



Université Claude Bernard



Lyon 1



RAPPORT DE FIN DE FORMATION

APPORT DE LA SPECTROSCOPIE OPTIQUE A LA CARACTERISATION DES PREHNITES DU MALI ET D'AUSTRALIE



Rapport présenté pour l'obtention du Diplôme Universitaire de Gemmologie de l'Université Claude Bernard, Lyon 1

Présenté et soutenu par :

GUETCHAMEGNI Elvis Le Doux

Sous la supervision du :

Pr Gérard PANCZER

Novembre 2019

DEDICACE ET REMERCIEMENT

DEDICACE

Je dédie ce document à ma petite famille pour qui je trouve toujours la force pour avancer, Je pense à :

Ma chère femme, Mme GUETCHAMEGNI FOUODJI THIO Vanessa et surtout à ma Petite Fille Chérie NYA GUETCHAMEGNI Anaëlle.

Mes sœurs chéries :

- NSIMEN Françoise
- KEUTCHAZI Louise
- YIMEGNI Sidonie La Douce

REMERCIEMENT

Nombreux sont ceux qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce document : **merci à tous**. J'adresse mes remerciements particulièrement :

Au Pr Gérard PANCZA pour son accueil, sa prestation de cours, ces conseils et son encadrement tout au long de cette formation.

Au Pr Jean-Emmanuel MARTELAT pour ses cours et multiples conseils.

A M. Thierry PRADAT de la société Gems-plus.com pour m'avoir prêté l'échantillon de la prehnite d'Australie sans lequel ce travail n'aurait pas la même ampleur.

A mes collègues de formation Loïc LESCUYER et Amaury CALES pour l'ambiance et l'entraide qui nous animaient.

A M. Narcisse Duval BOOHMBHI DJIELE : mon frère, merci pour tout.

RESUME

Les techniques de spectroscopie optique Raman, FTIR, de photoluminescence, d'absorption et de fluorescence X ont été utilisées en condition ambiante pour l'analyse de cinq échantillons de prehnite ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) provenant du Mali et d'Australie.

Les spectres Raman et FTIR de ces échantillons montrent qu'il n'y a pas de véritable différence entre les structures cristallines de ces prehnites malgré le gap important des bandes spectrales avant le pic 163 cm^{-1} et les bandes $409, 432, 473, 674$ et 772 cm^{-1} observées sur le spectre de la prehnite d'Australie.

Les deux bandes de photoluminescence et les trois bandes d'absorption enregistrées sont essentiellement liées aux activations, transitions et transferts de charges entre les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} , responsables de la coloration des prehnites étudiées.

La composition chimique de ces prehnites est sensiblement la même avec une pauvreté de la prehnite d'Australie en fer et en éléments traces. Leurs formules structurales sont très proches de celle idéale avec une tendance alumino-carbonatée de la prehnite d'Australie, alumino-ferrique des prehnites du Mali et une nature épidotique des inclusions de la prehnite du Mali.

Malgré le bon perfectionnement de la structure cristalline de la prehnite d'Australie, c'est plutôt la mauvaise organisation du marché local qui explique la forte dévaluation de la prehnite du Mali, et en ce sens quelques propositions ont été faites.

Mots clés : Prehnite, Gemmologie, Raman, FTIR, Photoluminescence, Absorption, Fluorescence X,

ABSTRACT

The optical spectroscopy of Raman, FTIR, photoluminescence, absorption and fluorescence X was used in ambient condition to analyse five prehnites ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) samples coming from Mali and Australia.

The Raman and FTIR spectra of these samples show no real differences between the structures of these prehnites despite the large gap of the spectral bands before the peak at 163 cm^{-1} and bands at 409 , 432 , 473 , 674 and 772 cm^{-1} observed on the Australian prehnite spectrum.

The two and three recorded bands of photoluminescence and absorption respectively are essentially related to the activations of Fe^{3+} ion, transitions and charge transfers between Fe^{3+} and Fe^{2+} ions with are responsible for the coloration of the studied prehnites.

The chemical composition of these prehnites is nearly the same, with a poor concentration of iron and trace elements in Australian prehnite. Their structural formulas are very close to the one of ideal prehnite, with an alumino-carbonated tendency of the Australian prehnite, alumino-ferric tendency of the Mali prehnites and an epidotic nature of the inclusions of Mali prehnites.

Despite the good improvement of the crystalline structure of the Australian prehnite, it is rather the bad organization of the local market which strongly contributes to the devaluation of the prehnite of Mali, and in this sense some proposals have been made.

Key words: Prehnite, Gemology, Raman, FTIR, Photoluminescence, Absorption, Fluorescence X,

LISTE DES ABBREVIATIONS

FGA: Fellow of the Gemmological Association
LREE: Light Rare Earth Element
HREE Heavy Rare Earth Element
REE Rare Earth Element
X : Armstrong
 cm^{-1} : centimètre moins-un
 λ : longueur d'onde
IR : InfraRouge
FTIR : Fourier Transform InfraRed (infrarouge à transformée de Fourier)
 σ : Erreur
UV : Ultraviolet
Xg : grand axe
Xp : petit axe
 N_p : Non Pontale
P : pontale
 Σ : somme
T : Tétraèdre
Si : silicium
 SiO_2 : silice (dioxyde de silicium)
O : oxygène
Al : aluminium
 Al_2O_3 : oxyde d'aluminium
Fe : fer
 Fe^{2+} : ion fer ferreux
 Fe^{3+} : ion fer ferrique
 Fe_2O_3 : oxyde de fer
Cr : chrome
 Cr_2O_3 : oxyde de chrome
V : vanadium
Ti: titane ; TiO_2 : dioxyde de titane
Mn: manganèse
 MnO : oxyde de Manganèse
Mg: magnésium
 MgO : oxyde de magnésium
K: potassium
 K_2O : oxyde de potassium
P : Phosphore
S : soufre
Cl : chlorure
Ba : barium
Sm : samarium
Ce : cérium
Nd : néodyme
La : lanthane
Pr : praséodyme
Ga : galium
Y : ytterbium
Sr : strontium
W : tungsten
As : arsénique
Ni : nickel

SOMMAIRE

DEDICACE ET REMERCIEMENT	i
RESUME.....	ii
ABSTRACT	iii
LISTE DES ABBREVIATIONS	iv
SOMMAIRE	v
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	vii
INTRODUCTION.....	1
1 GENERALITE SUR LES PREHNITES	2
1.1 GITOLOGIE	2
1.2 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE.....	3
1.3 PROPRIETES PHYSIQUES ET OPTIQUES.....	4
1.4 GISEMENTS MONDIAUX	5
1.5 ECONOMIE DES PREHNITES.....	5
1.6 PREHINTE DU MALI ET D'AUTRALIE.....	7
2 MATERIELS ET METHODES	10
2.1 DESCRIPTION DES ECHANTILLONS	10
2.2 GEMMOLOGIE CONVENTIONNELLE	11
2.3 GEMMOLOGIE SCIENTIFIQUE.....	13
2.4 TRAITEMENT DE DONNÉES.....	18
3 RESULTATS.....	19
3.1 GEMMOLOGIE CONVENTIONNELLE	19
3.2 GEMMOLOGIE SCIENTIFIQUE	21
4 DISCUSSION ET INTERPRETATION	34
4.1 STRUCTURE CRISTALLINE DES PREHNITES ETUDIEES	34
4.2 ELEMENTS CHIMIQUES ET IMPACT SUR LA PHOTOLUMINESCENCE ET L'ABSORPTION DES PREHNITES.....	35
4.3 IMPACTS DE LA DIFFERENCE ENTRE LES PREHNITES DU MALI ET D'AUSTRALIE SUR LEUR VALEUR ECONOMIQUE.....	38
CONCLUSION	40
BIBLIOGRAPHIE	41
ANNEXE	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Schéma des facies métamorphiques montrant les limites du facies basse pression, basse température prehnite-pumpellyite (prh-pmp), d'après Arndt, 2013	2
Figure 1-2 : Projection $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ de la composition chimique des minéraux du métamorphisme de faible degré (Thomson, 1971). Pr : prehnite.....	3
Figure 1-3 : Projection selon a : (001), b : (010) et c : (100) de la structure cristalline de la prehnite 5969 [4] de Mincrust (Akasaka et al., 2003).....	4
Figure 1-4 : Répartition mondiale des gisements de prehnite (https://www.mindat.org/min-3277.html)	5
Figure 1-5 : Prehnite en cabochon (a), cabochon facetté (e) et fantaisie (g, h) du Mali ; en poire facettée (c), baquette (d) et cabochon d'Australie et en cabochon des USA (b) (https://www.gemmo.eu/fr/prehnite.php).....	6
Figure 1-6 : photo des Prehnites objet de collection (h), montée en collier (a) ou en bracelet (b), sur bague (c), sur boucle d'oreilles (d) et sur pendentif (e) (https://www.juwelo.fr/bijoux-prehnite/)	6
Figure 1-7: Carte Géologique du Mali situant les formations de la région de Kayes, d'après Rasse (2010) modifié.	8
Figure 1-8 : Carte Géologique d'Australie présentant les formations des deux régions productrices de prehnite, d'après Addario et al. (1980) modifié.....	9
Figure 2-1 : Photos des échantillons de prehnite du Mali (a, b, c, d et e) et d'Australie (f) étudiés.....	10
Figure 2-2 : Gauge utilisée pour la mesure des dimensions des échantillons de prehnite	11
Figure 2-3 : Photo de la balance hydrostatique utilisée	12
Figure 2-4 : Photo de la lampe UV utilisée	13
Figure 2-5 : Différents processus entrant en jeu lorsque la lumière est envoyée sur un échantillon (Daher, 2012).....	13
Figure 2-6 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman (Daher, 2012)	14
Figure 2-7 : Schéma de principe d'après Daher (2012) modifié (a) et photo du microspectromètre (b) en cours de mesure (C)	15
Figure 2-8 : Schéma de principe d'après Daher (2012) (a) et photo du spectromètre Infrarouge Perkin Elmer FT-IR GX (b)	16
Figure 2-9 : Dispositif en cours de mesure de la fluorescence X des échantillons	17
Figure 3-1 : Photo des inclusions (a) et une plaquette d'inclusion grossie à 40X de MA-in... ..	19
Figure 3-2 : Observation des échantillons aux différents filtres du polariscope	20
Figure 3-3 : Spectres Raman de MA1 excité à 473 et 633 nm comparé à celui de MA RRUFF	21
Figure 3-4 : Spectres Raman entre $110 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ des échantillons de prehnite excité à 473 nm.....	22
Figure 3-5 : Spectres Raman entre $3425 - 3525 \text{ cm}^{-1}$ des échantillons de prehnite excité à 473 nm.....	22
Figure 3-6 : Spectre Raman entre $110 \text{ et } 4000 \text{ cm}^{-1}$ d'une inclusion de prehnite excitée à 473 et 633 nm.....	24

Figure 3-7 : Spectre infrarouge entre a : 400-1200 nm et b : 1200-4000 nm de MA4 comparé à celui du spectre de référence MA RRUFF	25
Figure 3-8 : Spectres de photoluminescence (Exc. 473 nm) des échantillons de prehnites comparés à celui du spectre de référence MA RRUFF	27
Figure 3-9 : Spectres d'absorption entre 400-950 nm des prehnites étudiées.....	29
Figure 3-10 : Diagramme de distribution (a) des terres rares (ppm) et (b) des terres rares normalisées aux chondrites (Hask, 1971 et Nakamoha, 1974) des prehnites étudiées.	31
Figure 3-11 : Projection $\text{CaO}-(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3^*)-\text{SiO}_2$ illustrant la position des prehnites étudiées sur le diagramme modifié de Thomson (1971).	33
Figure 4-1 : Projection des prehnites étudiées dans le diagramme $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3^*$	35

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Paramètres de mesure de l'indice de réfraction.....	12
Tableau 3.1 : Densité des différents échantillons de prehnite	19
Tableau 3.2 : Indices de réfraction de la prehnite MA1	20
Tableau 3.3 : Assignation des bandes spectrales des prehnite étudiées comparées à celles de la littérature	23
Tableau 3.4 : Assignation des bandes spectrales des prehnites étudiées comparées à celles de la littérature	26
Tableau 3.5 : Caractéristiques physiques des bandes spectrales de photoluminescence	28
Tableau 3.6 : Types de transition des bandes d'absorption du fer dans les prehnites.....	29
Tableau 3.7 : Composition géochimique des échantillons étudiés.....	30
Tableau 3.8 : Nombre des cations de la formule des prehnites sur la base de 11 atomes d'oxygène	32
Tableau 4.1 : Largeur et hauteur à mi-hauteur des bandes 163, 520 et 1077 cm^{-1} du spectre Raman des prehnites étudiées.....	35

INTRODUCTION

La prehnite, de formule chimique $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, est un silicate hydroxylé de calcium et d'aluminium. Son nom vient du minéralogiste allemand Wener (1750-1817) qui la dédia au colonel hollandais Hendrik von Prehn (1733-1785), qui la découvrit au Cap de Bonne Espérance en Afrique du Sud.

