# Mémoire pour le diplôme universitaire de gemmologie

## Grandidiérite de Madagascar : caractérisation gîtologique et spécificités

Par Quentin Duchaufour Sous la direction de M. Gérard Panczer

Année 2016

« Toute découverte dans la science fondamentale conduit à l'éclosion de nouvelles méthodes de mesure et de caractérisation. Toute nouvelle méthode d'expérimentation conduit à des découvertes. » *H.Curien* 









### <u>Plan détaillé</u>

## I/ Histoire et études scientifiques connues de la grandidiérite : qu'est ce qui n'a pas encore été fait ?

- A) Découverte et principaux sites connus
- B) Bref historique des connaissances & publications sur la grandidiérite

## II/ Matériel et méthodes d'analyses

- A) Echantillons étudiés (provenance, caractéristiques et attentes)
- B) Matériel d'analyse mis à disposition et utilités
  - 1) Matériel de gemmologie classique
    - a) Le polariscope
    - b) La balance hydrostatique
    - c) Le réfractomètre
  - 2) Appareils d'analyse spectroscopique
    - a) Le spectromètre Raman
    - b) La spectroscopie IR
    - c) L'absorption UV-visible
    - d) L'appareil à Fluorescence X

## III/ Minéralogie interne et structurale – Analyse cristallographique d'une tête de prisme

A) Structure interne théorique

B) Echantillons bruts – Cristallographie d'une tête de prisme

### IV/ Résultats et interprétations des données spectrales

#### A) L'analyse spectroscopique

- 1) Raman
- 2) La luminescence des grandidiérites au Raman

#### B) Analyse chimique et colorimétrique

- 1) La fluorescence X ; analyse chimique fine
- 2) L'absorption UV-visible

### **INTRODUCTION**

La grandidiérite est un minéral qui fut découvert au tout début du vingtième siècle à Madagascar. Sa couleur bleue-vert turquoise et sa rareté en font un des minéraux les plus recherchés et les plus chers au monde (cf classements informels). Malheureusement, il est presque impossible de trouver des échantillons de qualité gemme tant les inclusions, fractures et autres impuretés font foison dans ce minéral déjà extrêmement rare. Ainsi, seules quelques pierres exceptionnelles ont été taillées et analysées, mais il s'agit d'éléments rarissimes et très petits (<0,5 ct), pratiquement tous trouvés à Madagascar.

Du fait du manque d'échantillons et donc de données, les études sur ce minéral sont peu nombreuses et peu poussées. Mais il a été découvert récemment un nouveau gisement dans le Sud de Madagascar. L'occasion pour cela de relancer le marché de cette pierre belle et rare, mais aussi de continuer à l'étudier et ce de manière plus précise.

Le mémoire que voici s'oriente donc dans cette direction qu'est de mieux caractériser cette pierre fascinante mais méconnue, en analysant de manière aussi poussée que possible sa cristallochimie et les propriétés physico-chimiques qui en résultent. Pour cela nous disposons d'échantillons bruts, d'autres taillés en cabochon ou facettés, de trois origines distinctes mais toutes proviennent de Madagascar. Notre hypothèse est qu'il s'agit dans les trois cas d'éléments appartenant au nouveau gisement. Nous nous intéresserons principalement à trois axes de recherche/d'étude ; l'organisation structurale du minéral, la couleur et les caractéristiques gîtologiques. La chimie globale des grandidiérites sera étudiée et comparée avec les bases de données et spectres de référence, mais nous essaierons aussi et surtout de caractériser précisément les échantillons afin d'y trouver une analogie gîtologique.

## I/ Histoire et études scientifiques connues de la grandidiérite : qu'est ce qui n'a pas encore été fait ?

#### A) Découverte et principaux sites connus

La grandidiérite est un minéral connu depuis le début du XXème siècle. En effet, le premier à identifier la grandidiérite comme un nouveau minéral et à la caractériser fut Lacroix (1902, 1904), lequel nomma le minéral provenant de Fort Dauphin (Madagascar) en l'honneur de l'explorateur et naturaliste Alfred Grandidier qui sillonna la terre rouge de l'île dans la seconde moitié du XIXeme siècle.



Alfred Lacroix le découvreur et Alfred Grandidier le pionnier

Mais si les principaux sites connus se trouvent à Madagascar, il est répertorié aujourd'hui une quarantaine de sites (Grew, 1996). Malgré cela, les pierres sont rares et très souvent de mauvaise qualité. Il en résulte deux choses :

- la quantité d'informations dont nous disposons au sujet de la grandidiérite est très limitée
- le commerce de ce minéral est fortement influencé par sa rareté ; les pierres de qualité gemme sont quasi inexistantes et par conséquent très chères lorsqu'elles existent (estimation de la seule pierre facettée jusqu'à récemment de 0,29cts à 29000\$). Seules des pierres de qualité médiocre circulent sur le marché, rendant le côté « pierre de collection » prépondérant.

La découverte en 2012 d'un nouveau gisement dans le Sud de Madagascar est donc une belle occasion d'en apprendre un peu plus sur ce minéral. Notre étude se basera ainsi sur des échantillons qui proviennent tous, à priori, de ce gisement. Mais avant de nous attarder sur les analyses effectuées, faisons un bref aperçu des précédentes études impliquant la grandidiérite afin de visualiser ce qui a déjà été fait de ce qui ne l'a pas été et ce sur quoi nous pouvons nous reposer pour pouvoir comparer nos résultats.

#### B) Bref historique des connaissances & publications sur la grandidiérite

Du fait de sa rareté, la grandidiérite n'a pas été très étudiée et beaucoup d'informations manquent ou quand elles sont là, n'ont pu être comparées avec d'autres échantillons. Néanmoins, plusieurs minéralogistes se sont intéressés à ce minéral depuis le début du siècle dernier. Que ce soit dans un contexte métamorphique (la grandidiérite cristallise dans des conditions d'environ 700-800°C pour 0,3-7kbar soit le HT-BP du faciès granulite, (Occurrence of Grandidierite, Serendibite and tourmalines near Ihosy, southern Madagascar by C. Nicollet, TASHIA J. DZIKOWSKI ET AL.<sup>[1]</sup>), de fluide métamorphique (J Cempírek et al), ou encore de substitution élémentaire<sup>[1]</sup>, les études incluant la grandidiérite ne manquent pas. Mais il est difficile de trouver une étude que l'on pourrait qualifier de « complète » sur le minéral. Nous présentons ici rapidement les quelques études qui nous intéresserons le plus, toujours dans une optique comparative des résultats.

