite et de la sillimanite  $\text{Al}[\text{6}]\text{Al}[\text{6}][\text{O}/\text{SiO}_4]$ . [10] Voir figure 1.

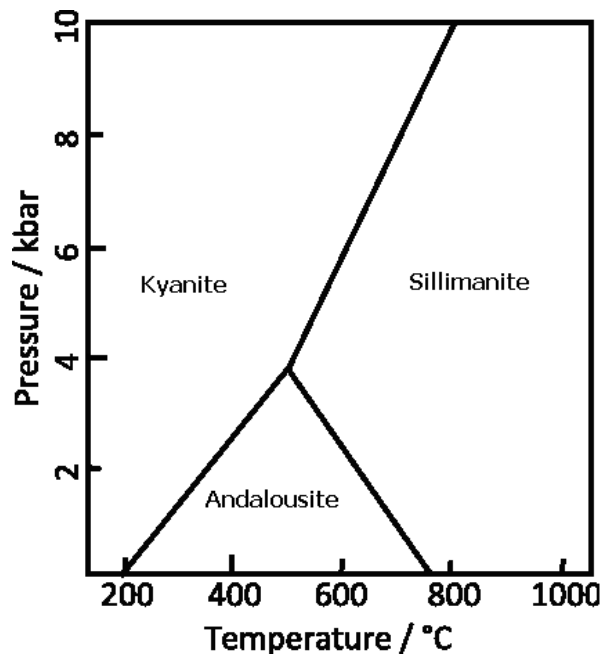


Figure 1 : Diagramme des domaines de stabilité des trois allomorphes de formule  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  la kyanite étant l'allomorphe de haute pression et basse température. [13]

La kyanite est un minéral fréquent des hautes pressions (sa présence indique en général des pressions supérieures à 4 KBars), résultant du métamorphisme régional des roches alumineuses, souvent associé à la staurotite ou au grenat, tels que micaschistes et gneiss ; également dans des éclogites et roches similaires formées à de fortes pressions. [14]

La kyanite peut être stable à plus faible pression et température mais l'action de l'eau sur le minéral le remplace par des hydro-aluminosilicates comme la muscovite, la pyrophyllite ou encore la kaolinite. A des températures inférieures à 1100°C, la kyanite se décompose en mullite et en silice vitrifiée (verre) par la réaction suivante :  $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ . De cette transformation résulte une expansion du minéral. [14]

On trouve de très beaux cristaux particulièrement renommés au Saint-Gothard ainsi qu'à Pizzo Forno (tous deux en Suisse). D'autres beaux spécimens proviennent de Sultan Hamib au Kenya ; des spécimens gemmes exceptionnelles récemment découvertes au Brésil permettent la taille de pierres facettées dépassant 10 à 25 carats. [9] Un important gisement au Népal fournit également des pierres taillées de grande taille.

Les principaux pays producteurs sont : l'Autriche (Tyrol), la Birmanie, les Etats-Unis d'Amérique (La kyanite Mining Corporation en Caroline du nord : le plus gros extracteur de kyanite au monde [19]), le Brésil, la Suisse, le Népal...D'autres gisements de moindre importance existent en France : à Baud (56), à Cors (15) et sur les îles du Levant (83). [11]

La kyanite a souvent été utilisée, comme l'andalousite, pour fabriquer la porcelaine des bougeoirs et produits similaires [15]. De nos jours, elle est largement utilisée pour la fabrication de porcelaine devant résister à de hautes températures, notamment pour la fabrication de bougies d'allumage. [19]

La kyanite est également une gemme de collection. Cette gemme est difficile à tailler en raison de son anisotropie de dureté et de son clivage variable. [11] Autre conséquence, ces décollements apparaissent en inclusions dans toutes les kyanites taillées. (Lorsque celles-ci sont taillées en cabochon, les faciès fibreux sont difficilement reconnaissables ; ils deviennent chatoyants et ressemblent alors à la sillimanite.) [9]

Même si cette pierre possède des caractéristiques remarquables, on peut parfois de prime abord la confondre avec l'aigue marine ou le saphir : risque de confusion en raison de la couleur et de l'indice de réfraction proche (saphir). [11]



La kyanite est très souvent associée à d'autres minéraux, en particuliers ses allomorphes mais également d'autres minéraux se formant avec :

- andalousite,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$
- sillimanite,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$
- quartz,  $\text{SiO}_2$
- staurolite,  $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- micas,  $\text{AB}_{2-3}(\text{X}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{O}, \text{F}, \text{OH})_2$
- grenats,  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$  [20]

## **Description**

Au cours de l'étude de la kyanite, six échantillons différents furent étudiés :

-3 échantillons appartenant à Monsieur Michael Gaft :

**N°1:** Cristal brut carré bleu uniforme origine inconnue.

**N°2:** Cristaux bleu et blanc origine inconnue.

**N°3:** Cristal brut triangulaire bleu et blanc origine inconnue.

-1 échantillon appartenant au Professeur Gérard Panczer:

**N°4:** Une gemme taillée bleue uniforme d'origine inconnue.

-2 échantillons de la collection du laboratoire de minéralogie de l'université Lyon 1:

**N°5 :** Un cristal brut formant un prisme automorphe long de 3 centimètres provenant du gisement de Pizzo Forno en Suisse

**N°6 :** Un cristal brut formant un prisme automorphe long d'un centimètre provenant d'Autriche (de la région du Tyrol).

On peut établir une description générale de la kyanite au travers de ses caractéristiques gemmologiques :

**Couleur du trait :** Blanc.

**Dureté :** Anisotropie de dureté marquée sur les faces: environ 4,5 parallèlement à l'axe c, environ 6,5 perpendiculairement.

**Densité :** 3,53-3,70 (souvent centré sur 3,65 pour la kyanite gemme)

**Clivage :** Le clivage {100} est parfait, mais il existe un plan de fracture dû à des macles polygénétiques qui rendent le minéral fragile et très difficile à facetter.

**Cassure :** fibreuse, esquilleuse

**Structure :** chaînes d'octaèdres  $[AlO_6]$  reliés par des tétraèdres  $[SiO_4]$  et des octaèdres  $[AlO_6]$

**Transparence :** Transparente à translucide

**Éléments en trace :** Se; Cr; Fe; Ti; Mg; Ca; K; Mn; V...

**Réfringence :** 1,710-1,733 (np= 1,713; nm=1,722; ng=1,729).

**Biréfringence :** -0,015 à -0,033 (biaxe négatif)

**Dispersion :** 0,020

**Pléochroïsme :** fort ; Bleu violacé – Incolore – Bleu foncé

**Fluorescence :** rouge due au chrome  $Cr^{3+}$  en champ faible. [11]

## Symétrie

Le système cristallin de la kyanite est triclinique, elle ne possède qu'un centre comme seul élément de symétrie.

Sa classe de symétrie est: un holoèdre 1, son réseau de Bravais est: primitif P.

La kyanite présente un habitus cristallin (plus rarement en agrégats lamellaires), le plus souvent allongée selon l'axe c dominée par les pinacoïdes  $\{100\}$  et  $\{010\}$  formant des prismes longs et plats. Parfois striée horizontalement sur le pinacoïde  $\{100\}$ ; macles occasionnelles sur  $\{100\}$ . [15] Ces éléments sont regroupés sur la figure 2.

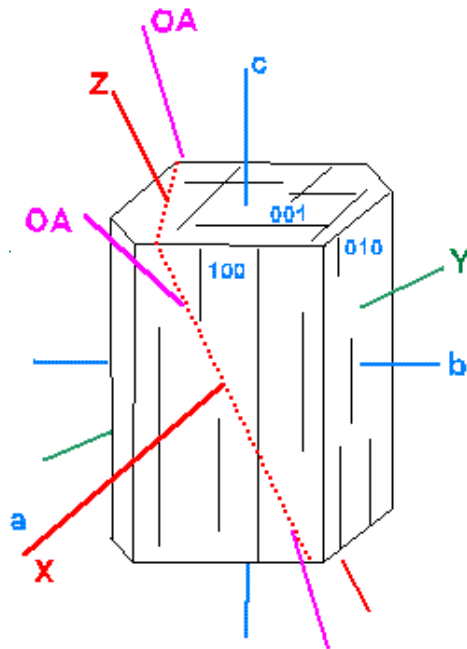


Figure 2 : Schéma regroupant les axes de croissance et les plans des pinacoïdes de la kyanite.