La prehnite est l'un des rares minéraux phyllosilicates de qualité gemme. Longtemps considéré comme minéral très rare, leur présence récurrente à la bourse des minéraux ces quinze dernières années est due à la découverte de nouveaux gisements. En effet, Les meilleurs spécimens de belle qualité gemme ou ornementale viennent d'une part de la **région de Kayes au Mali**, réputées pour leur cristallisation sphérique ou hémisphérique vert-jaune ou vert en association avec l'épidote (Currier et Pohl, 2006), et d'autre part de la **région de Nouvelle Galles et des Territoires du Nord d'Australie**, connues pour leur cristallisation fibroradiée jaune-verte ou jaune un peu "flashy" (Lauris, 2006). Certaines prehnites de Namibie, du Maroc, d'Allemagne, du Canada et des Etats-Unis valent parfois le détour mais elles ne sont pas autant disponibles que celles du Mali et d'Australie.

Bien que disponible sur le marché, la prehnite est encore bien méconnue par le grand public. Toutefois, plusieurs études ont dévoilé les caractéristiques pétrographiques, géochimiques et même spectroscopiques des prehnites en général. Les études gemmologiques sur les caractéristiques géochimiques, spectroscopiques et thermodynamiques sont limitées et celles étudiant à la fois les deux types de prehnite les plus répandus sur le marché sont presque inexistantes.

La présente étude se propose de partir des techniques d'analyse non destructives de laboratoire afin de caractériser les pierres gemmes de prehnite provenant du Mali et d'Australie.

Ce rapport est organisé en 4 chapitres compris entre une introduction et une conclusion :

- le premier est une présentation générale des prehnites avec un accent sur la particularité des prehnites du Mali et d'Australie ;
- le second décrit les échantillons tout en présentant les techniques et méthodes d'analyse utilisées ;
- le troisième présente les résultats de ces analyses ; et
- le quatrième est consacré à l'interprétation des résultats obtenus.

1 GENERALITE SUR LES PREHNITES

1.1 GITOLOGIE

La prehnite est un minéral de roche métamorphique généralement présent dans les zones hydrothermales. Elle se forme dans les veines et les cavités des roches à un intervalle de température étroit (Figure 1-1) pour en faire un géothermomètre remarquable (Muñoz et al., 2010). Sa formation serait liée à une circulation de fluide associée à un transfert de matière suivant les pôles pures Corindon-Calcite-quartz telle que projetée à la Figure 1-2 (Thomson, 1971).

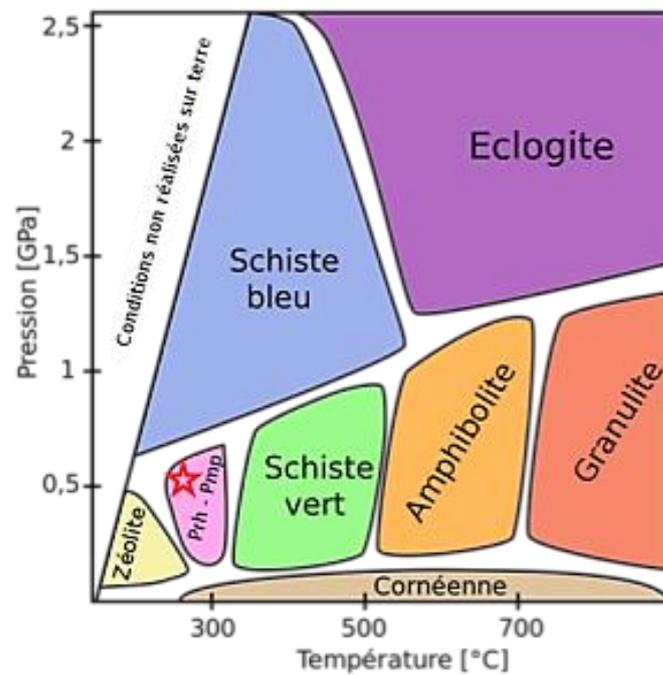


Figure 1-1 : Schéma des facies métamorphiques montrant les limites du facies basse pression, basse température prehnite-pumpellyite (prh-pmp), d'après Arndt, 2013

Elle est le plus souvent en association avec la zéolite pour des températures variant entre 210 à 250°C. Son association caractéristique avec la pumpellyite dans certaines zones volcaniques constitue un véritable faciès métamorphique basse-haute pression et basse température (Muñoz et al., 2010). La prehnite peut se substituer à d'autres espèces de haute température (épidote, la biotite, actinote, etc.) ou apparaître en pseudomorphose en association avec des minéraux comme la laumonite, clinzoïsite, la glaubérite ou l'anhydrite dans les veines de certaines roches plutoniques (Muñoz et al., 2010).

Les cristaux distincts de prehnite sont rares. Ils apparaissent en groupes tabulaires ou prismatiques, en formes de barriques, en agrégats globulaires ou mamelonés, en structure fibroradiée, réniformes, stalactiques ou colonnaires, voire en macles lamellaires (Singbamroong et Ahmed, 2007). Ces cristaux présentent généralement des inclusions de

minéraux (actinolite, asbeste, chlorite, épidote, hydroxyde de fer), de fluides orientés et de structures fibreuses ou en fissures (Singbamroong et Ahmed, 2007).

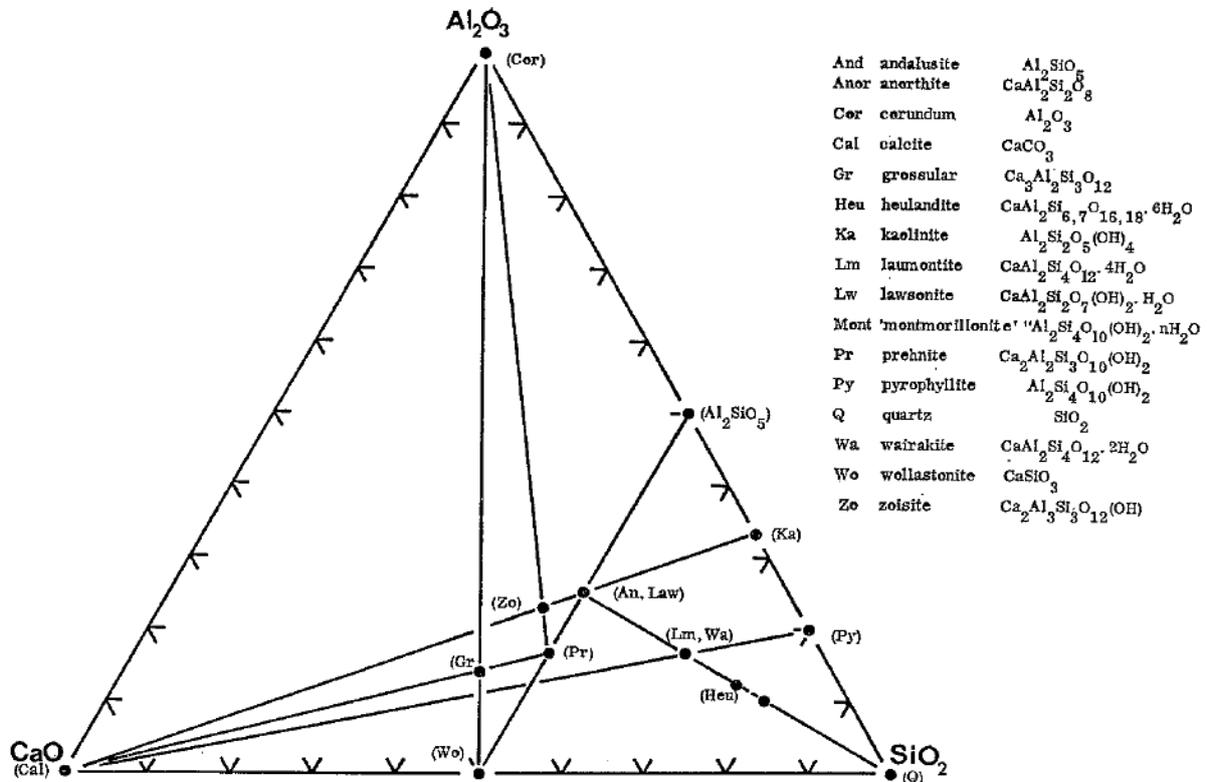


Figure 1-2 : Projection CaO-Al₂O₃-SiO₂ de la composition chimique des minéraux du métamorphisme de faible degré (Thomson, 1971). Pr : prehnite.

1.2 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La prehnite est un cristal pyramidal du système orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire du cristal (Figure 1-3) sont : $a=18,487 \text{ \AA}$; $b=4,6302 \text{ \AA}$; $c=5,4802 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ et volume élémentaire= $469,1 \text{ \AA}^3$ (Akasaka et al., 2003).

La formule chimique de ce phyllosilicate peut également s'écrire sous la forme $Ca_2(Al,Fe)Si_3AlO_{10}(OH)_2$, illustrant les doubles feuillets des tétraèdres (Al,Si)O₄ et SiO₄ qui forment les feuillets de type SiAlO₁₀, parallèles à la face (001) (Detrie et al., 2008). Ces feuillets alternent et partagent les oxygènes avec des feuillets des octaèdres (Al, Fe³⁺). Ces alternances créent des cavités dans des structures parallèles à la face (001) où Ca²⁺ est logé en coordinance 7. Le groupe hydroxyle (OH⁻), situé dans les sites octaédriques, possède une liaison hydrogène bifurquée avec deux oxygènes partagés entre les octaèdres et les tétraèdres voisins (Detrie et al., 2008). La symétrie la plus commune de la prehnite est Pncm, bien que des variations dans l'ordre de Al et Si sur les sites tétraédriques puissent produire des symétries P2cm, P2 / n et Pcma (Detrie et al., 2008).