L'étude systématique la plus complète jamais réalisée sur la grandidiérite porte sur un échantillon « pur » trouvé au Sri Lanka au début des années 2000. La pierre décrite par Karl Schmetzer<sup>[2]</sup> est la première grandidiérite transparente facettée. Dès lors elle constitue une pierre d'exception qu'il fut intéressant d'étudier précisément. Les diverses données (analyses chimiques, optiques, mesure de densité etc) de cette étude serviront de base de comparaison par rapport à nos échantillons. Nous mettons ici les principales données spectroscopiques de cette étude sur lesquels nous appuierons :









Une autre étude<sup>[4]</sup>, plus ancienne (1969) et menée par Oleg V. Knorring fait également état d'analyses précises. Les échantillons étudiés proviennent de la région de Fort Dauphin donc sont à priori des analogues chimiquement parlant de ceux observés par Lacroix au début du siècle. En plus d'une analyse spectrométrique en IR que l'on pourra comparer à la nôtre (cf figure 4), ce papier est le seul à essayer de caractériser cristallographiquement un minéral automorphe de grandidiérite (un autre article de D. Stephenson et P.B Moore discute des effets cristallographiques internes du minéral mais ne se préoccupe pas de l'état cristallin macroscopique). Il s'agira donc de comparer le modèle cristallographique proposé au nôtre.



Des études sur la substitution Mg<sup>2+</sup>- Fe<sup>2+</sup> au sein de la série ominelite - grandidiérite (YOSHIKUNI HIROI et al, TASHIA J. DZIKOWSKI et al) seront également utilisées pour situer chimiquement nos échantillons au sein de cette série.

Enfin, des données provenant des databases minéralogiques et spectrométriques *mindat* et *RRUFF* seront récupérées et serviront aussi de références par rapport à nos analyses.



Figure 5 : Spectre Raman de la database RRUFF

Nous avons fait un inventaire des principales études réalisées sur la grandidiérite (et ominelite) jusqu'à présent. Il apparaît alors assez nettement que ce minéral manque de données ou plutôt de confirmations. De nombreuses questions persistent et c'est tout l'objectif de notre étude que d'y répondre à travers une étude minéralogique complète. Par ailleurs, la provenance de nos échantillons étant différente, il sera essentiel de noter les distinctions afin de mieux caractériser et préciser le contexte géologique/gîtologique. Pour commencer, il convient de décrire les échantillons de notre étude.

## II/ Matériel et méthodes d'analyses

## A) Description systématique des échantillons étudiés (provenance, caractéristiques et attentes)

Au sein de cette étude nous utilisons des grandidiérites ayant trois origines distinctes. Toutes proviennent de Madagascar mais les fournisseurs sont différents. Pour cette dernière raison, nous avons choisi de séparer les échantillons en 3 groupes :

- les échantillons allant de 1 à 3 (groupe 1) sont des cabochons relativement volumineux et plus ou moins opaques. Ils ont été achetés par M. Duchaufour Hervé sur le marché d'Antsirabe, un des plus grands et plus réputé marché de pierres du pays
- l'échantillon 4 (**groupe 2**) est un brut appartenant à M. Panczer Gérard et la seule information dont nous disposons à son sujet est qu'il provient de Madagascar
- tous les autres échantillons (groupe 3), bruts et pierres taillées comprises, proviennent spécifiquement du nouveau gisement découvert et appartiennent à M. Raoul Julien.

Au risque de nous répéter, nous voudrions caractériser le plus précisément possible ces pierres afin de savoir si, comme nous l'attendons, elles sont issues du même gisement ou pas. Pour cela nous comparerons les échantillons entre eux. Par ailleurs, nous voudrions comparer ces échantillons de grandidiérite par rapport à ceux étudiés dans la littérature, afin de déceler des différences et proposer, si tel est le cas, des explications et hypothèses quant à ces différences. Il convient donc de commencer par une approche très naturaliste consistant à décrire (de manière brève) macroscopiquement les échantillons. Par souci de clarté et de concision nous décrirons simultanément les pierres ayant les mêmes caractéristiques.

Groupe 1 : les 3 cabochons sont des pierres assez analogues. Nous disposons de deux « grosses » dépassant allègrement les 10cts (cf. tableau 1) et d'une plus petite. Leur forme est globalement ovoïdale à base plane même si la première ressemble plus à un menhir. Elles possèdent toutes les trois de très nombreuses fractures, ce qui les rend presque opaques et n'en font pas des pierres de qualité gemme. On peut distinguer quelques inclusions blanchâtres mais profondes et fortement masquées par l'opacité due aux fractures, donc sans doute non analysables. On remarque également que les fractures s'organisent selon une seule direction dans l'échantillon 1, faisant ainsi plutôt penser à des plans de clivage. Cette orientation n'est pas observable du tout pour l'échantillon 2 ni le 3 même si une tendance semble se dégager pour ce dernier. Finalement, la différence la plus marquée macroscopiquement parlant est la couleur. Alors que l'échantillon 1 est d'un bleu-blanchâtre déteint, les deux autres sont plus sombres (notamment la 2 du fait de sa grande profondeur) et plus verdâtre.

Groupe 2 : l'unique pierre de ce groupe est un échantillon brut entouré par sa matrice. Le sens d'élongation du cristal n'est pas vraiment repérable et il semblerait qu'il s'agisse plutôt d'un ensemble de cristaux (très fracturés !) agencés les uns sur les autres au sein d'une matrice à dominance cristallisée blanche-grise-jaune. La couleur du minéral est variable selon les endroits et va d'un bleu assez clair à un bleu-vert sombre, voire à un vert-noir dans un des « coins ». Il pourrait s'agir d'un autre minéral mais il semblerait que ces minéraux noirs qui ont globalement le même aspect que ceux de la grandidiérite soient en continuité avec eux, donc notre hypothèse est qu'il s'agisse aussi de grandidiérite mais très certainement avec une surconcentration d'un élément très localisée sur ces zones. L'on peut trouver également au sein de la matrice des minéraux bruns en feuillet faisant penser à de la biotite. Par ailleurs, tout n'apparaît pas cristallisé et certaines aspérités de l'échantillon ont l'air d'être recouvertes par des éléments pélitiques.

Tout ceci apparaît comme assez mystérieux et il conviendra d'effectuer des analyses précises, notamment en divers emplacements de la matrice, afin de caractériser au mieux cet échantillon de façon gîtologique.

Groupe 3 : au sein du groupe 3 nous avons une grande quantité de pierres. Pour faciliter la description nous allons décrire l'ensemble et non pierre à pierre, et faire ressortir les principales caractéristiques de certaines d'entre elles. De plus, nous séparerons les bruts des pierres facettées.