## Structure

Les paramètres de maille de la kyanite sont les suivants :

$A = 7,1262 \text{ Angström}$

$B = 7,8520 \text{ Angström}$

$C = 5,5724 \text{ Angström}$

$\text{Alpha} : 89,99^\circ$

$\text{Beta} : 101,11^\circ$

$\text{Gamma} : 106,03^\circ$  [16]

Ceux-ci permettent l'élaboration d'une représentation cristalline de la kyanite au moyen du logiciel caRINE<sup>®</sup>. (Figure 3)

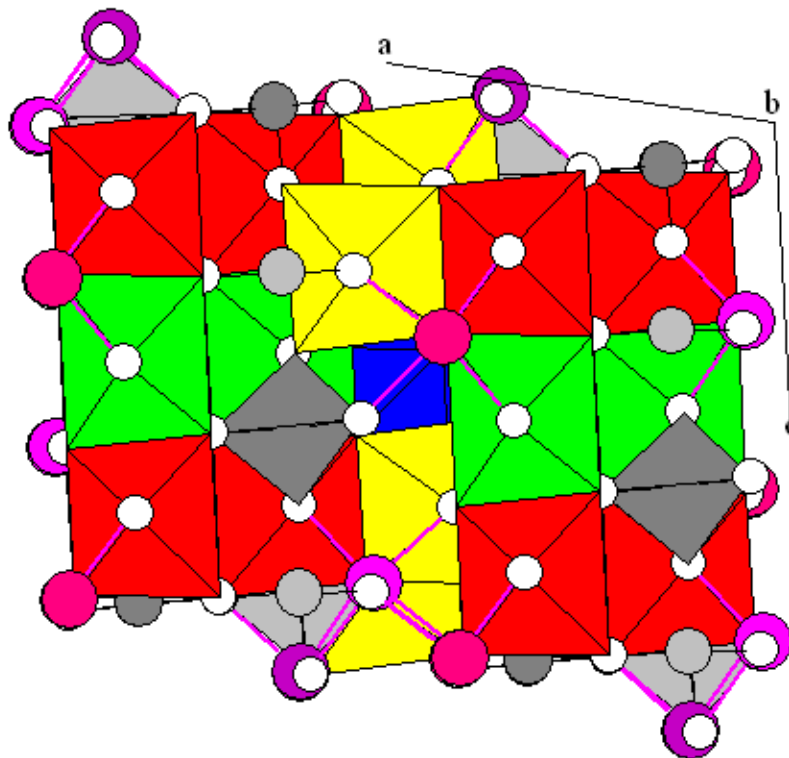


Figure 3 : Représentation du cristal de Kyanite sous caRINE<sup>®</sup> on peut y observer les quatre types d'octaèdres (rouges, verts, jaunes et bleus) formés autour de quatre types d'aluminium non équivalents et les deux types de tétraèdres SiO<sub>4</sub> (en gris foncé et gris clair).

# Techniques de caractérisation structurale

## **DRX**

La DRX ou Diffraction à Rayon X est une technique extrêmement fine de détermination. Il s'agit d'une méthode assez ancienne et répandue quelque soit le domaine, car il s'agit de la méthode la plus précise pour décrire un échantillon quelqu'il soit. Cette technique étant très utile et très puissante, il existe d'énormes banques de données. La DRX apporte des résultats d'une grande finesse. Cette méthode de détermination n'est pourtant pas utilisée couramment en gemmologie car il s'agit d'une technique destructive. Des tests ont pourtant été effectués sur la pierre gemme car on peut désormais faire des mesures non destructives. Pour autant cette technique onéreuse et encombrante ne peut être utilisée que de façon exceptionnelle souvent comme ici par un laboratoire extérieur.

Cette méthode consiste à bombarder de rayonnement  $\beta$ - une poudre d'échantillon et de capter au moyen d'une caméra le signal sortant. Emetteur comme capteur se situent sur des bras mobiles à l'inverse de la poudre d'échantillon qui elle est fixe. Les mesures dépendent ainsi des angles d'attaque comme de sortie. La précision de cette technique est totale, on peut ainsi connaître les paramètres de maille d'un minéral inconnu, ou encore déterminer la composition précise d'une roche.

Cette technique comme le Raman était vitale pour ce dossier car au départ nous possédions quatre échantillons d'origine inconnue.

## ***Spectrométrie vibrationnelle Raman Polarisé***

La spectrométrie vibrationnelle, comme son nom l'indique, est basée sur l'étude des modes de vibration des éléments constituant l'échantillon à étudier (un minéral ici). Nous la désignerons par commodité dans la suite de ce dossier Raman tout simplement.

Un échantillon va posséder deux types de diffusion, une diffusion élastique (Rayleigh) et une diffusion inélastique (Raman). Il faut savoir que les raies Raman sont toujours présentes quelque soit le type d'excitation. Le problème de spectrométrie Raman est que les raies Raman, qui ne sont ni plus ni moins que la signature du cristal, sont d'intensité faible au regard de la diffusion élastique. On s'arrange donc pour masquer la diffusion Rayleigh qui elle est plus intense en démarrant la mesure après la longueur d'onde du laser. Dans le cadre du Raman, les longueurs d'ondes ne sont pas mesurées en nm mais en  $\text{cm}^{-1}$ . Autre problème lié à la faiblesse du signal inélastique : la luminescence. Souvent l'échantillon à mesurer en émet, or celle-ci peut masquer les raies. Il est donc important de bien choisir les paramètres de puissance de laser et de temps d'acquisition du signal pour éviter que les raies soient recouvertes par le signal de luminescence,

On distingue quatre grands types de vibration : le bending symétrique et antisymétrique, le stretching symétrique et antisymétrique. On trouve des tableaux regroupant la longueur d'onde de ces modes de vibration, pour une sous unité cristalline (par exemple  $\text{SiO}_4$ ) dans un minéral donné (par exemple la kyanite). La spectrométrie Raman nous donne une information physique (structurelle) sur le minéral.

L'analyse Raman ici n'a reposé que sur un dispositif à savoir le microspectromètre Raman Renishaw RM1000. Ce spectromètre est muni d'un laser continu (on n'utilise pas de laser pulsé pour l'analyse au Raman). Le laser que l'on utilise ici est un laser à 532 nm. Celui-ci est injecté via le spectromètre dans le microscope, le laser y transite jusqu'à l'échantillon. Le microscope utilise le principe de la réflexion, le signal réponse de l'échantillon remonte vers le spectromètre. Celui-ci sera alors collecté par un capteur CCD de grande précision. Ce signal est analysé par un ordinateur, qui nous fournit le spectre Raman. (Voir Photo I)

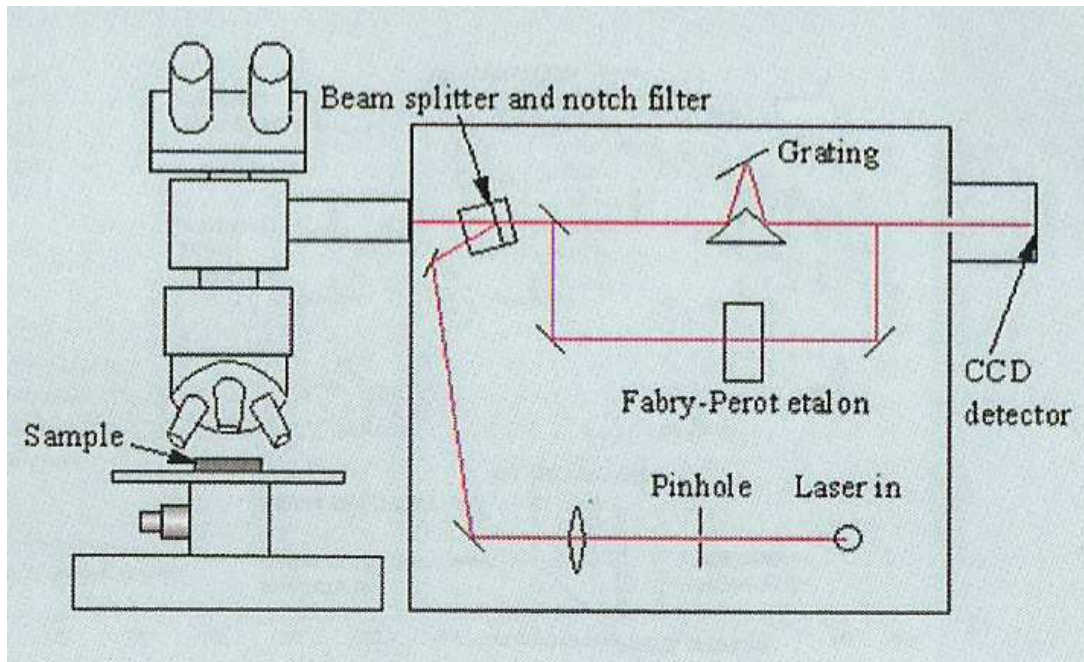


Photo I: Schéma du microspectromètre Raman Renishaw RM1000 [17]

Ce signal retour est contrôlé. En effet, via un ordinateur, on peut choisir la zone de détection du signal. Dans le cadre de notre étude, la zone choisie va de 100 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Au fil des mesures, on a effectué un choix de puissance du laser et de durée d'acquisition du signal. Le premier choix était d'utiliser une puissance du laser à 40% sans aucune diminution du signal par le spectromètre, avec une durée d'acquisition de 80 secondes. Ce premier choix ne s'est pas révélé efficace car une forte luminescence parasitait la mesure. Le choix final fut donc d'utiliser une puissance de 70% et une durée d'acquisition de 30 secondes, même si les résultats ne furent pas exempts de luminescence, les données recueillies étaient nettement plus exploitables.