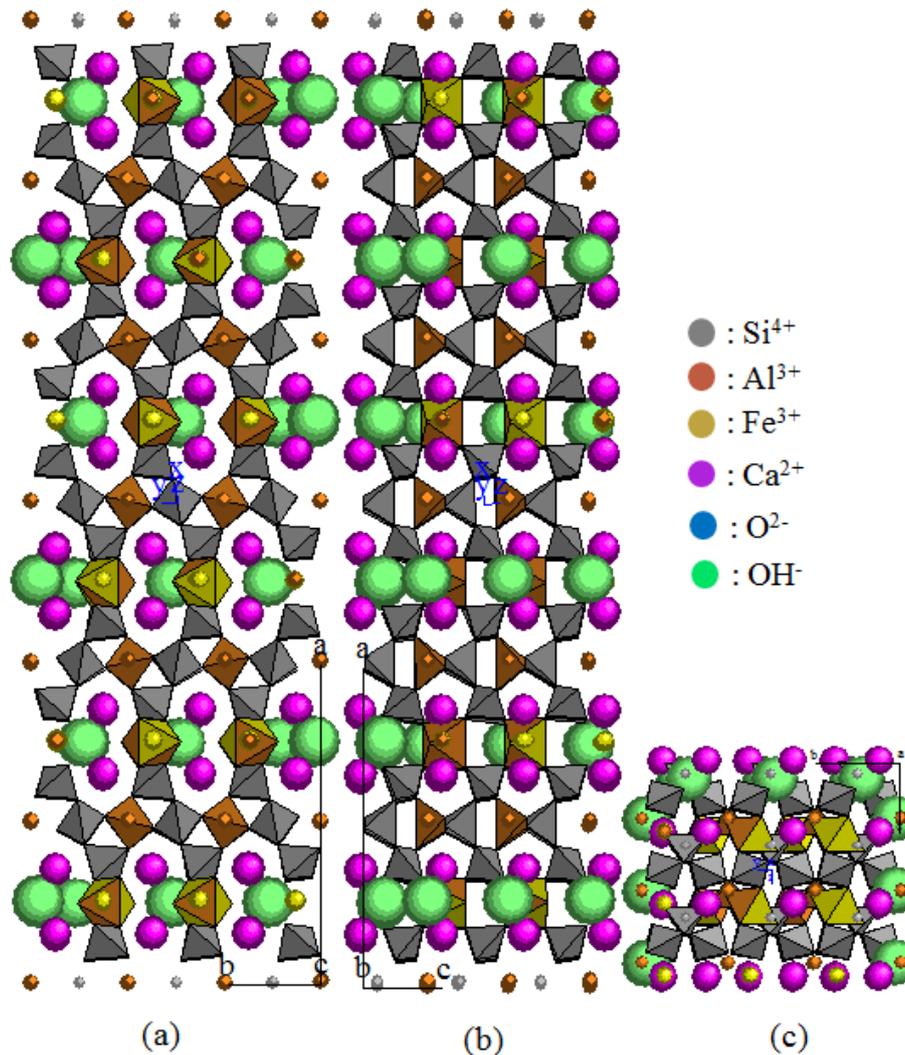


Figure 1-3 : Projection selon a : (001), b : (010) et c : (100) de la structure cristalline de la prehnite 5969 [4] de Mincrust (Akasaka et al., 2003).

1.3 PROPRIETES PHYSIQUES ET OPTIQUES

La prehnite présente un clivage distinct selon la face (001) et flou selon (110). Elle a une cassure irrégulière, une dureté variant de 6 à 6,5 et une densité comprise entre 2,8 et 2,92 (Laurs, 2006). C'est un minéral moyennement fragile aux chocs et à la chaleur, et partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique.

La couleur de la prehnite varie généralement entre le vert, le vert-jaune, le jaune, le jaune-vert et le gris. Les couleurs incolore à blanche, rose, beige à brune-orangée, bleue claire à bleu-grise sont rares (Laurs, 2006). La prehnite est un minéral anisotrope biaxe (paraissant uniaxial) positif ayant un indice de réfraction variant de 1.610 à 1,666 et une biréfringence comprise entre 0,020 et 0,035 (Laurs, 2006). C'est un minéral semi-transparent à translucide ayant un éclat vitreux et nacré sur les plans de clivage et un effet optique chatoyant et/ou andalarescente. Au polariscope, les monocristaux rétablissent tous les $\frac{1}{4}$ de tour et la matière

polycristalline montrent généralement des défauts d'extinction (Lauris, 2006). Le pléochroïsme, l'effet du filtre chelsea et la fluorescence UV sont faibles à nuls (Lauris, 2006).

1.4 GISEMENTS MONDIAUX

La Figure 1-4 présente la distribution spatiale des sites d'exploitation des prehnites dans le monde. La liste et les détails de ces différents gisements sont consultables sur le site du Mindat (<https://www.mindat.org/min-3277.html>). Les principaux gisements mondiaux associés aux meilleurs spécimens sont localisés au Mali, Afrique du Sud, Maroc, Allemagne, Grande Bretagne, Italie, Australie, Inde, Pakistan, USA et au Canada. En France, les gisements de Rhône-Alpes, Isère, Bourg d'Oisans, St Christophe en Oisans et donc la Combe de la Selle constituent l'un des meilleurs spécimens les plus recherchés sur le marché.



Figure 1-4 : Répartition mondiale des gisements de prehnite (<https://www.mindat.org/min-3277.html>)

1.5 ECONOMIE DES PREHNITES

La prehnite est généralement utilisée comme objet de collection ou ornemental, en bijouterie, et en recherche scientifique.

C'est une pierre fine prisée par les bijoutiers créateurs et les collectionneurs. Pouvant être taillée sous plusieurs formes, elle est généralement façonnée en cabochon, en bille perlée et parfois en facette pour les plus belles pièces (Figure 1-5). Elle peut être montée en bracelet ou collier de perles, sur des boucles, des bagues ou comme pendentif (Figure 1-6).

La prehnite est souvent traitée à l'huile incolore afin de renforcer l'intensité de sa couleur et obtenir une meilleure transparence. Les traitements thermodynamiques ainsi que les

imitations synthétiques restent du domaine de la recherche (Mironova-Ulmane et al., 2016 ; Gavin et al., 2012). La prehnite peut se confondre avec le jade ou à la zéolite.

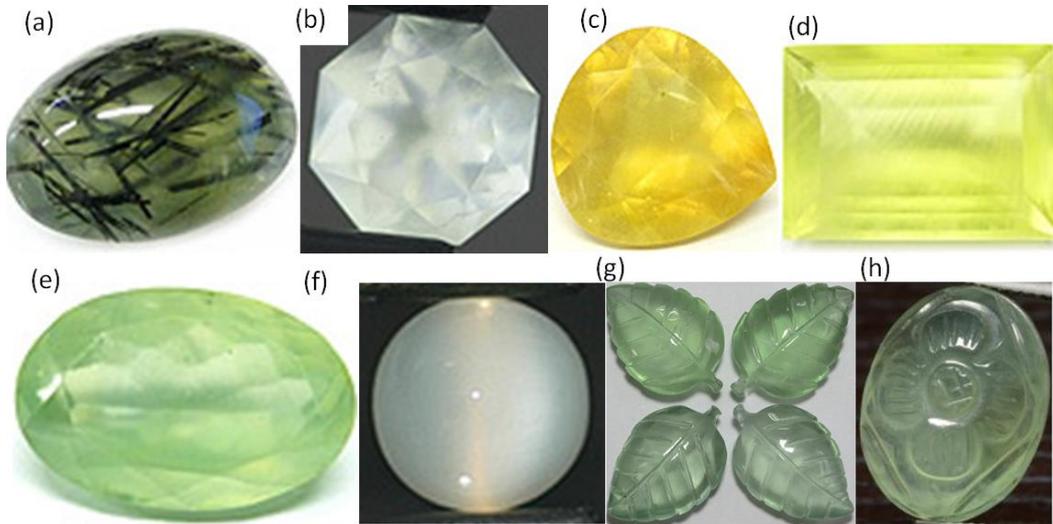


Figure 1-5 : Prehnite en cabochon (a), cabochon facetté (e) et fantaisie (g, h) du Mali ; en poire facettée (c), baquette (d) et cabochon d'Australie et en cabochon des USA (b) (<https://www.gemmo.eu/fr/prehnite.php>)



Figure 1-6 : photo des Prehnites objet de collection (h), montée en collier (a) ou en bracelet (b), sur bague (c), sur boucle d'oreilles (d) et sur pendentif (e) (<https://www.juwelo.fr/bijoux-prehnite/>)

Le marché des prehnites est encore mal connu. Le commerce des minéraux bruts est circonscrit entre les producteurs, les négociateurs et les bijoutiers ou les collectionneurs. La valeur des pierres taillées de haute gamme (belle couleur translucidité > 5 ct/pce) a augmenté de 100 à 150% ces dix dernières années (<https://www.gems-plus.com/voyage-inde-avril-2013.php>). Une analyse de quatre sites de vente en ligne (gems-plus.com, Gemmo.eu, Gemselect.com et freediani.fr) montre une variation des prix des pierres taillées allant de 0,13 à 35,52 €/ct.

1.6 PREHINTE DU MALI ET D'AUTRALIE

1.6.1 *Prehnite du Mali*

L'histoire de la genèse des prehnites du Mali est datée d'il y a 250 MA, lors de la collision entre les plaques Sud-Américaine et Africaine, et dont les conséquences furent une déformation plus ou moins importante de la région de Kayes (Abreal, 2008). Le faciès prehnite-pumpellyite atteste d'un métamorphisme de faible à moyenne pression et de faible température. La présence simultanée de prehnite et d'épidote illustre une nature mafique de la roche mère : roche basaltique constitué de dolérite et/ou de péridotite (Abreal, 2008). En effet, les eaux marines ont été piégées au sein des roches avant et au début du métamorphisme régional, puis elles ont formées des filons hydrothermaux dont sont fréquemment issus les épidotes et les prehnites (Abreal, 2008).

Bien que l'Afrique du Sud soit le premier producteur mondial de prehnite, le Mali détient le record de production des prehnites de meilleur qualité gemme et de plus gros spécimen (Boulliard, 2006). Ces minéraux sont de moyenne gamme, ayant une couleur majeure dans du vert, vert-jaune et jaune pâle parfois bleuté. Ils sont réputés pour leur cristallisation sphérique ou hémisphérique associé aux inclusions d'épidote ou d'actinote.

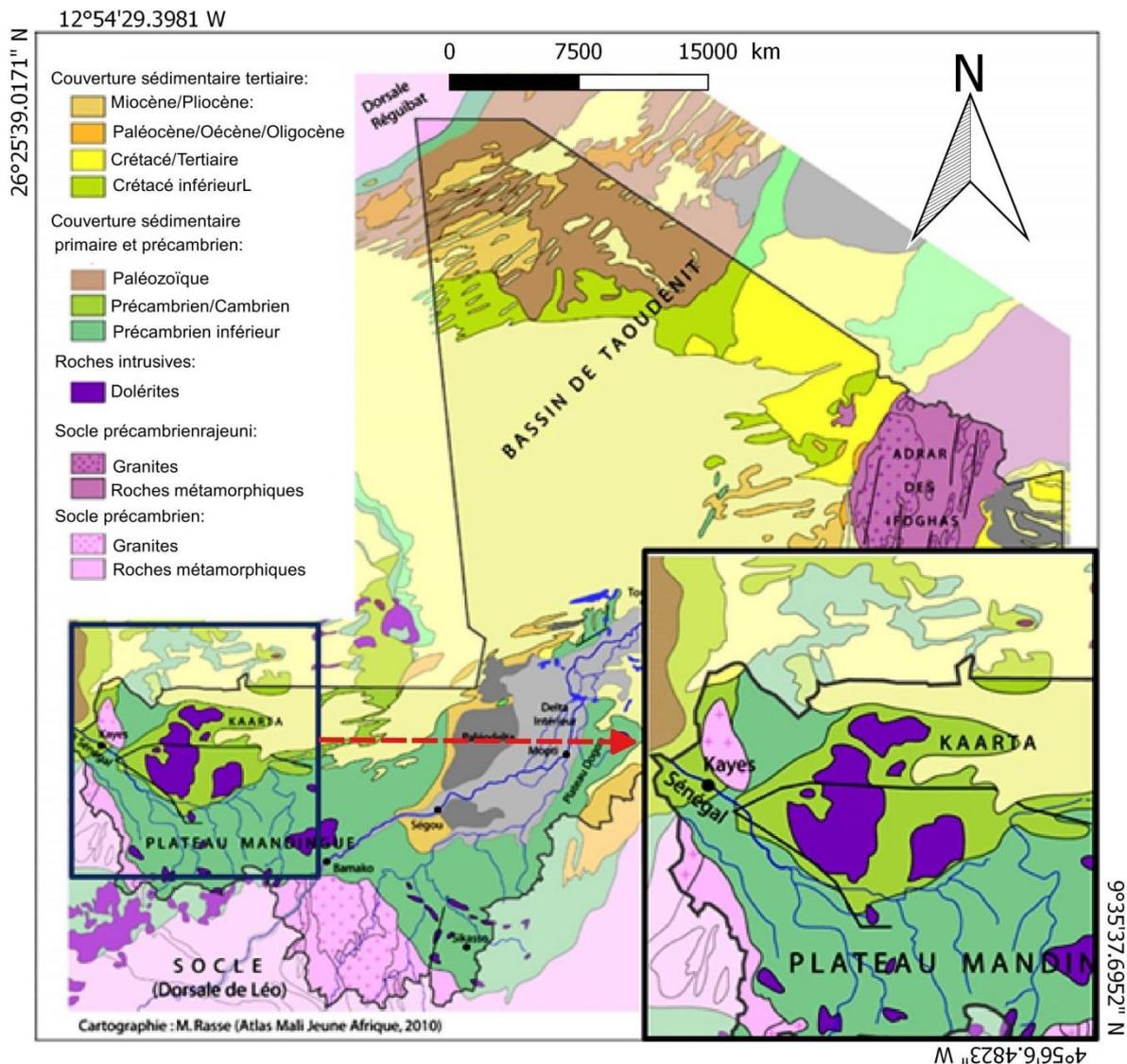


Figure 1-7: Carte Géologique du Mali situant les formations de la région de Kayes, d'après Rasse (2010) modifié.