Concernant ces dernières, nous avons sélectionné 14 échantillons (de 5 à 18 inclus), de taille et aspect différents, parmi les 34 prêtés par M. Raoul Julien. Les 14 échantillons ont été choisis de façon à explorer tous les paramètres possibles.

Les pierres sont facettées en taille « coussin » (échantillons 6, 7, 8 et 11), taille « ovale » (n° 9, 10, 13 et 14), taille « radian» (n° 5 et 12) ou taille « brillant » (n° 15, 16, 17 et 18) mais ce n'est en aucun cas un paramètre primordial. On peut noter une variation importante dans la couleur des pierres. En effet, si certaines sont d'un bleu ciel très clair, notamment les petites peu profondes, certaines comme la n° 12 présentent un bleu soutenu. La plupart d'entre elles ont néanmoins une couleur bleu-vert comme le sont les échantillons du groupe 1. On remarque par ailleurs quelques détails spécifiques à certaines pierres :

- la n°8 est remarquable par sa couleur nettement plus proche du vert émeraude intense que du bleu. Cette pierre se distingue aisément des autres par sa couleur.
- Certaines pierres (n°10, 11, 13, 14 et surtout 16) possèdent des teintes jaunâtres selon leur orientation à la lumière du jour. Il s'agit du pléochroïsme de la grandidiérite.
- parfois, des tâches nettes et parfaitement définies sont visibles au sein des structures (n°16). Il s'agit ici d'inclusions et non d'effet optique dû au pléochroïsme. D'autres inclusions de couleur noire sont présentes dans les échantillons les plus volumineux (n°5, 9 et 10).

Ces pierres sont globalement moins fracturées que les précédentes. On peut même observer des pierres très propres ; il n'y a aucune inclusion visible à l'œil nu sur la n°15 (que je classerais de clarté VS après observation à la loupe). La taille propre fait ressortir une très belle brillance pour cette pierre qui, bien que très petite (0,09cts) peut être considérée comme étant de qualité gemme. Cependant, la grande majorité des pierres ne peut pas être considérée comme de qualité gemme du fait de trop nombreuses fractures et/ou inclusions diverses.

En ce qui concerne les échantillons bruts, il s'agit d'éléments significativement plus volumineux (cf. tableau 1) car non taillés et ayant une forte proportion de matrice. Les échantillons allant de 20 à 24 sont des prismes plus ou moins allongés clivés et fracturés, incorporés dans des matrices cristallines noire, blanche (quartz ? Feldspath ? Calcite ?), et parfois plus pélitique. En somme, les matrices de ces échantillons ressemblent déjà énormément à celle de l'échantillon 4 dont on ne connaît pas l'origine précise mais pour laquelle on suppose qu'elle est la même.

L'échantillon 19 est plus intéressant sur plusieurs aspects et occupe une place importante dans notre étude; ses faces cristallines sont très bien construites et délimitées. Il s'agit au premier abord d'une tête de prisme dont on discerne nettement les plans de clivages ou de croissance cristalline le long des faces. Ses dimensions sont Il est lui aussi entouré d'une matrice cristallisée blanche et brune. Outre ces aspects cristallographiques dont nous nous attarderons dans la partie IV, on peut constater qu'il est relativement transparent et très peu fracturé. Cet échantillon est donc assez exceptionnel pour que son étude en vaille la peine !

L'ensemble des observations sur nos échantillons est réuni dans le tableau 1. Dans la suite de notre étude, les données de ce tableau pourront être utilisées et y seront directement référencées. Par ailleurs, les mensurations indiquées feront office d'échelle pour les photographies du rapport.

n° échantillon	I=longueur	L=Largeur	R=Grand diamètre	r=petit diamètre	d=diamètre	h=hauteur	poids (carats)	taille	densité*
1	29,6	10,6				5,6	17,68	С	2,93
2			18,5	12,3		7,1	15,49	С	2,90
3	?	?	?	?	?	?	1,85	С	2,93
4 (brut prof)	NM	NM	NM	NM	NM	NM	43,94	Br	2,90
5	10,5	7				4,4	2,86	Ra	2,93
6	3	3				2	0,15	Cou	2,69
7	2,6	2,5				1,6	0,08	Cou	2,96
8 (vert émeraude)	5,2	5,2				4,2	0,93	Cou	2,95
9			8,1	6		4,5	1,39	0	2,92
10			6,5	4,8		3,3	0,72	0	2,93
11	5,2	5,2				2,7	0,6	Cou	2,94
12	4,8	3,2				2,3	0,35	Ra	2,92
13			5,1	3,9		2,1	0,32	0	3,07
14	4,5	3,3				2	0,22	0	2,93
15					3	1,7	0,09	R	3
16					2,9	1,8	0,10	R	2,89
17					3	2	0,11	R	2,83
18					2,8	1,9	0,10	R	2,80
19 prisme brut	11	6	NM	NM	NM	4,5	3,43	Br	2,87
20 (brut)	NM	NM	NM	NM	NM	NM	33,73	Br	2,93
21 (brut)	NM	NM	NM	NM	NM	NM	27,94	Br	2,86
22 (brut)	NM	NM	NM	NM	NM	NM	13,86	Br	2,78
23 (brut)	NM	NM	NM	NM	NM	NM	28,78	Br	2,75
24 (brut)	NM	NM	NM	NM	NM	NM	23,26	Br	2,92

Tableau 1 :

Légende : Ra=radian C=Cabochon Br=brut O=Ovale R=rond ou brillant Cou=coussin

Toutes les valeurs de mesures sont exprimées en mm. Précisons aussi que le « petit rayon » et « grand rayon » sont les paramètres de longueur et largeur dans le cas d'une pierre ovale. Concernant le prisme brut, les mesures signifient simplement l'étendue maximale de la matière du parallélépipède dans lequel le cristal est inclus.

\* : mesure de densité réalisée grâce à la balance hydrostatique (décrite dans II.B.1.b). Les mesures montrent une densité un peu basse pour des grandidiérites mais pas complètement aberrantes, celles sur les bruts étant logiquement faussées par la légèreté de la matrice les entourant.

#### Echantillons :



#### B) Matériel d'analyse mis à disposition et utilités

1) Matériel de gemmologie classique

Le matériel de gemmologie dite « classique » est le matériel utilisé pour déterminer et caractériser les pierres de manière relativement grossière.