# Techniques d'identification d'éléments traces

## *Spectrométrie d'absorption*

La spectrométrie d'absorption est devenue une nécessité depuis la découverte de l'alexandrite. En effet, si nous pouvons tenter de désigner une pierre par sa couleur, dans le cas de l'alexandrite, cela s'avère impossible. Proche du spectromètre à main, cette technique repose sur l'absorption de l'énergie par les électrons qui passent ainsi de leur niveau fondamental à un niveau excité. Pour cela il faut naturellement une énergie suffisante à ce passage. Le fonctionnement de cet appareil est assez simple, on envoie une lumière de longueur d'onde choisie ou blanche, et on mesure le signal sortant de l'échantillon, qui est composé du signal entrant amputé des longueurs d'ondes absorbées, et additionné des émissions éventuelles des éléments présents en traces (substituants). (Voir Photo II)

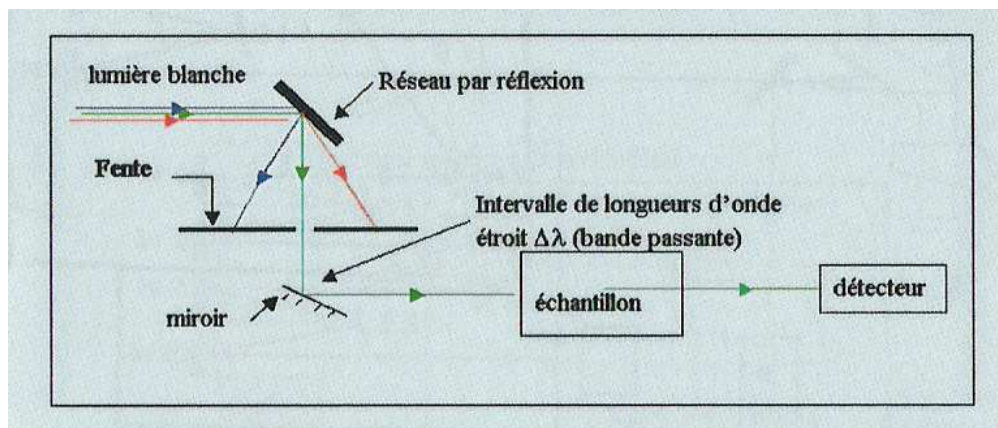


Photo II : Principe d'un spectromètre d'absorption [17]

On obtient par cette technique un spectre d'absorption qui présente l'avantage d'être précis et mesurable. Ce spectre nous donne des informations chimiques. On y voit en effet les conséquences de la présence d'éléments qui absorbent une partie de la lumière et font apparaître le minéral d'une couleur donnée (située dans la longueur d'onde la moins absorbée). On peut ainsi obtenir une preuve physique de la couleur visible d'une gemme par exemple.

Cette technique permet aussi de voir des anomalies non perceptibles à l'œil nu et qui sont les témoins de l'existence de certains ions présents en traces ou directement responsables de la couleur.



## ***Spectroscopie d'émission***

La spectroscopie d'émission repose sur l'émission spontanée d'un minéral après une excitation. Cette émission spontanée se nomme la luminescence. Ici il s'agit de luminescence excitée par laser.

Le principe repose sur le retour d'un électron excité à l'état fondamental en émettant un photon. Ces photons sont captés par un capteur CCD. L'émission se faisant à des longueurs d'ondes spécifiques d'un élément chimique, dépendant toutefois du champ cristallin, les raies obtenues indiquent la présence d'ions dans un minéral. La luminescence ne donne pas d'information structurale, celle-ci donne une information sur la composition chimique du minéral.

Le dispositif de spectroscopie d'émission utilisé ici est le Raman Renishaw RM1000 utilisé pour capter la luminescence. Les réglages adoptés lors de l'analyse sont les suivants : 40% de la puissance du laser, limité à 1% par le spectromètre soit une excitation à 0,4% de la puissance nominale du laser à 532 nm. L'acquisition du signal se fait en 10 secondes.

## ***Photoluminescence résolue en temps***

Le principe général est le même que pour la spectrométrie d'absorption, la principale différence est l'utilisation d'un laser pulsé à 355 nm. Ce système permet l'analyse fine du comportement des constituants en fonction du temps. L'élément clef du dispositif (voir photo III), est le générateur de délai. Celui-ci permet d'effectuer des excitations ponctuelles et de mesurer par le capteur CCD quand le laser est coupé. On peut ainsi jouer sur plus de paramètres comme le délai entre l'excitation et la mesure ainsi bien sûr que le temps de mesure. On peut aussi (même si ici cela n'a pas été utilisé) ajouter un pas (step) effectuant des mesures en cadence pour étudier la décroissance de raies de luminescence.

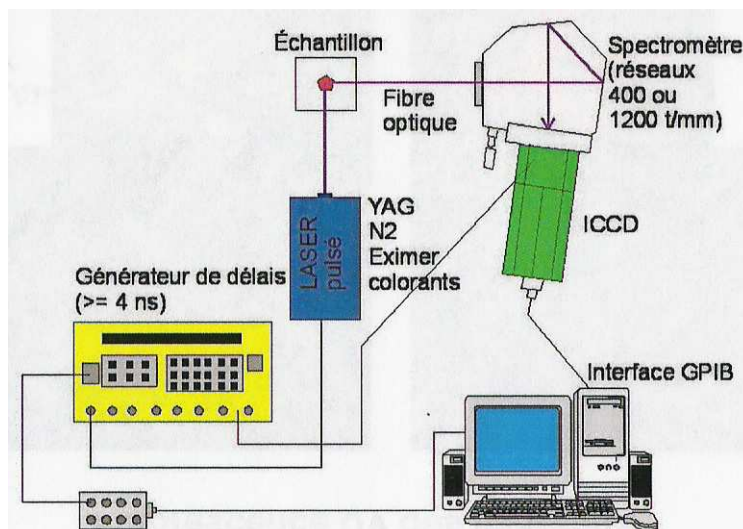


Photo III : Dispositif de photoluminescence résolue en temps [18]

Dans notre étude, nous avons fait varier les paramètres délai et porte pour analyser nos échantillons. La première mesure sera réalisée avec un délai très court de 50 ns et une porte assez ouverte de 9 ms, cette disposition permet d'avoir une vue d'ensemble des raies de luminescence. La seconde mesure sera effectuée avec un délai de 500  $\mu$ S et une porte de 9 ms, ici le délai plus long servira à voir quels éléments s'éteignent le plus vite. Les deux dernières mesures se feront avec 50 ns de délai et une porte très refermée de 20  $\mu$ s et 2  $\mu$ s. Ceci pour étudier les éléments de faible durée de décroissance mais aussi les éléments s'allumant vite mais dont la contribution à la luminescence est plus faible et donc souvent masquée.

## Résultats bruts

### ***DRX***

-La figure 4, est le résultat de l'étude de la kyanite 4 (Gemme) grâce à la méthode de la Diffraction au Rayon-X. Le spectre obtenu est superposé au spectre de référence de la kyanite de la base de données du laboratoire. Seules des différences d'intensité des raies sont à observer, mais ne remettent pas en cause l'identité du minéral étudié. Les résultats des analyses pratiquées sur les échantillons 2 et 3 ne sont pas présentés ici, mais sont visibles en annexe. En effet, on n'observe pas de concordance entre ces résultats, et ceux présentés ici. (La nature des échantillons est différente.)