1.6.2 Prehnite d'Australie

La genèse des prehnites d'Australie est liée à l'orogénèse ophthalmen qui aurait déformée graduellement, du Nord au Sud, le Craton Archaen Pilbara (White et al., 2014). Le Nord de l'Australie est caractérisé par le faciès prehnite-pumpelyite et le Sud par le faciès schiste vert (White et al., 2014). Les déformations issues de l'orogénèse ophthalmen ont produit des fluides métasomatiques qui, au contact des roches volcaniques mafiques du groupe Fortescue, génèrent des prehnites et des assemblages de pumpellyites-quartz ou d'yépidote-quartz (White et al., 2014).

L'Australie détient environ 90 % de réserve mondiale de prehnite (Hurrell and Johnson, 2016). C'est un minéral de haute gamme dont la couleur varie généralement d'un jaune plus ou moins flashy au vert en passant par un jaune-vert. Elle a la particularité d'avoir très souvent une cristallisation fibroradiée.

En plus des particularités de ces 2 types de prehnite, la prehnite d'Australie est plus pauvre en fer que celle du Mali (Muñoz et al., 2010). Malgré ces différences, est ce que ces prehnites sont si différentes ? Qu'est ce qui explique la différence de gamme de valeur entre ces deux types de prehnite ?

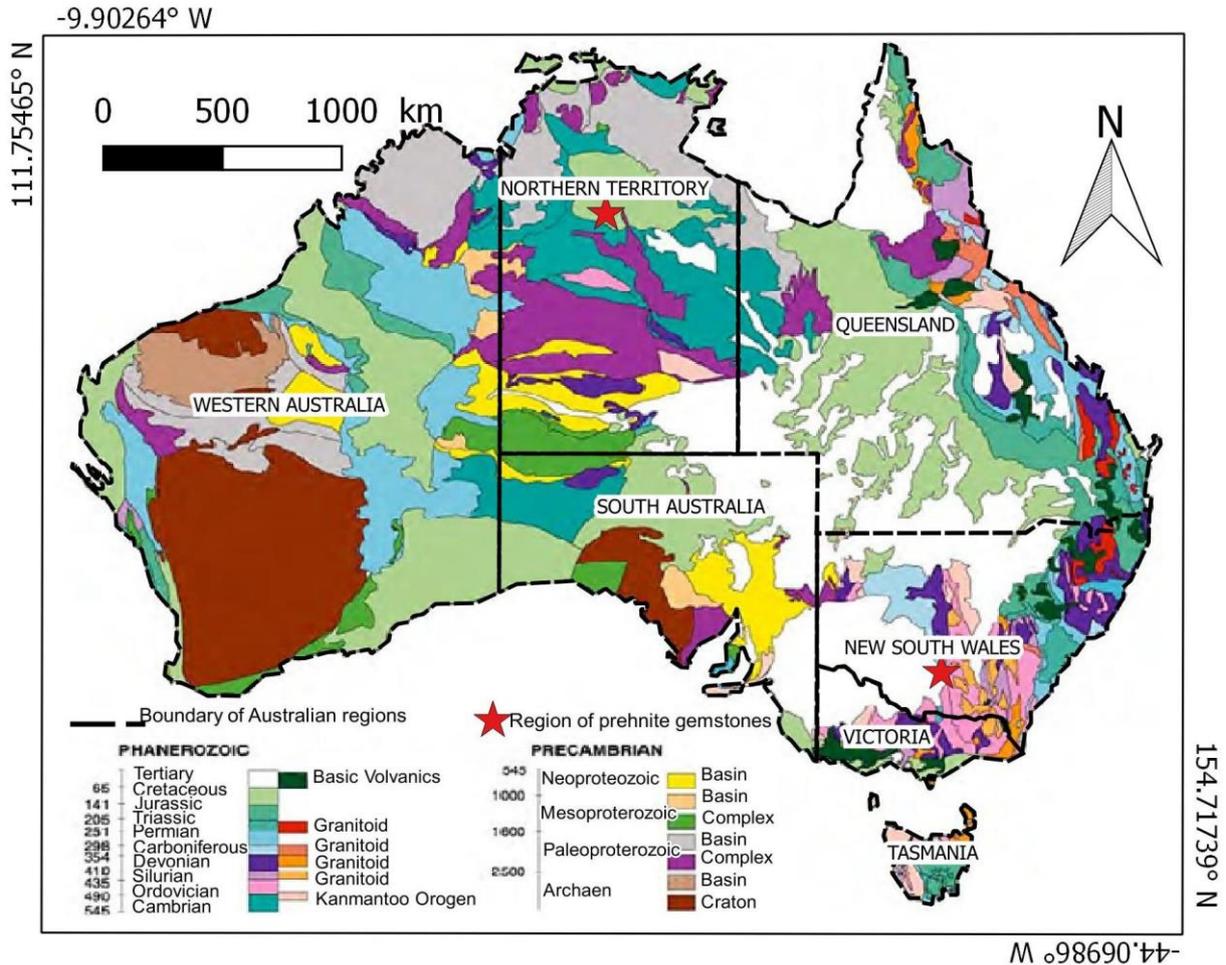


Figure 1-8 : Carte Géologique d'Australie présentant les formations des deux régions productrices de prehnite, d'après Addario et al. (1980) modifié.

2 MATERIELS ET METHODES

2.1 DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Les prehnites du Mali et d'Australie constituent de véritable label sur leur marché. Dans ce travail, quatre échantillons de prehnite du Mali provenant de la banque d'échantillons du Pr Gérard PANCZER et un échantillon d'Australie prêté par M. Thierry PRADAT de la société Gems-plus.com ont été utilisés (Figure 2-1).

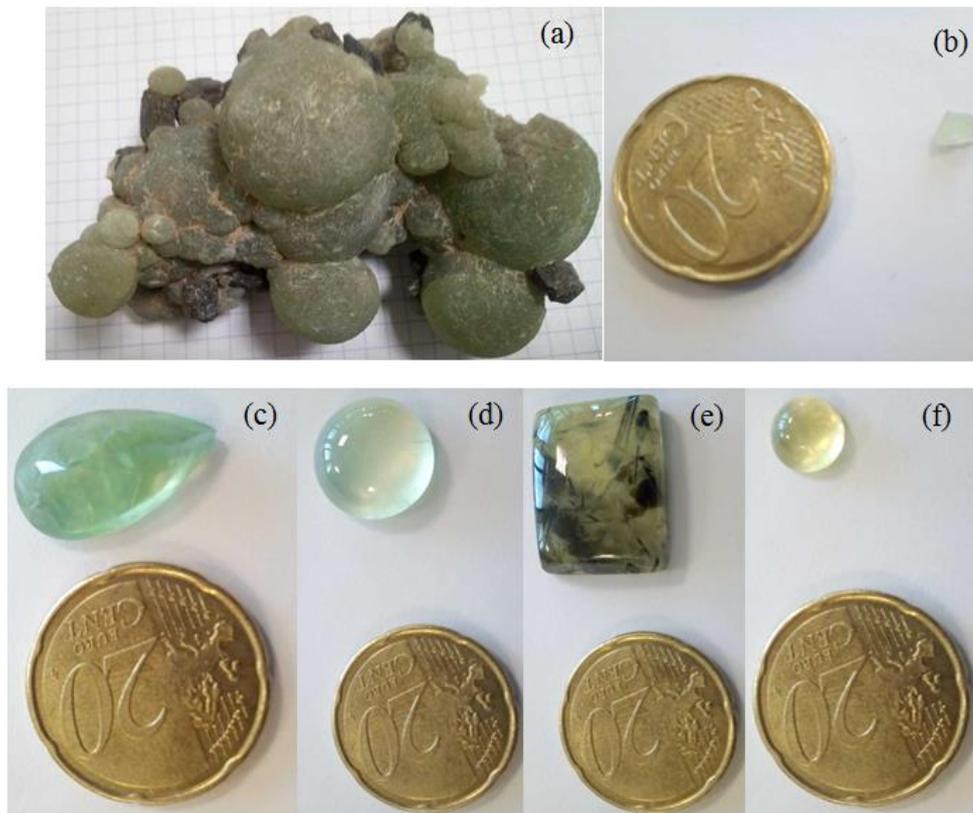


Figure 2-1 : Photos des échantillons de prehnite du Mali (a, b, c, d et e) et d'Australie (f) étudiés

L'échantillon brut du Mali est une prehnite verte claire à cristallisation hémisphérique associé à une base d'épidote (Figure 2-1.a) sur lequel un petit échantillon sans inclusion visible (Figure 2-1.b) a été récolté pour des raisons d'analyse. En général la couleur de ces échantillons varie du vert au jaune en passant par du jaune-vert. Ils sont taillés en cabochon et en poire facettée correspondant à des volumes et poids moyens variant respectivement de 265 à 2,538 mm³ et 0,28 à 23,56 ct (Tableau 2.1).

Table 0.1 : Caractéristiques physiques des échantillons

Echantillon	Origine	Couleur	Taille	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Hauteur (mm)	Poids (ct)
MA1	Mali	verte	Poire facettée	18,9	11	6,6	9,75
MA2	Mali	verte claire	Cabochon arrondi	14,9	15	7,2	12,17
MA3	Mali	jaune verte avec	Cabochon	21,9	16,8	6,9	23,56

		des inclusions noirâtres	baguetté				
MA4	Mali	Verte claire	échantillon brut	-	-	-	0,28
AU	Australie	Jaune	Cabochon arrondi	7,9	8	4,2	2,00

2.2 GEMMOLOGIE CONVENTIONNELLE

En plus des observations microscopiques à travers la loupe 10X et le microscope de laboratoire, quelques mesures de base ont été effectuées sur nos échantillons afin de mieux leur caractériser.

2.2.1 Dimension

Les dimensions des pierres gemmes taillées sont des éléments caractéristiques essentiels à leur évaluation. La longueur, la largeur et la hauteur de nos échantillons ont été mesurées à la gauge présentée à la Figure 2-2. L'appréciation de la qualité de la taille à partir de ces dimensions et le calcul de leur poids en carat s'est fait avec le logiciel GTProEU.



Figure 2-2 : Gauge utilisée pour la mesure des dimensions des échantillons de prehnite

2.2.2 Densité

Toutes les pierres gemmes ont une densité relative propre. Sa mesure est une technique simple et intéressante pour l'identification des roches, minéraux et des pierres gemmes. La mesure de la densité de nos échantillons a été faite à l'aide de la balance hydrostatique Mettler Toledo (Figure 2-3). Elle a consisté à mesurer, à température connue, la masse m_a de nos échantillon dans l'air et leur masse m_e dans l'eau et calculer leur densité (d_{ech}) à partir de l'équation 2-1.

$$\text{Equation 0.1: } d_{ech} = \frac{m_a}{m_a - m_e} \times d_e$$

Où d_e est la densité de l'eau correspondant à la température de mesure.



Figure 2-3 : Photo de la balance hydrostatique utilisée

2.2.3 Indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) est une grandeur adimensionnelle caractéristique de la déviation de la direction de la lumière lorsqu'elle traverse un échantillon. Il dépend de la longueur d'onde de mesure et des caractéristiques environnementales.

La démarche de mesure à consister à mettre le liquide de réfractomètre près du demi-cylindre. Placer un échantillon et le glisser sur le cylindre. Allumer la source lumineuse et lire l'échelle d'indice en rotant l'échantillon suivant les angles prédéfinis et en tenant compte des indices des grandes axes (n_g) et/ou de petits axes (n_p) tels que définis au tableau 2.1.