Les avantages sont nombreux ; le matériel est peu couteux, facilement utilisable et généralement suffisamment précis pour expertiser une gemme. Mais en contrepartie, il ne permet pas d'étudier précisément la cristallochimie des gemmes, les agencements atomiques et les modes vibrationnels, ni même de résoudre d'éventuels problèmes de contraintes et d'organisation cristallines de certains cristaux ou encore de réaliser d'analyse quantitative. Pour résumer, il est utile pour expertiser des gemmes de manière

quasi-systématique mais ne permet pas une étude approfondie de celles-ci. En plus de la loupe/microscope que nous pouvons utiliser pour observer les inclusions et autres défauts au sein des gemmes, voici les trois appareils principaux de la gemmologie « classique » :

a) Le polariscope

Le polariscope est un petit appareil « de poche » qui permet de détecter l'isotropie/anisotropie d'un système cristallin. Constitué de deux filtres polarisants, il permet de laisser passer la lumière dans certaines conditions pour un minéral donné. Si le minéral est isotrope ou amorphe, alors ses propriétés physiques ne changeront pas selon son orientation par rapport à la polarisation ; il sera donc tout noir et ne laissera pas passer la lumière. S'il est anisotrope, ses propriétés physiques changent en fonction de l'orientation ; on verra donc progressivement plusieurs extinctions selon son système cristallin.

Ce n'est certes, pas une information très poussée mais on doit toujours commencer par ça lorsqu'on a une pierre inconnue.



Figure 7 : un polariscope

b) La balance hydrostatique

La balance hydrostatique est un appareil qui permet de mesurer la densité d'un échantillon donné. En mesurant très précisément le poids de l'échantillon à l'air libre et le poids de l'échantillon immergé dans un liquide connu (l'eau étant le plus simple), on peut remonter à la densité de l'échantillon. A 25°C, on a ainsi :

$$d = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}}$$



Figure 8 : Balance hydrostatique

#### c) Le réfractomètre

Le réfractomètre est un appareil qui permet de mesurer l'indice optique d'une gemme. Pour ce faire, il faut absolument que la gemme diffuse la lumière donc ne soit pas opaque.

Le principe repose simplement sur la différence de vitesse de la lumière dans le vide/air  $(\vec{v}_{vide} \simeq \vec{v}_{air})$  par rapport à l'échantillon  $(\vec{v}_{éch} < \vec{v}_{air})$  qui induit une différence d'indice optique *n* du milieu. La résultante est que le rayon lumineux incident (lumière monochromatique pour éviter les effets de dispersion) va être dévié selon les lois de Snell-Descartes de l'optique géométrique ; c'est le phénomène de réfraction. A un certain stade, l'angle que fait le rayon avec la normale devient trop faible et dépasse une valeur critique. La réfraction ne peut plus se réaliser et l'on a alors **réflexion totale interne**. L'appareil mesure l'angle du rayon transmis et cela permet ainsi de remonter à l'indice optique, aussi appelé indice de réfraction (IR).



Principe du réfractomètre

L'IR est une donnée très importante en gemmologie car il est assez spécifique de chaque minéral. Cette technique analytique combinée aux deux précédentes et à l'observation générale de la pierre permet généralement d'identifier correctement une gemme. Néanmoins, des problèmes persistent parfois et d'autres analyses sont nécessaires pour aller plus loin. Il convient donc d'introduire désormais les appareils plus performants utilisés pour des études approfondies des gemmes.

2) Appareils d'analyse spectroscopique

De façon extrêmement rapide, voici les quelques appareils que nous avons utilisés et le principe de leur fonctionnement.

#### a) Le spectromètre Raman

La spectrométrie Raman est une méthode très utilisée en spectroscopie pour l'identification de composés ou déterminer la composition d'un échantillon. Le principe repose sur une excitation de l'échantillon, puis l'analyse de sa réponse vibrationnelle qui dépendra de sa composition. L'excitation se fait par une lumière monochromatique afin d'éviter les phénomènes de dispersion au sein du cristal d'une part et d'éviter le plus possible les phénomènes de fluorescence liés à la réémission trop forte d'énergie qui suit parfois l'excitation. On utilise donc des lasers pour les sources énergétiques.

Au sein de l'Institut Lumière-Matière de l'Université Claude Bernard, nous avons utilisé le spectromètre Raman ARAMIS et ses deux lasers à 473nm (vert) et 633 nm (rouge). Cette méthode comprend de nombreux avantages ; rapidité et facilité d'exécution, non destructive, précise...

#### b) La spectroscopie IR

Parfois, les modes vibratoires des cristaux ou molécules ne sont pas les mêmes et il n'est pas possible de les discerner par spectrométrie Raman. Il est donc intéressant d'introduire la spectrométrie IR, avec l'appareil FTIR (pour Fourier Transform InfraRed spectroscopy) qui permet de visualiser ces modes vibratoires là.

#### c) L'absorption UV-visible

L'appareil à absorption dans l'UV-visible utilisé est un appareil appartenant à Gérard Panczer et reliable directement à un ordinateur. Il s'agit d'un appareil qui va mesurer l'intensité lumineuse retransmise et donc donner des informations sur l'absorption. Concrètement, il s'agit de faire passer un flux de lumière à travers un échantillon et de voir ce qui en ressort.

#### d) L'appareil à Fluorescence X

L'appareil à fluorescence X est un appareil qui nous a été prêté par l'IUT Feyssine de Chimie sur le campus de Villeurbanne. Il permet d'analyser de manière précise et en principe, quantitative, la composition élémentaire (avec Z>12 donc pas de magnésium, ce qui est dommageable pour la grandidiérite...) d'un objet. Le principe est qu'on bombarde un échantillon de rayons très énergétiques (rayons X) afin d'exciter les atomes et de faire renvoyer d'autres photons très énergétiques et surtout caractéristiques de chaque élément. Les spectres obtenus sont alors en « coups/keV».

# III/ Minéralogie interne et structurale – Analyse cristallographique d'une tête de prisme

Nous avons introduit le matériel que nous allons utiliser pour notre étude et nos objectifs. Il est temps de passer aux analyses réalisées. Dans un premier temps nous allons nous concentrer sur la cristallographie de la grandidiérite. Nous comparons ici des observations (des plus simples aux plus complexes) du minéral à un modèle théorique.

#### A) Structure interne théorique

Avant toute considération minéralogique, il faut bien savoir que la grandidiérite n'est pas un minéral simple. Il s'agit en réalité d'une solution solide binaire entre le Mg<sup>2+</sup> (grandidiérite) et le Fe<sup>2+</sup> (ominelite) (les autres pôles avec le Mn<sup>2+</sup> en tête sont présents en quantités trop faibles pour constituer une série à plus de pôles). Une attention toute particulière sera ainsi effectuée lors de l'interprétation des résultats en fonction de la quantité relative en fer et magnésium.