# KYANITE

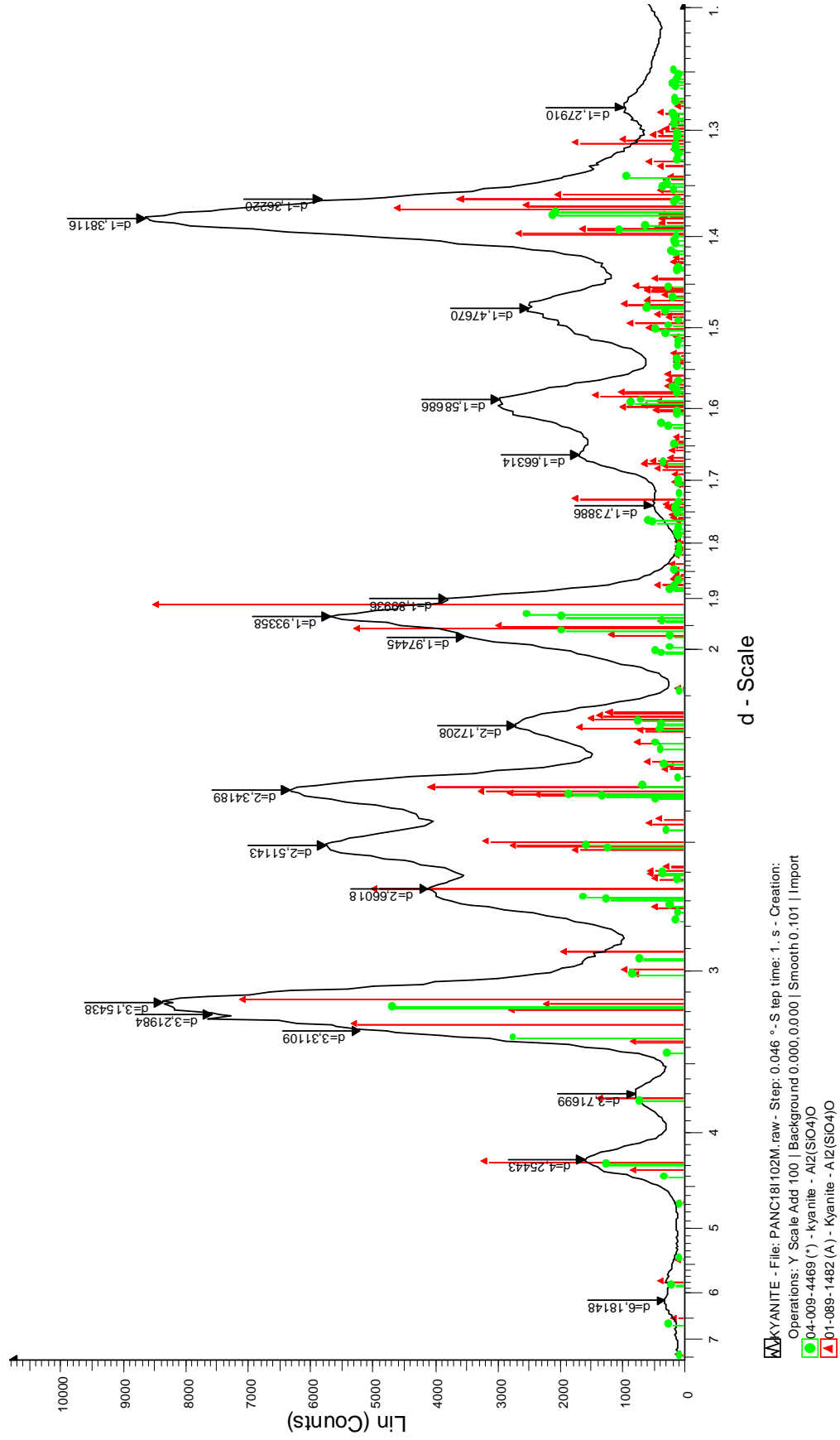


Figure 4 : Spectre DRX de la kyanite gemme (en noir) comparé avec les spectres de référence de la kyanite (en vert et rouge).

-La figure 5 reprend le spectre de l'échantillon 1 (pierre brute), qui est juxtaposé au spectre de référence de la kyanite.

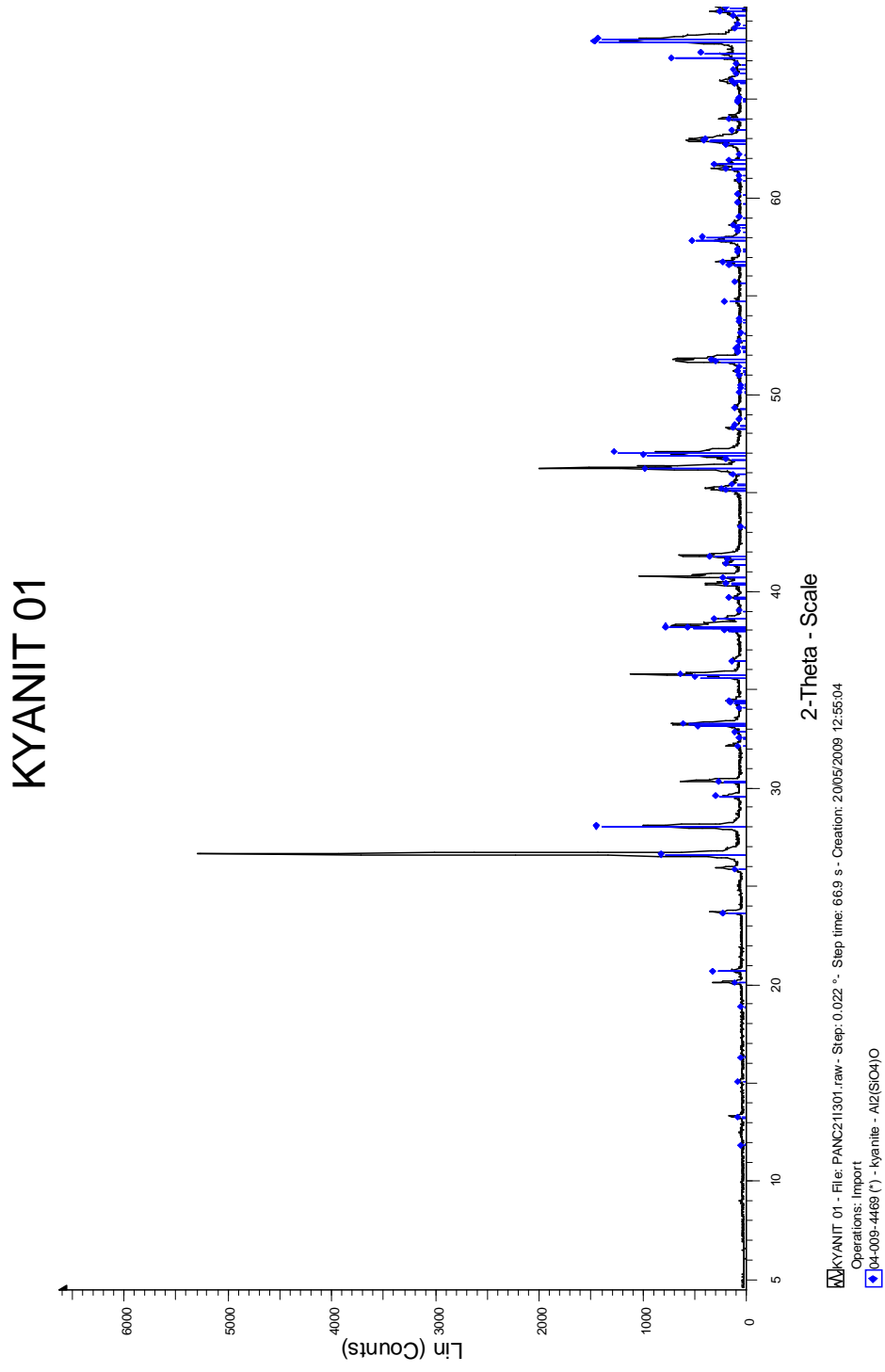


Figure 5 : Spectre de l'échantillon 1 au DRX, comparé avec les raies de référence (en bleu).

-Le feuillet I rapporte les informations collectées par la méthode de la Diffraction Rayon-X, on y retrouve toute la composition de l'échantillon 1 ainsi que ses paramètres de maille.

Sample name: KYANIT 01  
 File name: PANC21I301.raw  
 Date of fitting: 20/05/2009 15:18:09  
 Fitting limits: 4,522 59,997  
 Number of steps: 20  
 R/R0: 5  
 RWP: 50,2  
 Delta displacement: 0,139 mm

Concentrations:

-----  
 04-009-4469 100,0% Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O  
 kyanite

O 49,4%  
 Al 33,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62,9%  
 Si 17,3% SiO<sub>2</sub> 37,1%

04-009-4469 kyanite  
 ----- Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)O  
 FWHM(30): 0,101 °  
 Crystallite Size (Scherrer): 801,7 Å  
 I/Icor: 0,4  
 System: Triclinic  
 Space group: P-1 (2)  
 Cell param.: Initial Final  
 a: 7,12620 7,12154  
 b: 7,85200 7,84875  
 c: 5,57240 5,56961  
 alpha: 89,990 90,100  
 beta: 101,110 101,072  
 gamma: 106,030 105,965

Model Parameters:

-----  
 File Name: [Default]  
 Fitting limits: 3,000 60,000  
 Background degree: 3  
 Asymmetry [constant]: 1,15533  
 Asymmetry [1/tan(th)^2]: 0,01656  
 Asymmetry [1/tan(th)^2]: 0,00241625  
 Broadening [\*tan(th)]: 0,41164  
 Broadening [\*tan(th)^2]: 8,99686  
 Broadening [\*tan(th)^3]: 0 Fixed  
 Lorentz width [Left const]: 1,1025  
 Lorentz width [Left/tan(th)]: -0,0218831  
 Lorentz width [Right const]: 0,971378  
 Lorentz width [Right/(tan(th))]: -0,00971113

Feuillet I: Ensemble des paramètres de la Kyanite 1, détectés par DRX.