Tableau 0.1 : Paramètres de mesure de l'indice de réfraction

Echantillon	n	0°	45°	90°	135°	180°
MA1	n_p					
	n_g					

La différence entre les moyennes n_g et n_p donne la biréfringence du minéral.

2.2.4 Réfringence

La réfringence est une propriété optique liée à la capacité d'un corps à réfracter de la lumière. La détermination de la réfringence et les propriétés associées s'est faite à partir d'un polariscope muni d'un conoscope (détermine si la pierre est uniaxe ou biaxe). Les pierres sont placées tour à tour sur le filtre du bas. Le filtre du haut est en position croisée ne laissant passer aucune lumière. On tourne la pierre à 360° :

- si la pierre montre 4 position (à intervalle de 90°) où elle transmet la lumière, on dit qu'elle est biréfringente et donc anisotrope ;
- si elle reste éteinte, elle est mono-réfringente et donc isotrope ;
- si elle reste toujours allumée, elle est microcristalline.

2.2.5 Excitation UV

Lorsqu'un rayon lumineux frappe un échantillon, ses électrons s'excitent. En revenant à leur état normal ou de stabilité, ils émettent une énergie électromagnétique qui produit la fluorescence (Balan et al., 2001). Pour exciter ces électrons, deux types d'ultraviolet sont généralement utilisés : les UV courts entre 200 et 280 nm et les UV longs entre 315 et 365 nm.

Nos échantillons ont été excités à l'UV court de 254 nm et l'UV long de 365 nm de la lampe observée à la Figure 2-4.



Figure 2-4 : Photo de la lampe UV utilisée

2.3 GEMMOLOGIE SCIENTIFIQUE

Les techniques non destructives de laboratoire, basées sur les phénomènes mesurables résultant de l'interaction entre un matériau et un rayonnement, ont été utilisées pour l'analyse de nos échantillons (Daher, 2012). A la Figure 2-5, on observe les différents types d'interaction rayonnement-matière susceptibles d'être observés et mesurés par les différentes techniques en fonction des gammes d'énergie qu'elles font intervenir.

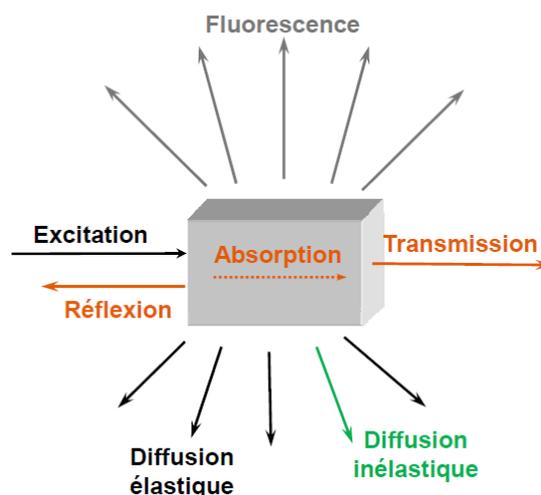


Figure 2-5 : Différents processus entrant en jeu lorsque la lumière est envoyée sur un échantillon (Daher, 2012)

2.3.1 Spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est basé sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Une onde électromagnétique monochromatique ν_0 intense est focalisée sur un échantillon, la quasi-totalité du rayonnement incident est réfléchi sur la surface de l'échantillon ou traverse sans interagir avec les atomes constitutifs, alors qu'un 10^{-3} environ de ce rayon incident diffuse (Daher, 2012). L'essentiel de l'énergie diffusée a la même énergie que l'onde incidente : on parle de la diffusion élastique Rayleigh. Une infime intensité du faisceau incident perd (diffusion inélastique stock $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$) ou gagne (diffusion inélastique antistock $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$) de l'énergie de façon symétrique par rapport à l'incident (Figure 2-6).

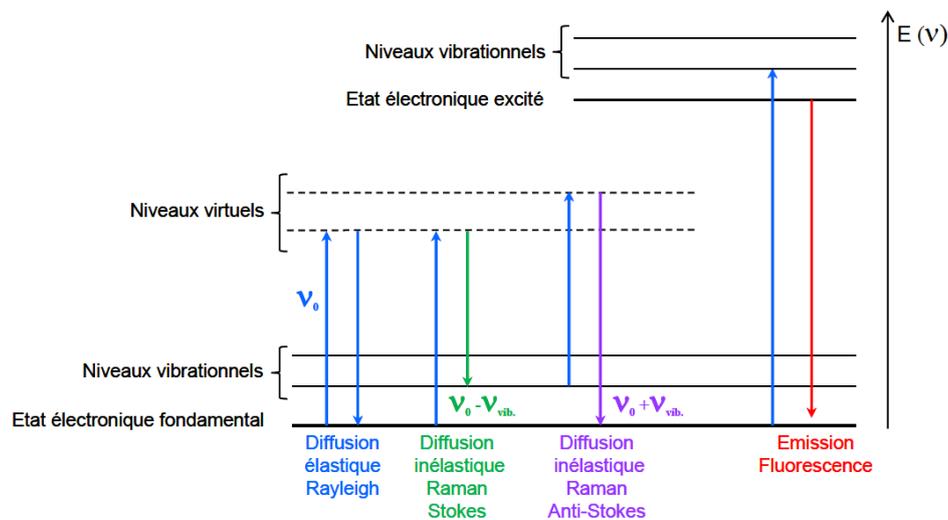


Figure 2-6 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman (Daher, 2012)

ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

La diffusion Raman nécessite une source de lumière intense telle que le laser (dans le visible ou le proche IR) et qu'un champ électrique de cette lumière induise une variation de polarisabilité de la molécule lors de la vibration. Les transitions vibrationnelles des molécules permettent d'avoir des informations cristallographiques et dynamiques de celles-ci.

Dans le cadre de ce travail, l'enregistrement des spectres Raman s'est fait à l'aide de deux spectromètres avec des niveaux d'excitation dans le visible (325/473 et 633 nm). L'appareil utilisé est un microspectromètre de laboratoire de type Horiba Jobin Yvon ARAMIS dont les photos et une représentation schématique sont représentées à la Figure 2-7. L'analyse dispersive se fait par un réseau, des filtres « Edge » servant à éliminer la raie Rayleigh et un détecteur CCD refroidi par effet Peltier récolte le signal.

Les longueurs d'onde d'excitation utilisées sont le 473 nm émis par le Laser Argon ionisé et le 633 nm émis par le Laser Hélium Néon. Les mesures à température ambiante ont été faites entre 110 et 4000 cm^{-1} . Elles ont été effectuées sur les échantillons MA1, MA2, MA3 et AU

placés sur leurs tables ou bases. MA3-in a permis la mesure du spectre d'un des inclusions de MA3 et la mesure sur MA4 s'est fait perpendiculairement à leurs fibres.

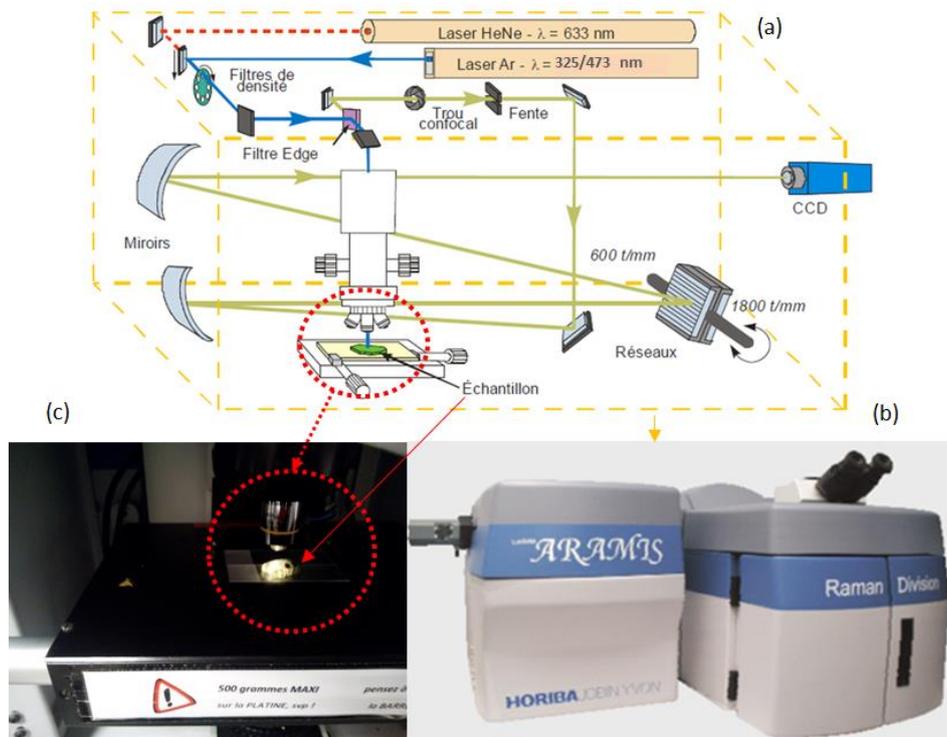


Figure 2-7 : Schéma de principe d'après Daher (2012) modifié (a) et photo du microspectromètre (b) en cours de mesure (C)

2.3.2 Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Le spectre électromagnétique FTIR peut se subdiviser en trois grandes régions (Daher, 2012) :

- Proche IR ($0,8 < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$ ou $13333 > \lambda > 4000 \text{ cm}^{-1}$) : observation des rotations moléculaires ;
- Moyen IR ($2,5 < \lambda < 25 \mu\text{m}$ ou $4000 > \lambda > 400 \text{ cm}^{-1}$) : siège des Vibrations (et rotations-vibrations) ;
- Lointain IR ($25 < \lambda < 1000 \mu\text{m}$ ou $400 > \lambda > 10 \text{ cm}^{-1}$) : domaine des vibrations complexes.

Les transitions vibrationnelles ou rotationnelles apparaissent dans l'infrarouge qui sont accompagnés par une variation du moment dipolaire de la molécule. Comme le Raman, le FTIR permet d'étudier la structure cristalline des minéraux et autres molécules.

La mesure des spectres IR de nos échantillons s'est faite à l'aide d'un spectromètre Infra-Rouge Perkin Elmer FT-IR GX Auto-image. Le schéma de principe et la photo du dispositif sont présentés à la Figure 2-8.

Seuls les échantillons MA4 et AU ont pu être analysés selon la même position qu'au Raman. La relative grande taille des autres échantillons ne permettait pas leur fixation sur le tube à échantillon du spectromètre. Les mesures ont été faites dans le domaine de l'infrarouge moyen.

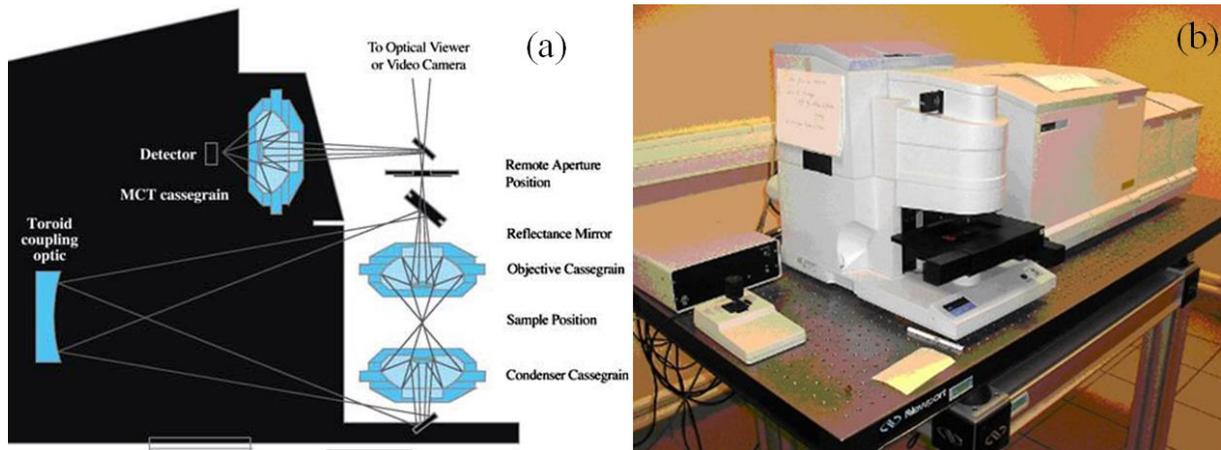


Figure 2-8 : Schéma de principe d'après Daher (2012) (a) et photo du spectromètre Infrarouge Perkin Elmer FT-IR GX (b)

2.3.3 Spectroscopie de Photoluminescence

Lors de la photoluminescence, les électrons d'un échantillon sont excités par les radiations UV ou les photons dans le visible et l'énergie absorbée est ensuite émise à la même ou à une plus grande longueur d'onde (Eaton-Magaña et Breeding, 2016). La photoluminescence est le résultat du rayonnement absorbé puis émis par des impuretés et les défauts structuraux des échantillons. Lorsque l'énergie est directement émise après l'absorption, on parle de fluorescence. Si l'émission ne s'arrête pas après un bref temps et se poursuit au-delà de 100 secondes, il s'agit plutôt d'une phosphorescence (Eaton-Magaña et Breeding, 2016). La fluorescence est l'option la plus utilisée en analyse chimique.