De nombreuses études<sup>[1, 2, 4, 5, 6...]</sup> ont pu montrer que la grandidiérite avait pour formule : (Fe, Mg)Al<sub>3</sub>BSiO<sub>9</sub>. Il s'agit donc d'un boro-aluminosilicate. Sa dureté connue est de 7,5 sur l'échelle de Mohs ce qui en fait un minéral très dur. La grandidiérite possède des clivages et quasi systématiquement des fractures irrégulières (cf. échantillons dans II) ; il s'agit d'un minéral fragile et cassant. D'un point de vue cristallographique, elle appartient à la classe des **nésosilicates** et cristallise dans le **système orthorhombique**. Son réseau de Bravais est Primitif. A l'aide du logiciel CaRIne, l'on peut représenter la **maille cristalline élémentaire idéale** de la grandidiérite (figure 10). Les données utilisées pour les paramètres de maille sont celles de la banque de données mindat :



On peut observer sur cette figure l'agencement atomique « théorique » au sein d'une grandidiérite. En effet, en l'absence de tensions internes, d'impuretés quelles qu'elles soient ou de substitution, la structure interne suit le système orthorhombique et le groupe d'espace pbnm de la figure 3. Les siliciums observables en bleu foncé sont entourés de quatre atomes d'oxygène (coordinance CN=4) pour former des tétraèdres SiO<sub>4</sub>, alors que les aluminiums ont une CN=6 et forment des octaèdres (représentés en bleu clair) également avec les oxygènes. On peut noter qu'il y a trois types d'octaèdres AlO<sub>6</sub> car il y a trois types d'environnements différents pour l'aluminium, comme le montre la figure ci-dessous provenant de [TASHIA J. DZIKOWSKI ET AL.]. On remarque que les tétraèdres SiO<sub>4</sub> sont bien isolés et reliés entre eux par des cations autres que le silicium ; on se situe bien dans un édifice à géométrie de nésosilicate.



Figure 11 : Coordination polyhedra for the cations in the grandidierite-ominelite structure

Le bore s'intercale dans cette structure et forme des groupements borates BO<sub>3</sub>trigonaux et plans, visibles en gris. On voit également les Mg<sup>2+</sup> (jaune) imbriqués dans la structure. Ils sont maintenus dans l'ensemble par interactions électrostatiques, le tout formant une structure solide cohérente.

Voilà pour ce qui est de l'analyse théorique, mais qu'en est-il de la caractérisation réelle ?

La première chose que l'on peut faire pour essayer de déterminer l'organisation structurale de la grandidiérite est d'utiliser un polariscope (cf II.1.a pour l'explication du fonctionnement de l'appareil). Les illustrations suivantes montrent les résultats :



Figure 12 : tests au polariscope



On peut voir qu'il y a progressivement plusieurs extinctions lorsqu'on tourne les échantillons ; la grandidiérite est donc un minéral anisotrope. Cela est logique car la théorie nous dit qu'elle appartient au système orthorhombique.

Afin d'avoir une meilleure idée du système optique au sein de la grandidiérite, nous utilisons désormais le réfractomètre et déterminons l'IR. Les résultats sont exposés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 : 🕻

n° échantillon	1ère valeur	2ème	3ème	4ème
1	1,583-1,620	1,593-1,622	1,588-1,618	1,581-1,620
2	1,612-1,620	1,590-1,617	1,577-1,620	1,590-1,619
3	1,586-1,624	1,575-1,610	1,613-1,617	1,605-1,620
4 (brut prof)	NM	NM	NM	NM
5	1,562-1,600	1,557-1,595	1,612-1,626	1,592-1,607
6	NM	NM	NM	NM
7	NM	NM	NM	NM
8 (verte émeraude)	1,579-1,613	1,584-1,623	1,601-1,629	1,607-1,630
9	1,582-1,624	1,603-1,619	1,62	1,602-1,619
10	1,579-1,62	1,598-1,623	1,605-1,622	1,590-1,622
11	1,62	1,591-1,619	1,575-1,616	1,592-1,612
12	1,579-1,626	1,555-1,576	1,572-1,579	1,578-1,595
13	1,606-1,619	1,6	1,555-1,575	1,544-1,589
14	1,568-1,61	1,584-1,614	1,588-1,612	1,580-1,613
15	1,597-1,620	1,585-1,617	1,581-1,619	/
16	NM	NM	NM	NM
17	NM	NM	NM	NM
18	NM	NM	NM	NM

La moyenne de toute ces données est ;  $IR_{moy} = 1,586-1,614 = -0,028$ 

Ces valeurs sont complètement compatibles avec les données trouvées dans la littérature<sup>[2]</sup>.

Ce sera tout d'un point de vue interne pour le moment, mais penchons-nous plus particulièrement sur l'échantillon 19, qui est un cas très particulier.

#### B) Echantillons bruts – Cristallographie d'une tête de prisme

Nous voudrions réaliser ici une analyse géométrique et cristallographique poussée de la tête de prisme, un échantillon exceptionnel car automorphe alors que la plupart des échantillons bruts de grandidiérites (comme les échantillons de 20 à 24 par exemple) sont trouvés xénomorphes<sup>[4]</sup>. Ce prisme a dû se former dans des conditions vraiment exceptionnelles. Les photographies prises selon de nombreux angles (photos numérotées en jaune allant de 1 à 12) servent de support à l'analyse qui va suivre.

Nous partons de l'hypothèse qu'il s'agit d'une tête de prisme automorphe, ce qui implique que les faces représentées ont terminé leur croissance dans toutes les directions et l'agencement cristallin global est complet. Cette hypothèse résulte d'observations poussées ; en effet, les faces sont parfaitement planes et dessinées d'une façon qui laisse penser que le cristal n'a pas subi de contrainte spatiale lors de sa nucléation. Néanmoins, cela n'est pas vrai pour une face que l'on situera « à l'arrière » et qui semble coupée transversalement.

Maintenant que les bases sont posées, une façon de procéder est de comparer notre cristal au modèle cristallographique donné par la figure 13 de l'étude de Oleg et al.<sup>[4]</sup>.Il serait intéressant de trouver des relations similaires entre des faces adjacentes ayant la même morphologie.

Malheureusement, on s'aperçoit très vite que l'analogie est difficile à faire. En effet, les faces cristallines orthogonales {100} et {010} de notre modèle apparaissent comme les plus développées d'entre toutes mais ne sont pas visibles sur notre cristal (les deux seules faces perpendiculaires que l'on observe sont les faces que l'on a nommées 1 et 2 sur nos photos et elles n'ont pas du tout ni la forme, ni le sens de croissance des faces {100} et {010} du modèle). De même, le quatuor formé par les faces {011} et les faces {111} n'est pas repérable. La structure n'est donc à priori pas la même que celle représentée sur la figure 13.