## RAMAN

-La figure 6, représente le spectre Raman de la Kyanite gemme (échantillon 4) selon les 6 directions, correspondant au trois axes de croissance du minéral. On observe que le minéral luminesce énormément quand il n'est pas étudié selon l'axe de croissance principal c. On peut noter trois raies d'intérêt à savoir 302,9 nm 487,7 nm et 897 nm.

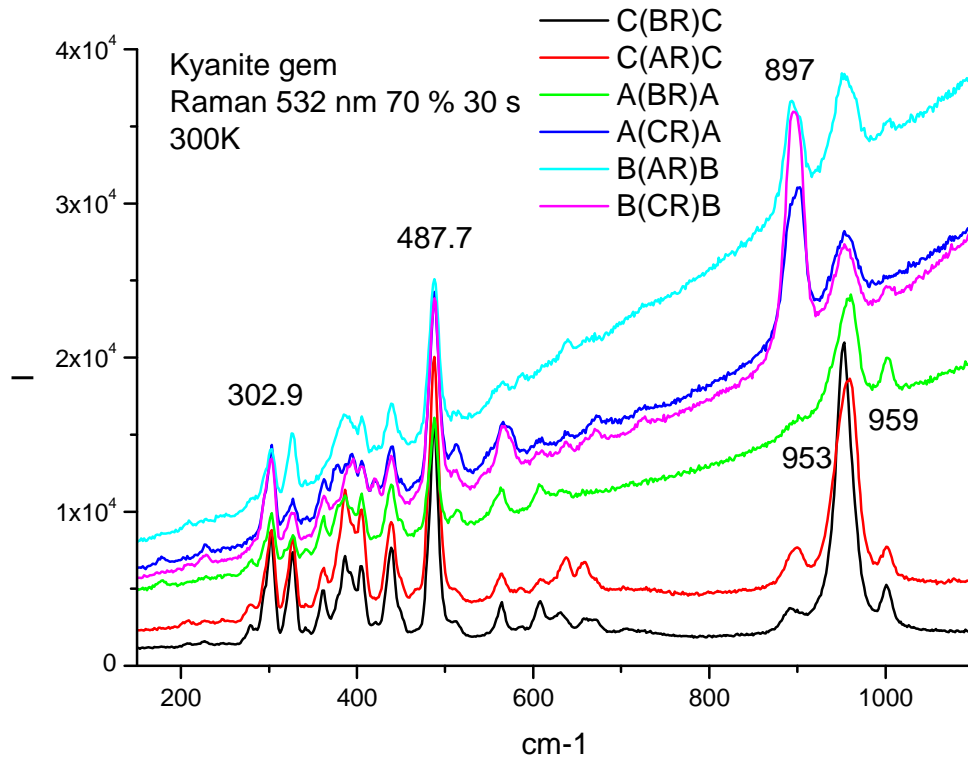


Figure 6 : Raies Raman de la kyanite étudiée par un Raman Renishaw muni d'un laser à 532 nm à 70% de sa puissance avec un délai d'acquisition de trente secondes.

-La figure 7 nous montre deux raies issues du diagramme précédent combinées à deux raies de référence de la kyanite. On peut noter que le pic central des trois pics observables dans la zone des  $950\text{ cm}^{-1}$  semble flou. En fait, si cette raie est observée selon l'axe B ou l'axe C, celle-ci se décale. Sur l'échantillon 4, cette valeur passe de  $952,128\text{ cm}^{-1}$  lorsque la laser est polarisé selon B à  $961,065\text{ cm}^{-1}$  lorsqu'il est polarisé selon A. Les valeurs de référence issues de la banque de données RRUFF nous montrent un saut équivalent (de  $951,909$  à  $961,969\text{ cm}^{-1}$ ).

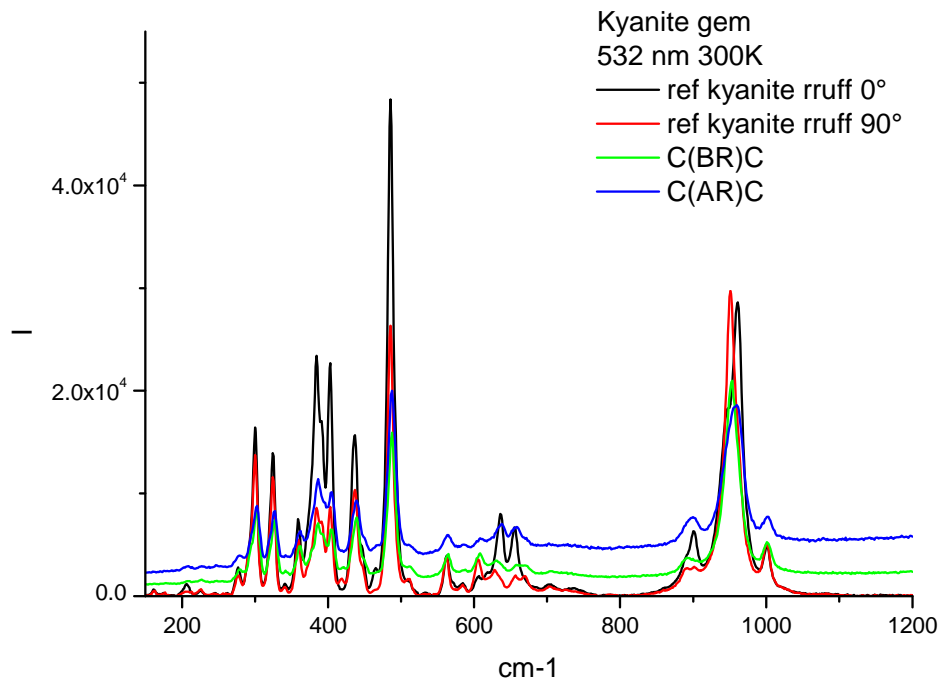


Figure 7 : Comparaison des raies Raman de l'échantillon 4 (kyanite gemme) avec la kyanite de référence RRUFF (référence : [21]). Données recueillies à 532 nm à 300 K



## Spectrométrie d'absorption

-Ici la figure 8 reprend les spectres d'absorption de la kyanite 6 du Tyrol à diverses températures (en noir à 300 K, en bleu à 77 K). On peut voir sur ce graphique la large bande d'absorption centrée sur 620 nm. On observe aussi une légère dépression aux environs de 804 nm, ainsi que des perturbations entre 400 et 450 nm. Les éléments les plus marquants sont les pics inversés correspondants à des raies d'émissions à 689,3 nm et surtout à 706 nm. Notons qu'à basse température, la raie à 689 nm disparaît.

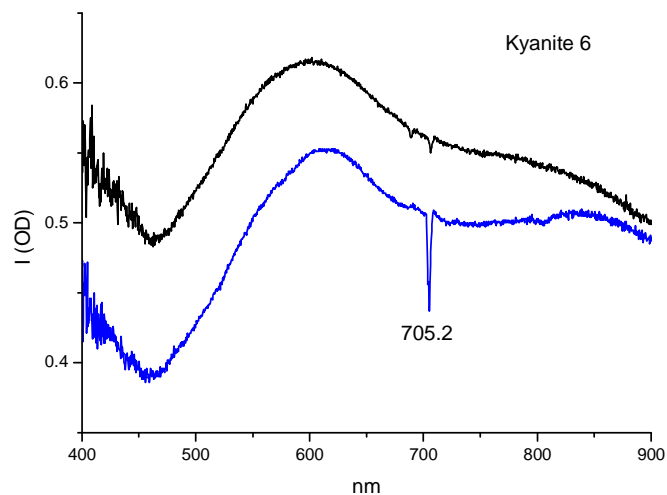


Figure 8 : Spectres d'absorption de la kyanite du Tyrol. La courbe noire étant un spectre réalisé à température ambiante 300 K et la courbe bleue étant réalisée elle à 77 K.

-En ce qui concerne la figure 9, on retrouve des données équivalentes, avec toutefois une meilleure visibilité du pic à 689 nm.