La spectroscopie de fluorescence est une méthode très sélective et sensible car nécessite une excitation lumineuse de forte intensité, un double monochromateur et un petit signal de fond (Eaton-Magaña et Breeding, 2016). Cette technique permet d'identifier les impuretés (éléments) et les défauts structuraux (transitions) responsables de la couleur des minéraux.

La mesure des spectres de photoluminescence s'est fait en adaptant les lasers d'excitation du spectromètre Raman ARAMIS. Deux longueurs d'onde d'excitation 473 et 633 nm ont été utilisées. Les mesures ont été faites telles que précédemment définies aux Raman dans deux gammes de mesure allant respectivement de 475-950 nm et 635-950 nm.

2.3.4 Spectroscopie d'absorption optique (VIS/NIR)

Le principe de l'absorption est fondé sur la mesure de la quantité de lumière absorbée par un échantillon. Cette mesure correspond à la différence entre les longueurs d'onde avant et après l'échantillon. Ces ondes sont très souvent du domaine infrarouge, atomique, visible, UV et rayon X (Balan et al., 2001).

Comme en photoluminescence, la spectroscopie d'absorption est une technique quantitative et qualitative d'identification ou de détermination des transitions structurelles et des

concentrations ou des longueurs d'onde des espèces chromophores dans un échantillon (Balan et al., 2001).

A l'exception de l'échantillon MA3 dont la relative grande taille ne permettait pas d'effectuer les mesures, le spectre d'absorption des autres échantillons a été mesuré à l'aide d'un spectromètre Ocean Optic et suivant la démarche évoquée pour le Raman. La plage de mesure s'est faite entre 400 et 950 nm avec une source lumineuse laser.

2.3.5 Spectrométrie par fluorescence X (XRF)

La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique qui permet d'obtenir des analyses quantitatives des éléments chimiques (Cornaby, 2001). Le bombardement d'un échantillon par des photons émis d'un tube à rayon X éjecte les électrons appartenant aux couches internes des atomes. Cette phase d'absorption qui s'accompagne d'une ionisation des atomes manquants créait un état instable. La réorganisation de ces couches internes vers un état plus stable associé au comblement des couches internes insaturées par les électrons des couches externes provoquent une relaxation électronique qui libère une énergie sous la forme un photon caractéristique pour chaque atome et chacun de leur transition (Cornaby, 2001). Ces photons peuvent être détectés par un compteur (SSD Silicon Drift Dettector ou diode Si-pin) qui identifiera l'atome en fonction de son énergie et pourra la convertir en concentration.

Pour ce travail, les mesures ont été faites à l'aide d'un analyseur portable de fluorescence X NITON XL3t 980 GOLDD + de Thermo Scientific en utilisant l'option Mining pour une durée de 150 s. La Figure 2-9 montre la photo du dispositif de mesure. Deux mesures à deux points quelconques distincts ont été effectuées sur chacun des échantillons placés sur leurs bases ou de façon quelconque pour (MA4). MA3-in correspond à la mesure des inclusions.



Figure 2-9 : Dispositif en cours de mesure de la fluorescence X des échantillons

2.4 TRAITEMENT DE DONNÉES

Dans ce travail, quelques programmes et logiciels ont été utilisés pour le traitement de nos données.

- Le logiciel Carine a permis de construire l'architecture cristalline de la prehnite 5969 [4] de Mincrust.
- OriginPro a permis le traitement des spectres issus des différents spectromètres.
- Sous Excel, les programmes Utilitaire d'Analyse, Oxide et Triangular ont permis respectivement de mener l'analyse statistique, de calculer les teneurs en oxide et de situer nos échantillons dans leur contexte de genèse.

3 RESULTATS

3.1 GEMMOLOGIE CONVENTIONNELLE

3.1.1 Dimension et inclusion des échantillons

Le résultat de la mesure des dimensions de nos échantillons a été présenté au Tableau 2.1 lors de leur description. L'évaluation de la qualité des différentes tailles à l'aide du logiciel GT Pro (Gemology Tools Professional) montre que ces différentes pièces sont bien taillées, se rapprochant à plus de 75% de la taille idéale.

A l'œil nu et à la loupe 10X, on observe les plaquettes brunes et fibres allongées noirs d'inclusions millimétriques dans MA3. Les contrastes allongés et petites grains verdâtres sont identifiés dans MA1 et MA2. Aucune observation de ce genre n'est faite à AU. La Figure 3-1 b est une partie des plaquettes de MA3 grossies à 40X. Elle a un contour émoussé et une matrice constituée de formes globuleuses sombres associée aux joins noirs et petits globules brillants.

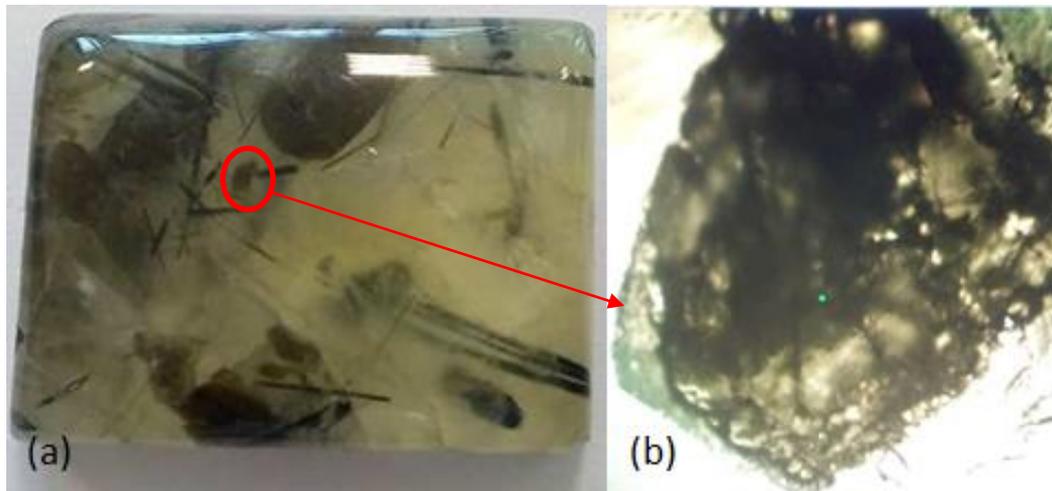


Figure 3-1 : Photo des inclusions (a) et une plaquette d'inclusion grossie à 40X de MA-in

3.1.2 Densité

Le Tableau 3.1 présente la densité des différents échantillons de prehnite. Elle varie entre 2,89 à 2,97 et correspond aux résultats obtenus par Laurs (2006). A l'exception de l'échantillon facetté MA1 qui a la plus petite densité, on remarque que les densités de MA3 et MA4 sont très proches ainsi que celles de MA2 et AU.

Tableau 0.2 : Densité des différents échantillons de prehnite

Echantillon	M_{air} (g)	M_{eau} (g)	$M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}$ (g)	Densité
MA1	1,736	1,137	MA1	2,89
MA2	2,596	1,707	0,889	2,91
MA3	6,117	4,059	2,058	2,96
MA4	0,056	0,037	0,019	2,97
AU	0,402	0,265	0,137	2,92

3.1.3 Indice de réfraction

L'essentiel de nos échantillons sont restés inertes au réfractomètre. Les indices de réfraction mesurés sont ceux de l'échantillon facetté MA1 présentés au Tableau 3.2. Ils varient de 1,625 à 1,630 pour le petit axe (X_p) et de 1,630 à 1,650 pour le grand axe (X_g). La variation d'indice sur les axes X_p et X_g n'a pu être observée qu'aux angles de 90° et 135° . La biréfringence calculée à partir de la moyenne de ces différents indices est de 0,025 correspondant à ceux évoqués par Laurs (2006).

Tableau 0.3 : Indices de réfraction de la prehnite MA1

Échantillon	Axes	0°	45°	90°	135°	180°
MA1	X_p	1,63	1,63	1,625	1,625	1,63
	X_g	1,63	1,63	1,65	1,65	1,63

3.1.4 Réfringence

Les observations faites au polariscope sont présentées à la Figure 3-2. En F1, on observe les échantillons au filtre polarisant de base. En F2, les échantillons sont observés au filtre polarisant supérieur ou analyseur. Après croisement de ces deux filtres et rotation à 360° du filtre F2, les échantillons sont restés allumer tels que observés à la Figure 3-2 F2. Egalement mentionné par Laurs (2006), cette propriété récurrente des prehnites témoigne leur caractéristique microcristalline.

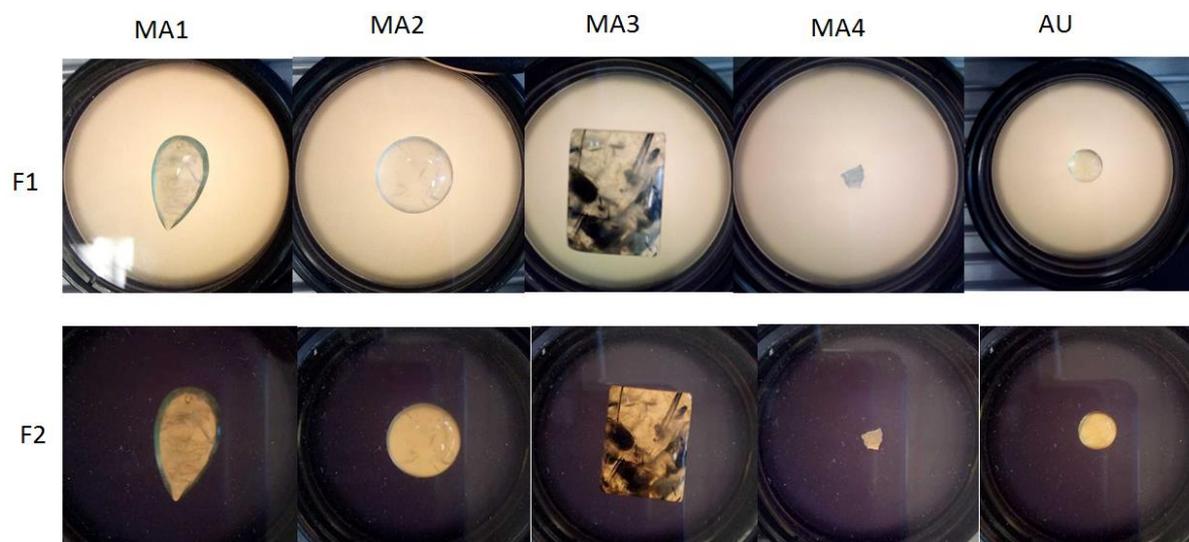


Figure 3-2 : Observation des échantillons aux différents filtres du polariscope

3.1.5 Excitation aux UV

Tous les échantillons ont été éteints, ne montrant aucune fluorescence aux excitations UV de 254 et 365 nm rejoignant les observations de Laurs (2006).