Mais des éléments nous permettent néanmoins d'expliquer la raison pour laquelle nous n'avons pas la même chose ; on peut observer sur notre cristal un point singulier (point rouge) où pas moins de 6 « faces » se rejoignent. Cela est dû au fait que des faces sont comme « divisées » en deux parties autour d'une dépression centrale. Cette dépression centrale forme (représentée par une ligne bleue) une ligne parallèle à d'autres lignes de part et d'autre ; il s'agit sans doute de stries de croissance. Comme ces stries ne sont pas tout à fait orientées dans le même plan du fait de la dépression centrale, la nucléation semble avoir « tourné ». Il n'y aurait par conséquent pas une mais deux croissances cristallines en parallèle et qui seraient jointes par cette dépression centrale ; c'est une macle cristalline.



Figure 13 : Crystal habit of grandidierite



Figure 14 : Condensé des photos d'analyse du prisme n°19

Tout cela ne demeure que de l'ordre d'hypothèses mais il pourrait s'agir d'une explication au fait que l'on ne retrouve pas le modèle cristallin macroscopique attendu pour la grandidiérite.

Cette analyse purement observationnelle ne nous permet en revanche toujours pas de dire quoi que ce soit sur la cristallochimie du minéral. Aussi, c'est l'objet de notre prochaine partie que d'étudier cela.

#### IV/ Résultats et interprétations des données spectrales

L'analyse chimique fine permet de visualiser l'organisation structurale réelle et les contraintes mécaniques au sein des échantillons (d'où quelques distorsions dans les indices de réfraction et au polariscope...), ainsi que la caractérisation gîtologique grâce aux ratios de certains éléments traces.

La méthode utilisée sera toujours la même; nous mettrons d'abord les spectres généraux rassemblés afin de remarquer les ressemblances et l'organisation générale, puis nous nous attarderons sur les spécificités de certains spectres lorsque cela sera nécessaire et/ou possible. N'ayant pas trouvé d'intérêt particulier à cette étude, les données de l'analyse IR ont finalement été mises en annexe.

#### A) L'analyse spectroscopique

#### 1) Raman

Nous allons commencer par caractériser nos échantillons au Raman car il s'agit tout simplement de la spectroscopie la plus simple et la plus utilisée pour étudier un minéral à l'échelle atomique.

Le 1<sup>er</sup> graphe que nous pouvons observer montre que les spectres sont globalement identiques entre les différents échantillons. Nos pics sont corrélables avec ceux de la littérature (voir I) et sont plus ou moins intenses selon l'échantillon étudié. Cela confirme si l'on en avait le besoin, que nos échantillons sont bien des grandidiérites.





Dans la seconde figure, nous cherchons à visualiser l'influence de l'orientation du cristal. On a en effet la possibilité d'envoyer sur l'échantillon une lumière polarisée soit verticalement (mode V). soit horizontalement (mode H), soit mixe  $\frac{2}{3}$  3000 (mode normal). Cela peut permettre de  $\Im$ détecter si le cristal est un « monocristal » ou un édifice polycristallin, auquel cas l'orientation n'aurait aucune influence sur l'intensité du signal car la résultante serait movennée par le grand nombre de mailles cristallines traversées. Ici on observe une différence assez marquée entre le mode V et le mode H, donc notre gemme n°7 a été taillée dans un monocristal.

Les deux figures qui suivent montrent deux éléments importants. Le premier est l'expérience de l'influence de la couleur au Raman. En effet on a utilisé ici des pierres vertes ( $n^{\circ}8$  et 2) et une bleue clair ( $n^{\circ}7$ ). On constate alors qu'il n'y a aucune différence entre les spectres majeure hormis l'intensité. La différence de couleur n'est donc pas due à un changement de minéralogie majeur qui aurait engendré des vibrations atomiques différentes.



Dans un second temps, le Raman peut nous apporter des informations sur la matrice du minéral ainsi que ses différentes inclusions. Comme les inclusions sont toutes semblables pour les pierres provenant du même site, nous avons choisi de n'étudier que les inclusions de l'échantillon brut n°4 et du prisme.

Comme on peut le voir sur le spectre 4, l'on éprouve des difficultés à obtenir des spectres bien lisses et avec les pics caractéristiques. La raison est que la matrice ou la matière noire (dont les inclusions sont faites) comportent des éléments qui fluorescent. Ce phénomène physique est l'une des conséquences néfastes à l'analyse de l'apport énergétique de la lumière incidente lors de l'expérience ; certains éléments captent cette énergie et la restituent sous la forme d'un rayonnement puissant qui cache le signal Raman ! Un petit avantage est que l'absorption d'énergie dépend justement de l'élément et que celui-ci n'absorbe pas toute l'énergie du visible. La fluorescence va donc dépendre de la longueur d'onde  $\lambda$  et selon le laser employé, on pourra quand même observer des choses. Sur le spectre 4, on peut voir que la fluorescence est trop forte lorsqu'on utilise le laser de 473nm, mais qu'on peut distinguer quelques pics pour celui de 633nm.



De même, pour le prisme, on observe uniquement les pics principaux (et ce quelle que soit la face analysée), ou une fluorescence due à la présence de certains éléments dans la matrice...



Analysons désormais cette luminescence qui masque nos spectres Raman.

2) La luminescence des grandidiérites au Raman

Comme évoqué auparavant, le phénomène de luminescence ou fluorescence résulte de la capture d'énergie, par certains éléments, du rayon incident émis et sa retransmission sous forme de rayonnement électromagnétique.

Il est caractéristique de chaque atome et l'on peut remonter à certains éléments en analysant le type de fluorescence.

En ce qui concerne la grandidiérite nous pouvons voir plusieurs types de luminescence. On constate avec le spectre 6 que toutes les pierres fluorescent entre 650 et 800cm<sup>-1</sup>, certaines plus que d'autres, mais aussi qu'il ne s'agit pas du seul type de luminescence. En effet on observe une saturation entre 500 et 550cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon n°16, qui apparaît très différent ici. Il est clair qu'on trouve dans l'échantillon 16 des éléments qui ne sont pas (autant) présents dans les autres pierres, en plus d'y avoir les mêmes éléments qui causent la luminescence principale. Les deux pics principaux sont situés à 697 et 710cm<sup>-1</sup> et correspondent très probablement à la présence de chrome au sein de la structure.