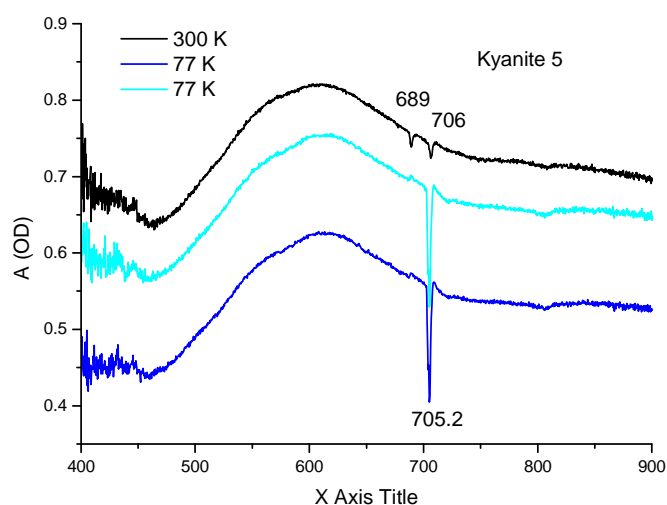


Figure 9 : Idem figure 11 avec deux mesures différentes à basses températures. Ces spectres sont basés cette fois sur la kyanite 5 de Pizzo Forno.

## Spectroscopie d'émission

-Figure 10 : Mesure de luminescence effectuée en 6 positions sur l'échantillon 4 de kyanite gemme. On observe ici deux raies de luminescence très intenses à 688,511 nm et 705,927 nm. En outre on observe nettement une bande large de luminescence centrée sur 760 nm. Et quatre accidents notables à 679, 715, 721 et 736 nm.

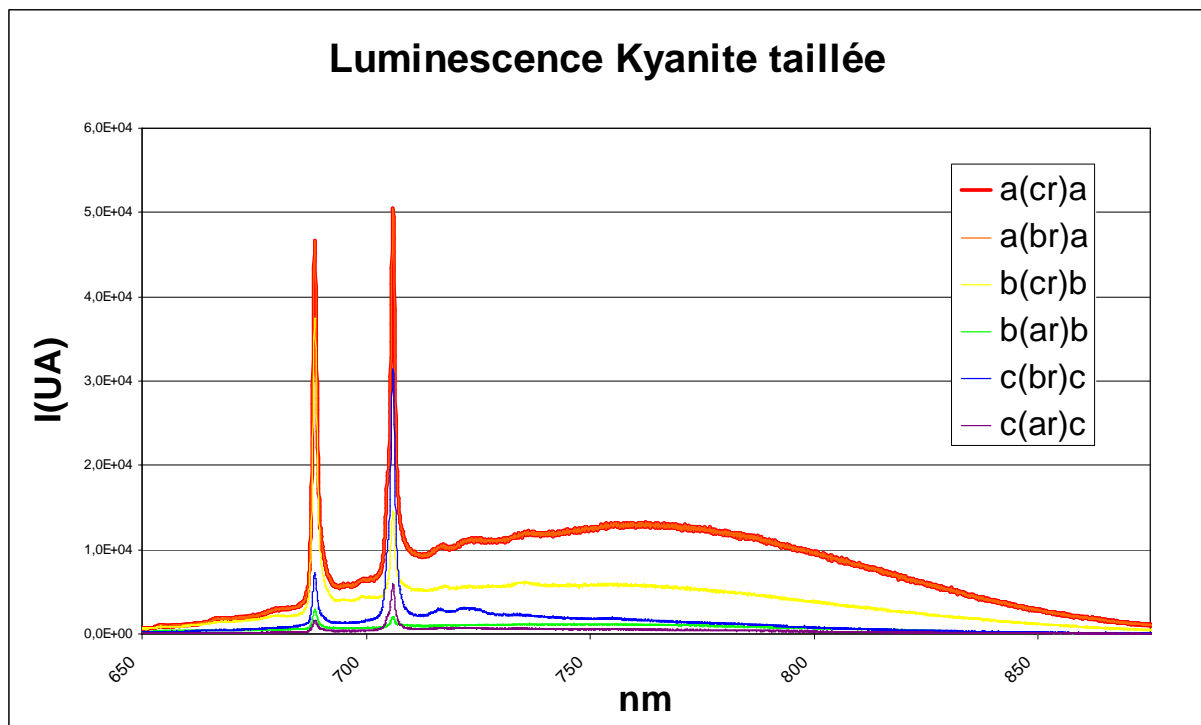


Figure 10 : Mesure réalisée sur Renishaw à laser de 532 nm à 0,40% de sa puissance nominale avec une exposition de 10 secondes.

## Photoluminescence résolue en temps

-Figure 11 : Luminescence de la kyanite résolue en temps. Les raies principales à 689 et 706 nm ont des comportements différents en fonction du temps. Sur ce graphique, la courbe bleue équivaut à une vue générale du comportement du chrome, grâce à un délai très court et une porte très longue. La courbe verte est représentative des durées de vie longues, dans ce cas on observe que la raie à 689 nm est plus intense par rapport à la raie à 706 nm. Les courbes suivantes prouvent la prépondérance de la raie à 706 nm pour des délais courts.

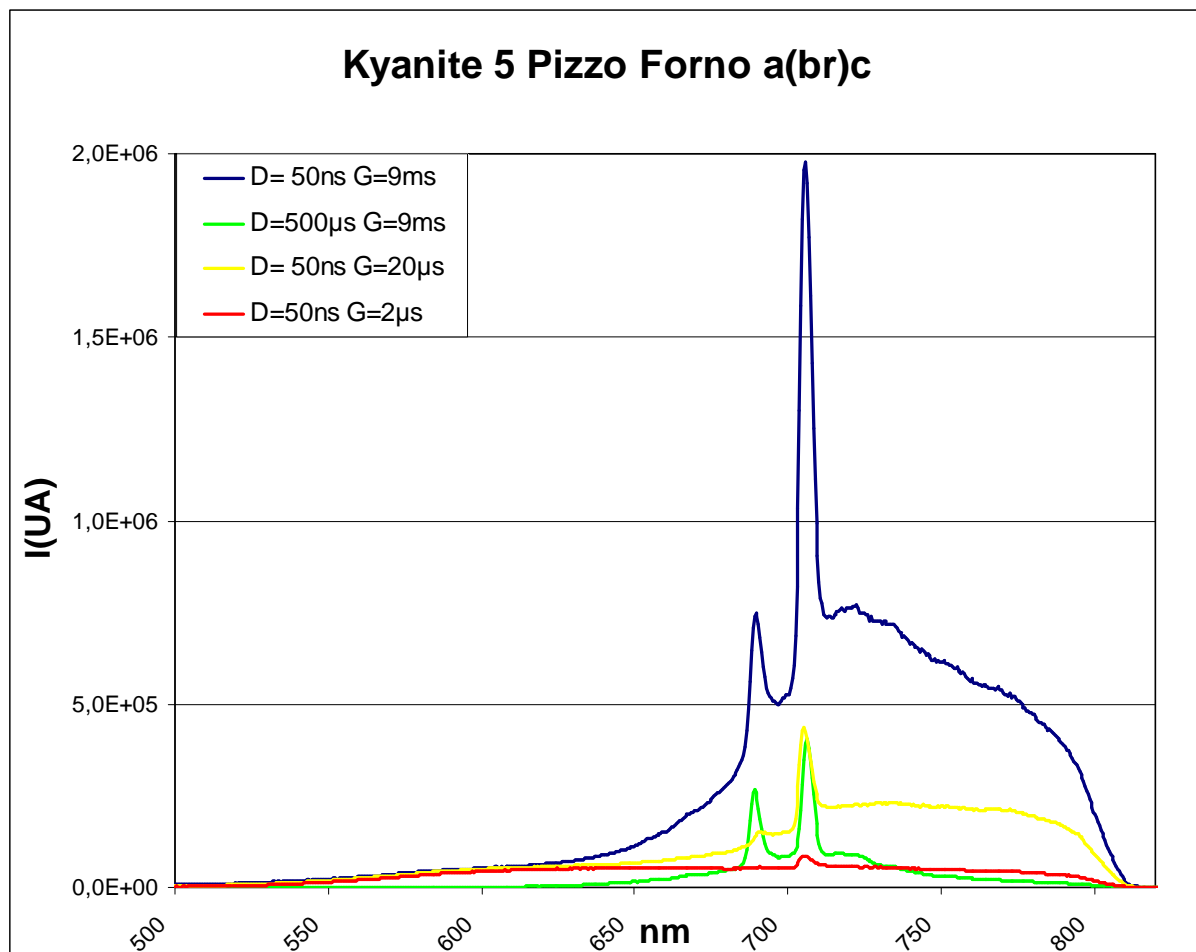


Figure 11: Luminescence résolue en temps, utilisation d'un laser pulsé à 355 nm. Mesures effectuées à 300 K. Sur l'échantillon 5. Les ordonnées sont en unités arbitraires les abscisses sont en nanomètres.