3.2 GEMMOLOGIE SCIENTIFIQUE

3.2.1 Spectroscopie Raman des prehnites

La Figure 3-3 montre les spectres Raman de l'échantillon MA1 enregistrés en condition ambiante à des excitations de 473 et 633 nm et comparés à la référence Mali de RRUFF (ID 0500555) excité à 514 nm. Les trois spectres ont globalement la même forme de base avec des bandes de différentes largeurs et des pics sensiblement décalés ayant des intensités différentes. Les spectres MA1 présentent plus de pics et des élongations (948, 752, 441, 199, 163, 121, 358, et 244 cm^{-1}) que celui de MA RRUFF. En outre, les bandes spectrales MA1-633 sont considérablement brouillées. Ainsi, seuls les spectres enregistrés à des excitations de 473 nm seront utilisés pour décrire le comportement spectral de nos cinq échantillons.

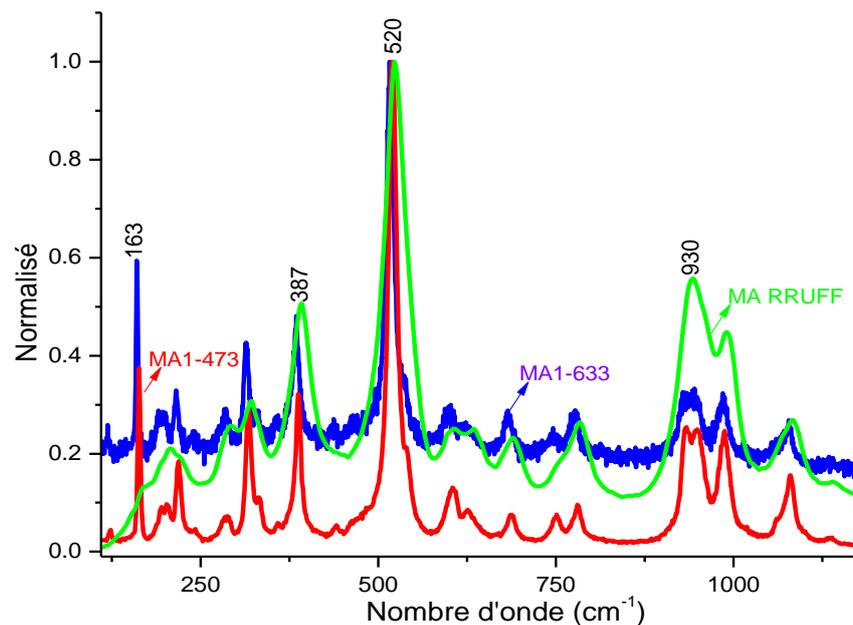


Figure 3-3 : Spectres Raman de MA1 excités à 473 et 633 nm comparés à celui de MA RRUFF

Les spectres Raman des cinq échantillons enregistrés en conditions ambiantes et à des excitations de 473 nm sont présentés à la Figure 3-4.

Le nombre total de pics par spectre varie de 19 à 31. L'ensemble des pics présente le même modèle de base, montrant des décalages et des manquements mineurs, des bandes plus ou moins larges ou irrégulières ayant des intensités différentes. On observe une série continue de pics allant de 114 à 782 cm^{-1} , suivi d'une lacune entre 782 et 927 cm^{-1} , puis une autre série variant entre 927 et 1135 cm^{-1} (Figure 3-4). La suite de cette série de pics attribuables au prehnite est située entre 3400 et 3500 cm^{-1} (figure 3-5). Dans cette région, le nombre total de pics ou d'enflures varie entre 2 et 3. La bande principale présente des enflures de chaque côté et leurs pics, parfois dupliqués, varient de 3470 à 3483 cm^{-1} (Figure 3-5). Ces spectres sont très proches de celui de MA RRUFF qui ne présente aucune enflure après le pic spectral (Annexe 1.A).

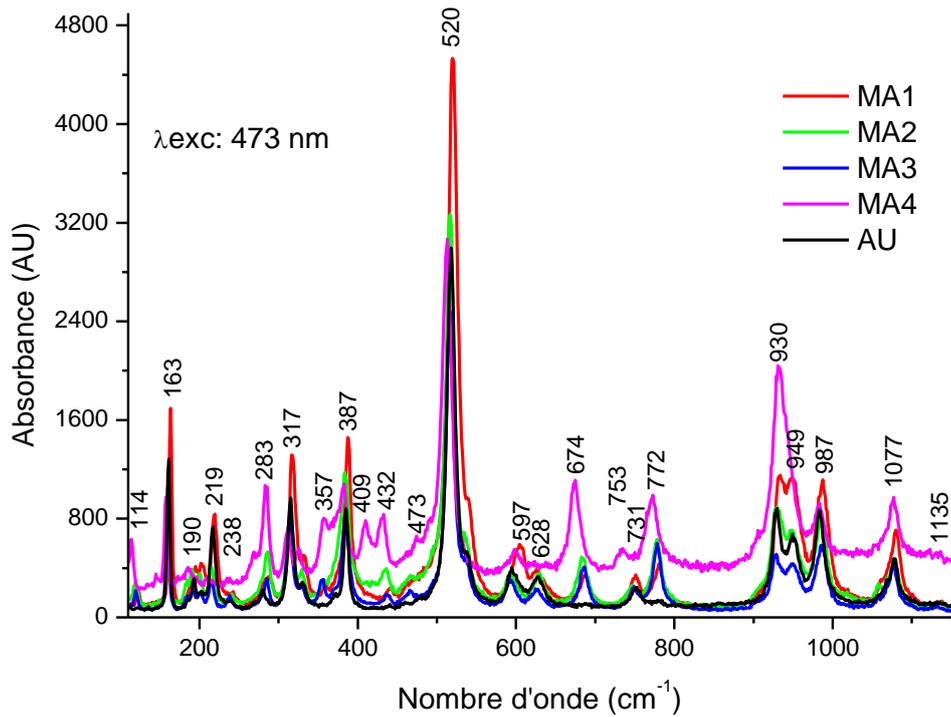


Figure 3-4 : Spectres Raman entre 110 -1150 cm^{-1} des échantillons de prehnite excité à 473 nm

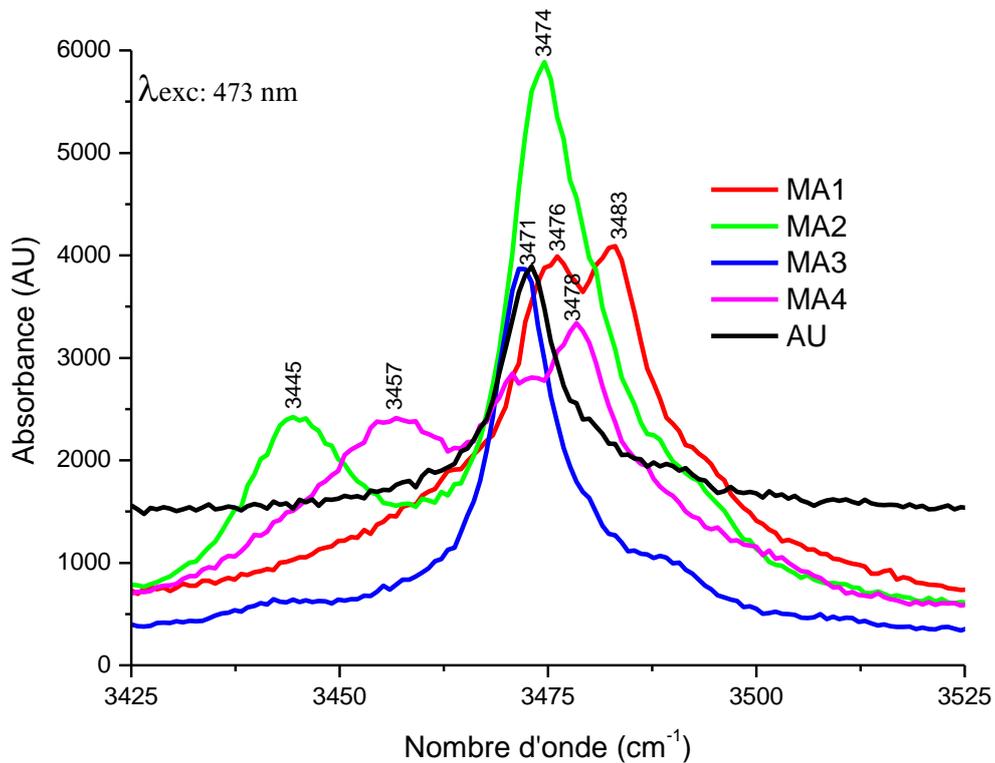


Figure 3-5 : Spectres Raman entre 3425 -3525 cm^{-1} des échantillons de prehnite excité à 473 nm

Detrie (2008) regroupe les réseaux de vibration Raman des prehnites en quatre gammes de fréquences. Les fréquences entre 4000 et 3000 cm^{-1} représentent les modes de vibration d'élongation du groupe OH. Les fréquences 1200-850 cm^{-1} sont caractéristiques des modes d'élongation et de déformation tétraèdre (T)-oxygène (O) de type T-O et T-O-T. Entre 850 et 350 cm^{-1} , on est dans le domaine des élongations et des déformations cationiques et des réseaux octaédriques de type M-O. Les fréquences inférieures à 350 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration impliquant des mouvements multi-atomiques complexes.

Le Tableau 3.3 présente les assignations des bandes spectrales des prehnites, inspirées de Buzgar (2018).

Tableau 0.4 : Assignation des bandes spectrales des prehnite étudiées comparées à celles de la littérature

Position des bandes d'onde (cm^{-1})									Assignations
MA1	MA2	MA3	MA4	AU	Buzgar (2018)	Detrie (2008)	Downs (2006)		
219, 245	213, 241	213, 238	211, 234, 247, 254	239	219	215, 233	220, 242	Réseau M-O; modes de translation et de vibration du groupement OH	
287	285	285	269, 283	279	288	275	287		
317, 333	313, 329	314, 329	310, 326	315, 330	319	314	318, 332		
358	356	355	357		360	361	360		
387	383	385	382, 409	372, 385	389	375, 384, 397	388		
441	435	435	432		442		441		
	466	465	473		485	461, 478, 495	484		vs(T-O _p -T)
520	516	516	513	517	521	519	520		vs(T-O _p -T)
540	536	535		538	541	537	539		vs(T-O _p -T)
605	593	594	597	594	607	605	597, 607		δ (O-T-O)
625	626	626	623	628	628		630		δ (O-T-O)
686	683	685	674		674		685		δ (O-T-O)
751		749	735	752	751	751	751		δ (O-T-O)
780	778	778	772		777, 806	777	776, 806		δ (O-T-O)
932, 947	929, 947	926, 949	909, 930	928, 948	942	932, 950	942		Elongation et déformation Si-O_{np} et T-O-T
987	985	985	983	983	988	987	989		
	1057	1056			1061	1059	1063		
1080	1078	1077	1076	1079	1080	1080	1081		
1138	1138	1133	1122, 1136	1135	1139	1136	1135		
	3445	3442	3457			3444		Mode de vibration d'élongation OH	
3476	3474	3471	3470	3473		3470, 3474			
3483			3478						
3494	3491	3490		3491					

O_p : Oxygène pontale, O_{np} : Oxygène non-pontale, vs : Vibration symétrique, T : tétraèdre Si/Al, δ : déformation

- Entre 200 et 450 cm^{-1} , MA4 présente plus de vibration correspondant à 12 pics et enflures. AU donne le plus petit nombre de pics avec un gap de 6 pics alors que MA1, MA2 et MA3 ont le même nombre de gap correspondant à 4 pics. Ces bandes de fréquences sont essentiellement assignables aux vibrations M²⁺-O couplées aux tétraèdres et aux translations et vibrations OH (Marincea et Russo-Săndulescu, 1996). Les vibrations Ca-(O, OH) sont les plus importantes et apparaissent normalement à des fréquences inférieures à 400 cm^{-1} (Marincea et Russo-Săndulescu, 1996).
- Les bandes de fréquences variant de 461 à 540 cm^{-1} correspondent fondamentalement aux vibrations symétriques des liaisons T-O_p-T du groupe SiO₄. Les bandes les plus intenses (Figure 3-4) dont le pic varie de 513 à 520 cm^{-1} disposent de chaque côté des coudes ou

enflures illustrant les différents états d'énergie de ces bandes. MA4 et AU ne dispose qu'un seul coude situé respectivement à gauche et à droite de la bande principale.