En analysant d'autres spectres on peut distinguer en tout trois types de fluorescence (spectre 7). La principale a été décrite; il s'agit d'un dôme autour de 700cm<sup>-1</sup>. La seconde est au tout début de l'intervalle et se caractérise par une montée très rapide et une descente tout aussi abrupte. Elle n'est observée que pour l'échantillon 16 donc on en conclut que seules les impuretés (inclusions jaunes) de cette pierre possèdent les éléments chimiques responsables de cette fluorescence. Mais de quels éléments s'agitil ? V, Al, Ti ?? Il conviendra de compléter et corréler cette analyse avec celle de fluorescence X.

Enfin, un 3<sup>ème</sup> type de fluorescence est observable ; il s'agit d'un autre dôme sans « gros » pic qui dépasse entre 500 et 600cm<sup>-1</sup>.





Spectre 9 : Luminescence de l'échantillon 16

En ce qui concerne le fameux échantillon 16, il est également intéressant de voir que la fluorescence dépend complètement de l'excitation initiale. L'élément qui la provoque est donc réceptif à une certaine longueur d'onde donnée et qui est très caractéristique.

#### B) Analyse chimique et colorimétrique



Maintenant que l'on a pu mettre en évidence la présence de certaines « impuretés » chimiques, il serait intéressant d'arriver à les caractériser exactement. C'est l'objectif de l'étude par fluorescence X. Par souci de simplicité, nous allons nous concentrer exclusivement sur quelques échantillons afin de ne pas surcharger de spectres cette partie. Aussi nous comparerons les grandidiérites 1 (origine différente), 6 (bleue, « normale » et représentant la majorité des échantillons), 4 (brut d'origine différente), 8 (verte) et 16 (inclusions jaunes intéressantes). L'analyse se voudra surtout semi-quantitative car nous comparerons la proportion d'éléments entre eux mais nous n'utiliserons pas les valeurs elles-mêmes.

La première figure est celle de la n°6. Il s'agit d'un exemple de ce que l'on retrouve dans la majorité des grandidiérites. On visualise la présence de silicium, de chlore en quantité étonnamment élevée (on suppose ici une contamination car le fait qu'il y ait plus de chlore que de silicium dans un silicate nous paraît impossible...), de potassium, puis pour les éléments plus lourds du fer et de nombreux autres éléments en proportions faibles parmi lesquels notamment du manganèse et du nickel.

On retrouve ces éléments dans les autres échantillons, mais les proportions ne sont pas toujours les mêmes et d'autres éléments qui étaient présents sous forme de traces dans la n°6 deviennent prépondérant. En effet, on trouve une quantité de fer encore plus importante proportionnellement aux autres éléments dans l'échantillon brut n°4 et les échantillons 1 et 8.

Ce qui est intéressant de noter est la présence très significative d'aluminium (quasiment autant que de silicium) dans la pierre n°8 ainsi que sa grande quantité de fer. Il se pourrait cependant que les données de l'aluminium, trop proches de la limite de l'appareil, ne soient pas bien mesurées et que les valeurs soient erronées. On peut tout de même se demander si la combinaison de ces éléments et leur proportion par rapport aux autres sont à l'origine de sa couleur particulière. Concernant l'échantillon n°16, ce qui serait intéressant de caractériser est, rappelons-le, l'inclusion jaunâtre. Ici, nous pouvons observer une quantité de fer proportionnellement réduite au contraire des deux échantillons précédents, et une quantité de cuivre et zinc plus élevée. On retrouve également une quantité de nickel conséquente.

Pour l'échantillon 1, il convient de noter la présence légèrement plus importante de vanadium et de titane, deux éléments traces que l'on pouvait déjà observer dans les autres échantillons (notamment le 4) mais en traces seulement.



Spectre 12 : Fluorescence X de l'échantillon n°8 pour les éléments Na → S



Spectre 14 : Fluorescence X de l'échantillon n°1 pour les éléments Cl → V



Pour conclure sur cette analyse, nous pouvons dire que la fluorescence X nous a permis d'analyser un peu chimiquement les échantillons, ce qui était très intéressant et important pour notre étude. Néanmoins, malgré des résultats que l'on s'est évertué d'interpréter, il apparaît peu souhaitable d'en tirer de grands enseignements pour deux raisons principales, la première impliquant la seconde :

- la quantité relative en éléments traces n'est pas suffisamment discernable du bruit de fond, donc nous ne pouvons être sûr de la quantifiabilité des analyses
- les différences de concentration élémentaire ne sont pas assez différentes entre elles pour que l'on puisse les comparer rigoureusement

L'impression générale qui en ressort est que les échantillons sont bien issus du même gîte, et que les différences observées dans les éléments traces (concernant le cobalt, nickel, titane, vanadium, cuivre et zinc) seraient plutôt dues à des effets de site. On retrouve les éléments généraux des analyses élémentaires des grandidiérites<sup>[]</sup> et l'on a en plus du cobalt, ce qui pourrait constituer une caractérisation gîtologique de ce site-là. Une poursuite des études serait nécessaire pour confirmer cela.

En ce qui concerne les différences colorimétriques, nous n'avons pas vu de grande différence entre les proportions d'éléments si ce n'est peut-être une présence accrue de fer pour l'échantillon n°8, comme on pouvait aussi le voir sur le brut n°4, par rapport aux échantillons plus clairs (n°7 et 16). Il serait inopportun de trancher sur la question mais la quantité relative de fer est sûrement la raison principale de la variation de couleur (plus il y a de fer, plus la couleur verte prend le dessus sur le bleu).

Enfin, l'inclusion jaune au sein de l'échantillon 16 est très difficilement interprétable avec ces analyses, mais étant donné la présence importante de zinc, nickel et cuivre dans cet échantillon, on peut penser qu'il s'agit d'une inclusion majoritairement constituée de ces éléments.

Passons maintenant à notre dernière partie sur la spectroscopie, l'analyse colorimétrique spectrale.

#### 2) L'absorption UV-visible

A l'aide de l'appareil d'absorption du visible, nous essayons de « mettre des chiffres sur des couleurs », ou autrement dit, d'analyser de manière quantitative et rigoureuse le phénomène d'absorption qui induit la couleur des gemmes. Nous ne nous attarderons que peu là-dessus, l'idée étant juste de voir où les gemmes absorbent le plus dans le spectre du visible.