-Figure 12: Comparaison des spectres de la kyanite de Pizzo Forno pour des paramètres de temps différents. On observe une prépondérance des raies à 689 et 706 nm. La composante de luminescence à 689 nm possède une durée de vie plus longue. On peut le voir en regardant la raie à 706 nm qui décroît plus vite pour atteindre une intensité très proche du pic à 689 quand le délai entre l'excitation et l'acquisition est rallongé à 500  $\mu$ s. Les deux premiers graphiques révèlent une bande large à 720 nm. Quant aux les deux graphiques suivants, ils révèlent d'autres composantes de la luminescence. On peut ici les observer en raison d'un délai très court et d'une porte assez fermée qui diminuent l'importance des deux raies principales révélant ainsi les composantes plus faibles normalement masqués. Ainsi sur le troisième groupe de spectres, on distingue des bandes plus larges au-delà du pic principal (706 nm), ces bandes sont à 736,087 nm ; 735,60 nm ; une perturbation est aussi présente entre 750 et 760 nm selon les courbes enfin, une bande plus large composée de deux petits pics à 771,306 et 774,697 nm. Quant au dernier graphique, il montre une bande de luminescence très large centré sur 635 nm.

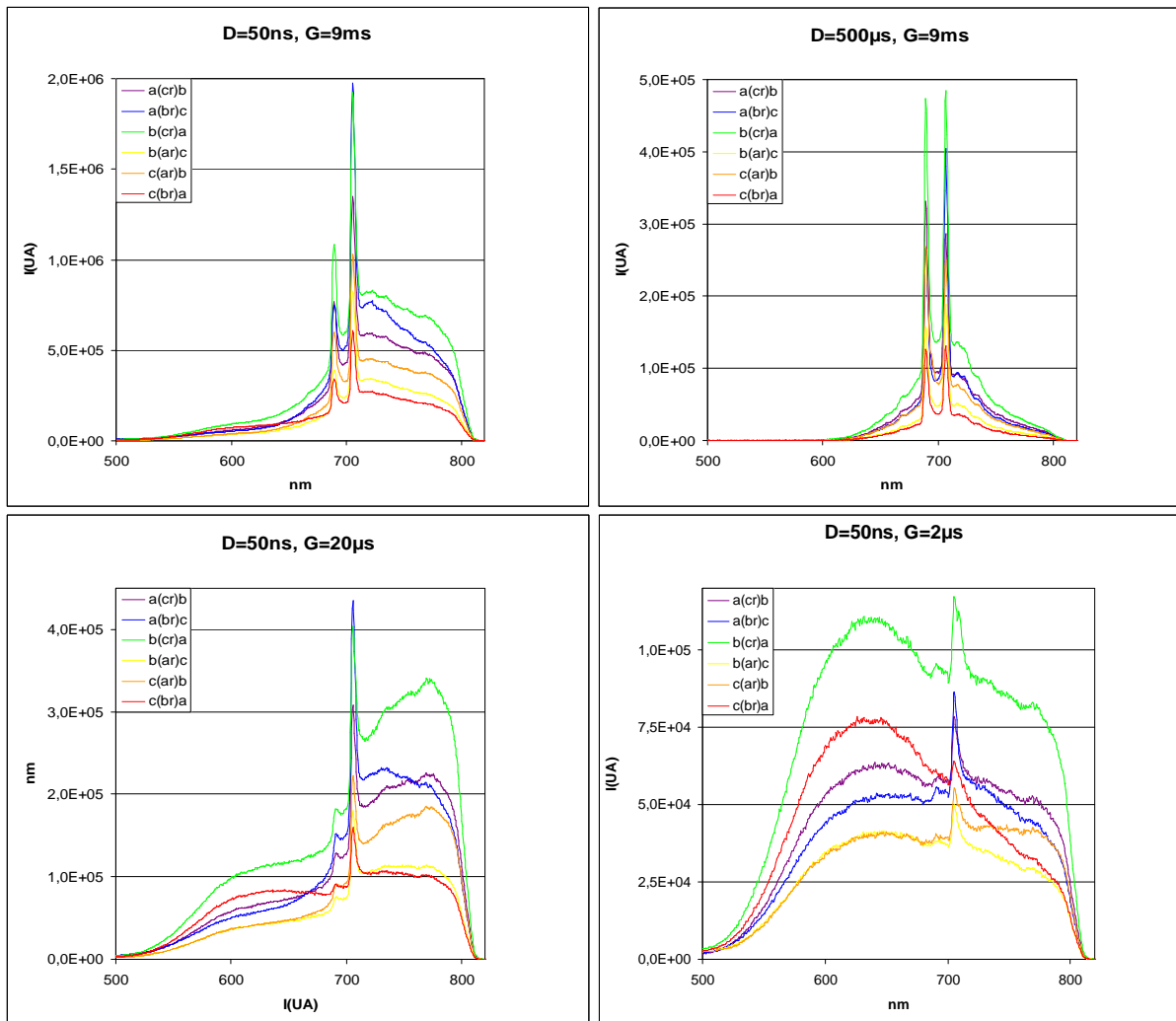


Figure 12 : Etude de luminescence de la kyanite 5 sur 6 orientations (355 nm et 300 K), en fonction du temps. L'intensité est mesurée en unités arbitraires les abscisses sont en nanomètres.

## Interprétations

Pour débiter, nous allons étudier les résultats des techniques de détermination de la nature du minéral à savoir Raman et DRX. L'utilisation du DRX tout d'abord, confirme l'identification de la kyanite gemme (figure 4). Mais surtout, la figure 5 nous prouve que l'échantillon 1 est aussi une kyanite. En revanche, le DRX nous a privé des échantillons 2 et 3 qui s'avèrent être des mélanges de quartz, muscovite et microcline (les résultats sont visibles en annexe). En effet, pour les échantillons 1 à 4, il était utile de lever le doute, car nous ne connaissions pas leur historique. Le feuillet I nous montre que les paramètres de maille issue de l'analyse DRX concordent avec ceux donnés dans la partie « Symétrie », il s'agit là d'un élément de caractérisation supplémentaire.

Pour ce qui est du Raman, les résultats montrent que la kyanite 4 (gemme taillée) correspond raie pour raie à la kyanite de référence RRUFF (figure 7). On peut conclure de ces données que la gemme est bel et bien une kyanite. Confirmant ainsi les résultats du DRX, ce qui était indispensable à la suite de l'étude du minéral. Le décalage du pic entre 950 et 960 nm semblait étonnant lors de la mesure, toutefois la référence possédant un décalage similaire, il semble que l'on puisse dire que ce décalage est un autre élément caractéristique de la kyanite.

Au rang des caractéristiques de la kyanite, la figure 6 nous montre trois bandes intéressantes à 302,9 ; 487,7 et 897 nm. Ces bandes sont les modes de vibration caractéristiques du  $\text{SiO}_4$  dans la kyanite. La raie à 897 nm correspond au stretching symétrique, la raie à 487,7 nm correspond au bending antisymétrique et la raie à 302,9 nm est représentative des « lattice modes ».

Les mesures que nous allons voir à présent (de caractérisation des éléments chromatiques) vont nous renseigner sur les autres éléments constitutifs de nos kyanites. En effet si les mesures précédentes ont permis d'affirmer que les échantillons 1 et 4 étaient bel et bien de la kyanite, donc du  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , nous n'avions pas de preuve dans les précédents relevés permettant de mettre en évidence des éléments en trace. Notamment ceux responsables de la couleur et de la luminescence. Une kyanite sans ces éléments ne posséderait ni l'un ni l'autre. Pourtant le Raman notamment la figure 4, nous a montré que la kyanite émet une luminescence intense qui a parasité l'étude au Raman dans certaines positions.

Pour ce qui est de l'analyse des éléments chromatiques au moyen de la spectrométrie d'absorption, on peut observer sur les figures 8 et 9, que le chrome est visible. En effet, les anomalies présentes sur ces spectres sont la signature du chrome. Dans ces spectres d'absorption, la réaction du chrome étant de l'émission, ils apparaissent inversés.

On observe en plus une différence de comportement entre la raie à 689 nm qui est plus faible et qui n'est présente qu'à haute température (300 K) et la raie à 706 nm, qui est très intense à basse température (77 K) tout en restant observable à température ambiante. Cette différence de réaction au froid nous montre que le chrome responsable de la raie à 689 nm et celui responsable de celle à 706 nm ne sont clairement pas équivalents. On peut noter que d'après les écrits, cette dernière raie est composée de deux raies différentes souvent notées Q et R respectivement à 703,7 et 705,2 nm. Ces raies si l'on se réfère toujours aux écrits sont aisément différenciables à 26 K, mais dans notre cas, une seule raie est observable.