Avec la figure 15, on a un aperçu global de toutes les analyses effectuées et l'on peut dire deux choses :

- toutes les gemmes absorbent globalement dans la même gamme de longueur d'onde, après 550nm environ (l'échelle colorimétrique sous-jacente correspond à la couleur résultante (=retransmise))
- plus les gemmes sont grosses (comprendre ici *épaisses*), plus l'absorbance est importante, ce qui est logique car l'absorbance dépend de la longueur du corps traversé



Un point important de l'analyse colorimétrique spectrale est de déterminer précisément les limites des zones d'absorption. C'est l'objectif du spectre 16 qui montre que pour la couleur verte (les échantillons 2, 3, 8 et le prisme sont de couleur vert foncé), la zone d'absorption minimale s'étend approximativement de 475 à 530 nm) avec une « réaugmentation » de l'absorbance lorsqu'on va vers les petites longueurs d'onde, alors que pour les autres grandidiérites (cf spectre 15), il n'y a pas d'augmentation de l'absorbance dans cette zone là. Cette « réaugmentation » est certes faible, mais constitue l'explication de la différence de couleur retransmise.

Un graphique illustrant la dérivée de l'absorbance aurait sûrement été plus significatif mais nous n'avons pas pu mettre cela en place.



Spectre 16 : limites de l'absorbance chez les grandidiérites vertes

Bilan de l'étude spectrométrique et discussion

Nous avons pu voir grâce aux analyses que nos données spectrales sont bien compatibles avec des grandidiérites et les données trouvées dans la littérature. Cela nous a permis de faire plusieurs choses :

- relier les modes vibrationnels atomiques et déterminer ainsi une structure globale (Raman)
- réaliser une analyse chimique plus fine à l'aide d'un raisonnement basé sur des éléments présents en petites quantités (éléments traces) qui ont des propriétés fluorescentes (analyse de luminescence), et sont détectables par fluorescence X
- quantifier rigoureusement l'aspect colorimétrique des gemmes

Nous n'avons que très peu pu mettre en avant la question des spécificités de nos grandidiérites. En effet, le matériel et le temps dont nous disposions ne nous permettaient pas de réaliser des mesures suffisamment précises pour caractériser cela mais des pistes sont à mener afin de caractériser un gîte particulier, notamment sur la présence de cobalt voire de cuivre et l'association avec d'autres éléments encore.

Il serait d'autant plus intéressant d'approfondir ces recherches sur ces éléments traces que l'on ne retrouve pas associés à la grandidiérite, que de nombreux spectres de luminescence pourraient être interprétés par cela. Nous avons effectivement mis en lumière trois type de fluorescence (contre un seul dans la littérature) mais nous ne pouvons pas l'expliquer complètement, notamment en raison d'une connaissance chimique de nos échantillons relativement peu précise (même le chrome qui, nous en sommes presque sûr, est responsable de la fluorescence entre 650 et 800 cm<sup>-1</sup>, n'est pas visible par fluorescence X).

### CONCLUSION GENERALE

L'étude de la grandidiérite de Madagascar et de la formation pour le diplôme de gemmologie en général fut l'occasion pour moi d'en apprendre beaucoup plus que je n'en savais sur le milieu de la gemmologie, mais aussi sur les aspects et démarches importantes que nécessite un travail de recherche de plus long terme qu'un simple stage. Outre ces aspects-là, nous avons pu aboutir grâce à nos recherches à une caractérisation poussée des grandidiérites de Madagascar d'origines diverses dont nous disposions. Grâce au matériel de gemmologie « classique » mais aussi le matériel de spectroscopie de l'Institut Lumière-Matière et de l'IUT chimie à Feyssine, nous avons pu mettre en évidence au sein de pierres provenant d'un nouveau gîte de Madagascar de nouveaux modes de luminescence et de potentiels nouveaux éléments traces. Il est certain que ces analyses nécessiteraient un approfondissement, mais ce travail peut servir de base pour de prochaines études.

Par ailleurs, l'analyse d'un échantillon brut prismatique tout à fait exceptionnel nous a rappelé la complexité de la nature et la difficulté de se référer à un modèle connu. Il apparaît comme primordial de continuer à l'étudier afin d'accroître nos connaissances et de préciser ou remettre en cause les modèles existants.

#### **Remerciements :**

Je remercie énormément Gérard Panczer, qui, outre la formation complète en gemmologie qu'il nous a dispensé a rendu possible la faisabilité de ce travail et grandement contribué à la préparation de ce mémoire en aiguillant mes choix et prêté un échantillon.

Je remercie également David pour ses réponses et sa patience lors des séances de Fluorescence à l'IUT ainsi qu'Emmanuel pour sa disponibilité et son aide précieuse dans les expériences relatives à la spectroscopie IR. Je remercie également mon père, Hervé Duchaufour, qui m'a prêté des échantillons et sans qui je n'aurai pas pu réaliser cela. De même, je remercie Julien Raoul pour sa grande bonté et son acceptation de m'avoir prêté de nombreux échantillons pendant un temps conséquent.

Enfin, je remercie Lauriane, Ando, Florian et Alejandro, camarades du DU et tous gemmologues, pour m'avoir appris tant de choses passionnantes dans le domaine de la gemmologie et ainsi largement contribué à ma volonté d'explorer ce milieu.

#### Sitographie :

http://www.ajsgem.com/articles/grandidierite-one-worlds-rarest-gemstones.html http://www.classicgems.net/gem\_grandidierite.htm http://www.gemstoneslist.com/grandidierite.html http://www.abijoux.com/top-10-gemmes-plus-rares-au-monde.htm?page=7 http://euromin.w3sites.net/mineraux/GRANDIDIERITE.html http://the-hope.fr/les-pierres-precieuses/les-pierres-les-plus-cheres/ http://www.mindat.org/min-1737.html



[1] : The geometric effects of VFe2+ for VMg substitution on the crystal structures of the grandidierite-ominelite series, TASHIA J. DZIKOWSKI

[2] : THE FIRST TRANSPARENT FACETED GRANDIDIERITE, FROM SRI LANKA By Karl Schmetzer, Murray Burford, Lore Kiefert, and Heinz-Jürgen Bernhardt

[3] : Gems, Sixth Edition, Michael O'Donoghue

[4] : A NOTE ON GRANDIDIERITE FROM FORT DAUPHIN, MADAGASCAR, OLEG V. KNORRING ET AL.

[5] : The crystal Structure of Grandidierite, (Mg,Fe)Al<sub>3</sub>SiBO<sub>9</sub> by Donald A.Stephenson and Paul B. Moore

[6] : Mile el Joan Ordenandialerte, (Mg, e) HSDBOY OF Donald HERDPhenson and Fault D. Moore
[6] : Ominelite, (Fe,Mg)Al3BSiO9 (Fe2+ analogue of grandidierite), a new mineral from porphyritic granite in Japan, YOSHIKUNI HIROI ET AL.

#### Annexes :



## Spectres microtransmission et ATR



## Spectres de fluorescence X















Grandi 15 : Cl à V

2,0

3,2

3,6

5,6

5,2