Seulement il convient de souligner quelque chose : si l'élément qui donne sa fluorescence rouge à la kyanite est le chrome, le minéral n'est clairement pas rouge à la lumière ambiante, à l'inverse du rubis. Et ce pour une bonne raison, ce n'est pas le chrome qui donne sa couleur au minéral. Pour étudier la couleur visible on peut se reposer sur le spectromètre d'absorption. Le spectre met en évidence une bande large centrée sur 610 nm. Cette bande qui absorbe de 500 à 700 nm (pour le domaine visible) rend la pierre bleue à l'œil car c'est la seule couleur que renvoie la kyanite. Cette bande est la preuve de la présence d'une substitution par le couple fer-titane de l'aluminium dans certains octaèdres. Plus précisément, elle met en évidence les transferts cations-cations, cette bande étant caractéristique de la présence combinée du  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . La dépression à 807 nm (hors du visible) est quant à elle caractéristique de la présence du couple  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  produit par le transfert de charge en provenance du titane (comme présenté dans l'introduction) est aussi responsable des perturbations dans la zone de 400 à 450 nm du spectre d'absorption.

La spectroscopie d'émission nous apporte, via les mesures de luminescence, un certain nombre de raies et bandes plus larges, signes de la présence des éléments chromatiques. La figure 10 nous apporte déjà l'élément majeur de la réponse, nous savons en effet que la kyanite possède une fluorescence rouge en lumière ultraviolette, or cette figure montre les deux raies caractéristiques. Ces raies à 688,511 et 705,927 nm sont la preuve de la présence de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Si ici on ne peut mettre en valeur quatre raies comme dans les travaux de Wojtowicz par exemple, nous remarquons que les valeurs trouvées ici et celles mises en évidence par les chercheurs ayant étudié la question sont très proches. Notamment lorsque Wojtowicz travailla avec Lempicki [6]. Les autres traces à savoir 679, 715, 721 et 736 nm sont des bandes plus larges donc peu définies. Ces raies ont été mises en valeur par les travaux de Wojtowicz, il identifia la raie à 715 nm (716,5) comme étant une raie zero-phonon possédant des répliques à 731 nm, cette raie possède d'autres répliques selon Wojtowicz à 746, 762 et 779 nm.

Or on observe sur la figure 11 des raies dans ces zones possédant des décroissances rapides et des délais d'allumage courts. En outre une raie complexe a été maintes fois rapportée dans les écrits à 720 nm facilement identifiable sur toutes les courbes, et dont le comportement semble plus se rapprocher des deux pics majeurs. Cette raie apparaît plus tard et finit par dominer toutes les raies de luminescence mineures.

Le passage à la luminescence résolue en temps, nous apporte plus d'éléments de réflexion. En effet, si les deux pics sont toujours bien visibles, on observe grâce à la figure 11, un comportement très différent vis-à-vis du temps et du mode d'exposition. La raie à 689 nm est de plus faible intensité que celle à 706 nm, mais cette dernière décroît plus vite avec le temps. Lorsque le délai est long, on s'aperçoit que la raie à 706 nm perd énormément d'intensité alors que la raie à 689 nm se maintient. Cette différence de comportement semble indiquer que les deux raies sont issues de deux types de  $\text{Cr}^{3+}$  différents, ou si l'on s'en réfère aux écrits existants à deux doublets non équivalents.

La figure 12 confirme cet état de fait, en ajoutant que la raie à 689 nm s'allume également plus lentement. Quand la porte est très petite à 2  $\mu\text{s}$  il ne subsiste qu'un pic à peine identifiable dans la zone de la première des deux raies majeures. La raie à 706 nm ayant dans ce cas un comportement différent il est légitime de penser que nous avons affaire à des  $\text{Cr}^{3+}$  non équivalents. On peut également noter que les bandes larges difficilement observables sur la figure 10, sont plus faciles à voir ici, celles-ci s'allumant très rapidement mais sont vite dépassées par l'intensité des deux raies principales du chrome.

## Conclusion

En conclusion, on peut dire que la kyanite est un minéral complexe, par sa structure bien sûr, qui étant triclinique ne possède aucun axe de symétrie. Cette complexité se retrouve non pas dans son organisation atomique mais bel et bien dans la répartition des substituants. Si l'influence de la position des substitutions de l'aluminium par le couple fer titane est plus négligeable, on peut toutefois rappeler que la couleur de la kyanite est souvent plus marquée au centre du cristal y formant des bandes d'un bleu plus soutenu. Le véritable intérêt de l'étude de la kyanite reste l'étude du comportement du chrome. Nous avons en effet vu que celui-ci est principalement mis en évidence par deux raies dont le comportement est très différent. Les travaux antérieurs mettent en évidence quatre raies souvent regroupées en deux doublets. Si on rapproche l'étude menée ici et les travaux précédents, il semble que l'on puisse dire qu'un premier doublet se situe à 689 nm et qu'un autre se situe à 706 nm.





## Références bibliographiques

- [1] Y.Y. Yeung, C. Rudowicz, Y.M. Chang, J. qin. Journal of Luminescence 60&61 (1994) p108-111.
- [2] A.J. Wojtowicz, Journal of Luminescence. 50 (1991) p221-230.
- [3] O. Deutschbein, Ann. Physik 14 (1933) p737.  
O. Deutschbein, Ann. Physik 20 (1934) p828.
- [4] N.A. Tolstoi and Liu Shun-Fu, Optics and Spectr. 9 (1960) p415.
- [5] Tarashchan. Physics and Chemistry of Minerals Volume 25, No 3 (1998) p203-212.
- [6] A.J. Wojtowicz et A. Lempicki, J, Lumin. 46 (1990) 271.
- [7] M. Czaja; Z. Mazurak; E. Lukowiak. Journal of Applied Spectroscopy, Volume 62, Issue 4 (1995) p648-655.
- [8] H. Nagabhushana, B. Umeshb, B.M. Nagabhushanac, B.N. Lakshminarasappad, F. Singhe and R.P.S. Chakradharf. Philosophical Magazine Vol. 89, No. 11 (2009) p995–1004
- [9] P. Bariand et J-P. Poirot, Larousse des pierres précieuses. (2004) p143.
- [10] V. De Michele, Minéraux. (1985) p79.
- [11] W. Schumann, Guide des pierres précieuses, pierres fines et pierres ornementales. (1980) p196
- [12] M. Boudeulle. (cours) Les couleurs des minéraux et des gemmes (2009)
- [13] Whitney, D.L. (2002), "Coexisting andalusite, kyanite, and sillimanite: Sequential formation of three  $Al_2SiO_5$  polymorphs during progressive metamorphism near the triple point, Sivrihisar, Turkey", American Mineralogist 87 (4): 405–416
- [14] Speyer, Robert. Thermal Analysis of Materials. (1993) p166.
- [15] O. Johnsen, L'encyclopédie des Minéraux. (2002) p265-266.
- [16] J.K. Winter et S. Ghose, American Mineralogist, 64 (1979).
- [17] B. Champagnon, cours de gemmologie : Spectroscopie. (2009).
- [18] G. Panczer, Photoluminescence en gemmologie. (2009)

## **Sources Internet**

- [19] The kyanite mining corporation (<http://www.kyanite.com/about.html>)
- [20] Wikipedia <http://en.wikipedia.org/wiki/Kyanite> 20 May 2009
- [21] RRUFF : <http://rruff.info/kyanite/display=default/R040119>

## **Crédits Photographiques**

-La photographie illustrant la couverture du mémoire est issue de la collection photographique du site Internet: [geology.com/minerals/photos/kyanite-cabochons.jpg](http://geology.com/minerals/photos/kyanite-cabochons.jpg)

-La photographie accompagnant la conclusion provenant de l'adresse internet suivante :  
[http://4.bp.blogspot.com/\\_rsp7aMiIFjM/ScFD1n8y6oI/AAAAAAAAABUw/WQhtM-th0Hs/s320/Gems-Kyanite.jpg](http://4.bp.blogspot.com/_rsp7aMiIFjM/ScFD1n8y6oI/AAAAAAAAABUw/WQhtM-th0Hs/s320/Gems-Kyanite.jpg)

## **Remerciements**

Je tiens à remercier plus particulièrement le Professeur Gérard Panczer qui m'a proposé ce sujet et sans qui rien n'aurait été possible. De même, je veux dire un grand merci au Professeur Micheline Boudeulle pour sa gentillesse et sa disponibilité ainsi qu'à l'ensemble du personnel du laboratoire de physicochimie des matériaux luminescents pour leur bon accueil. Je veux également dire merci à Michael Gaft pour le prêt de ses échantillons et aussi saluer le laboratoire en charge des mesures de Diffraction par Rayon X, pour leur temps et leurs précieuses explications.

## **Annexes**