- On a enregistré un maximum de 5 pics (MA1, MA3 et MA4) ayant des fréquences variant entre 550 et 850 cm^{-1} . Ces bandes correspondent principalement aux déformations des liaisons O-T-O. Les vibrations Fe^{2+}O_6 et même Mn^{2+}O_6 se manifestent entre les fréquences 550-700 cm^{-1} (Nazarova et al., 1991). Les bandes associées aux vibrations $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ et $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Si}$ correspondent aux zones de substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ situées entre 700 et 850 cm^{-1} (Marincea et Russo-Săndulescu, 1996 ; Nazarova et al., 1991).
- Un maximum de 6 pics (MA2 et MA3) est observé entre 850 et 1200 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuables aux élongations et déformations Si- O_{np} (oxygène non pontale) et T-O-T.

La Figure 3-6 montre les spectres Raman entre 110 et 4000 cm^{-1} de l'échantillon MA3-in excité à 473 et 633 nm. Le spectre à 633 nm est toujours plus brouillé et l'ensemble de ces spectres est différent de ceux de la prehnite sans inclusions apparantes, ne correspondant à aucun spectre typique de minéral. Les fortes vibrations sont observées entre 1126 et 3658 cm^{-1} avec un pic à 2919 cm^{-1} . L'étude du spectre des inclusions de prehnite étant inexistantes, l'assignation de ces différentes raies est difficile.

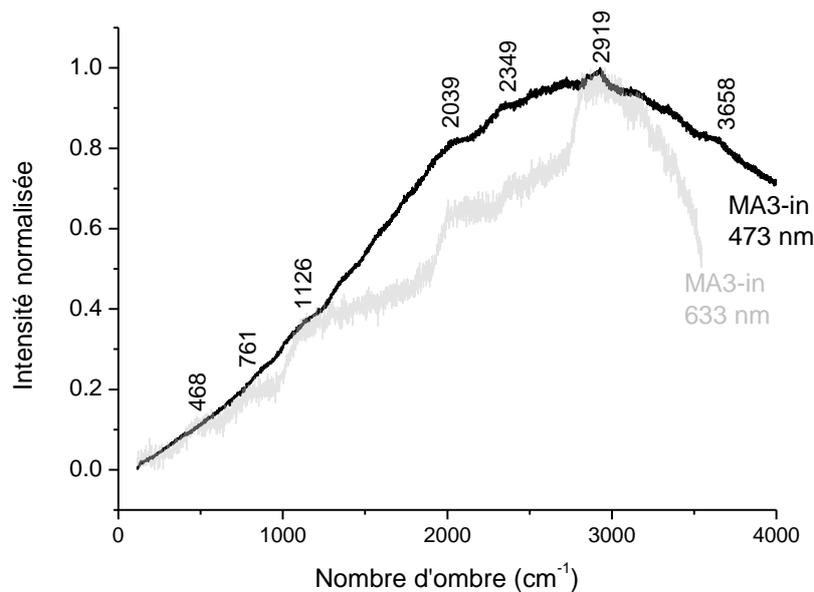


Figure 3-6 : Spectre Raman entre 110 et 4000 cm^{-1} d'une inclusion de prehnite excitée à 473 et 633 nm

3.2.2 Spectroscopie FTIR des prehnites

Le spectre infrarouge moyen de l'échantillon MA4 comparé à celui du MA RRUFF est présenté à la Figure 3-7. Celui de AU (Annexe 1.C) est très brouillé et donc inexploitable. L'allure de base des spectres MA4 et MA RRUFF est sensiblement la même avec quelques décalages et surplus de pics en MA4. Sur le spectre MA4, on a enregistré treize bandes de fréquence entre 400 et 1200 cm^{-1} . Les pics et enflures entre 600 et 1200 cm^{-1} (Figure 3-6.a) peuvent être assignés aux modes de vibrations internes des élongations et déformations de Si-O et Al-O (De trie, 2008).

De même les bandes 805 et 850 cm^{-1} qui correspondent aux bandes 840 et 890 cm^{-1} de Narasimha et al. (2001) sont respectivement attribuables aux torsions et translations des hydroxyles ($\delta(\text{OH})$). Les bandes entre 400 et 600 cm^{-1} intègrent l'intervalle 300-600 cm^{-1} que Detrie (2008) attribue aux vibrations octaédriques, aux mouvements des atomes Ca ou même aux déformations vibrationnelles M-O-H des liaisons d'hydroxyle (OH).

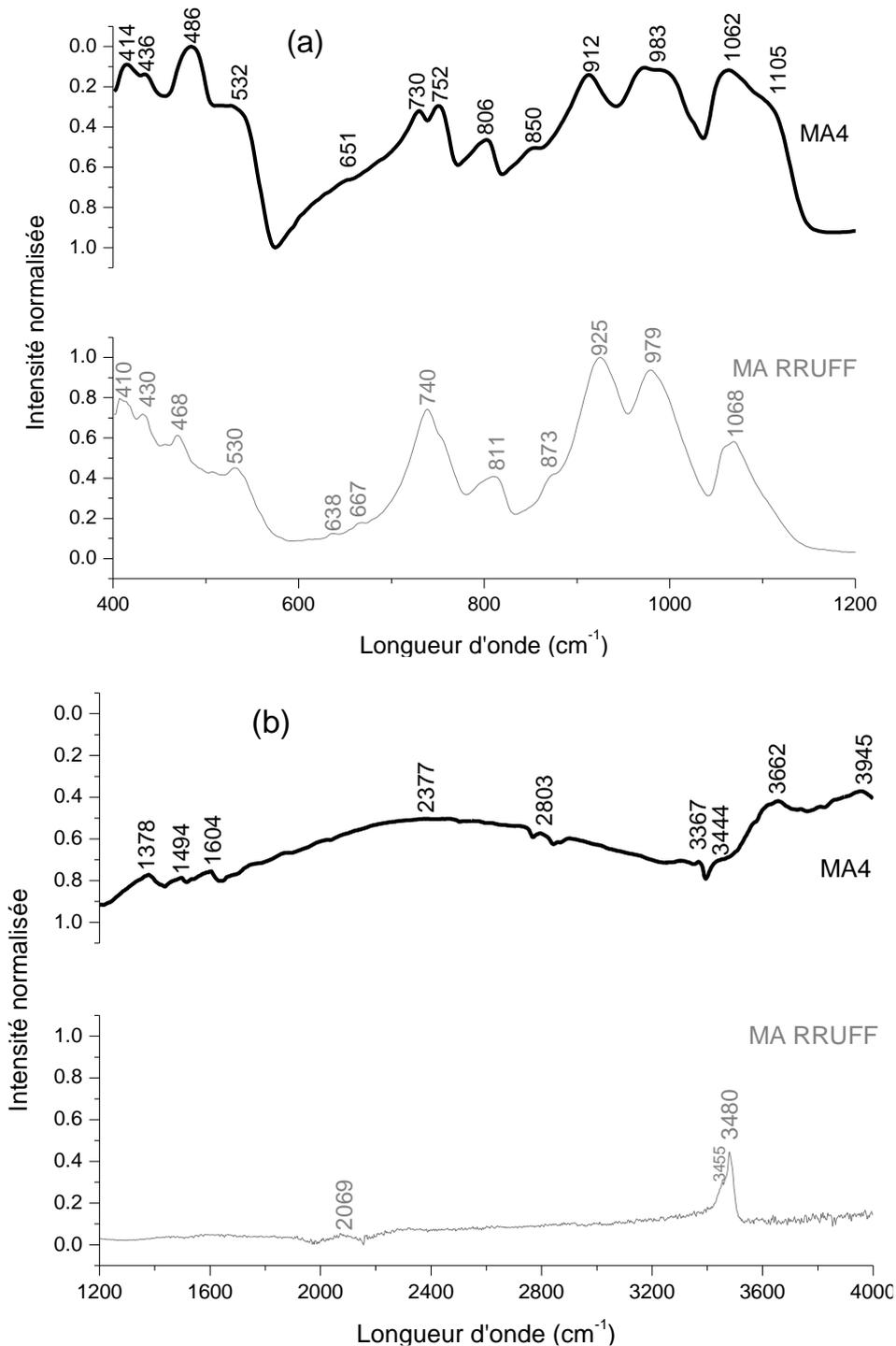


Figure 3-7 : Spectre infrarouge entre a : 400-1200 nm et b : 1200-4000 nm de MA4 comparé à celui du spectre de référence MA RRUFF

Entre 1200 et 4000 cm^{-1} (Figure 3-6.b), le spectre infrarouge de MA4 produit beaucoup plus d'information que celui du Raman. On y dénombre huit bandes de fréquences, un peu plus que ceux de ces équivalents Raman et MA RRUFF. Les bandes 1378, 1494 et 1604 cm^{-1} correspondent à des doubles vibrations asymétriques des hydroxyles ($2\nu(\text{OH})$) qui sont en effet des résonnances d'absorption des bandes 2803 et 3367 cm^{-1} (White et al., 2017). La bande 2377 cm^{-1} correspond aux déformations et vibrations asymétriques du groupe OH. Les bandes 2867 et 3367 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes de vibration asymétrique des hydroxyles alors que les bandes 3444, 3662 et 3945 cm^{-1} sont assignées aux réseaux fondamentaux des vibrations symétriques du groupe OH (Narasimha et al., 2001 ; Nazarova et al., 1991). L'absence des bandes pointues sur ce spectre (concordant avec celles de MA4 Raman) témoigne la forte déformation ou torsion des liaisons des différents groupes chimiques mis en jeu. Le Tableau 3.4, inspiré de Narasimha et al. (2001), illustre l'essentiel de ces assignations.

Tableau 0.5 : Assignation des bandes spectrales des prehnites étudiées comparées à celles de la littérature

MA4	Position des bandes d'ondes (cm^{-1})			Assignation
	MA RRUFF	Nazarova et al. (1991)	Narasimha et al. (2001)	
414, 436, 486, 530				Vibration M-O-H et/ou $\delta(\text{OH})$
651	638, 667	640	610, 650	Mode de vibration de Si_2O_7
730, 752	740	760	700, 750, 790	Triple dégénérescence de SiO_4
805,	811,	820	840,	$\delta(\text{OH})$
850	873		890	$\delta(\text{OH})$
912, 983	925, 979		970	$\nu_2(\text{SiO}_4)$
1062, 1105	1068	1010, 1090	1045, 1100, 1200	$\nu_2(\text{SiO}_4)$
1378			1250, 1340, 1380	$2\nu(\text{OH})$
1494			1440	$2\nu(\text{OH})$
1604			1530, 1600	$2\nu(\text{OH})$
			1640	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
			1730	
	2069		2040, 2200	$\nu(\text{SiO}_4)$
2377				$\delta + \nu_2(\text{OH})$
2803, 3367		2900	2900	$\nu_2(\text{OH})$
3444	3455, 3480	3480	3420	$\nu_1(\text{OH})$
3662		3790	3660	$\nu_1(\text{OH})$
3945				$\nu_1(\text{OH})$

3.2.3 Spectroscopie de photoluminescence des prehnites

La Figure 3-8 présente le spectre de photoluminescence des échantillons excités à 473 nm comparé à celui de MA RRUFF (ID 0500555) excité à 532 nm. Ces spectres couvrent une région comprise entre 475 et 850 nm et reflètent presque la même structure de base constituée des spectres Raman, des bandes OH Raman et des bandes de luminescences. Cependant le

Le spectre MA RRUFF montre un pic OH Raman décalé d'environ 67 nm de ceux de nos échantillons et une unique large intense bande d'émission centrée à 706 nm.

À 633 nm d'excitation, les spectres de nos échantillons (Annexe 1.B) ne produisent qu'une partie des informations (seconde bande spectrale) déjà enregistrées à 473 nm. Ainsi l'étude de la photoluminescence ne sera faite que sur les spectres produits à 473 nm d'excitation.

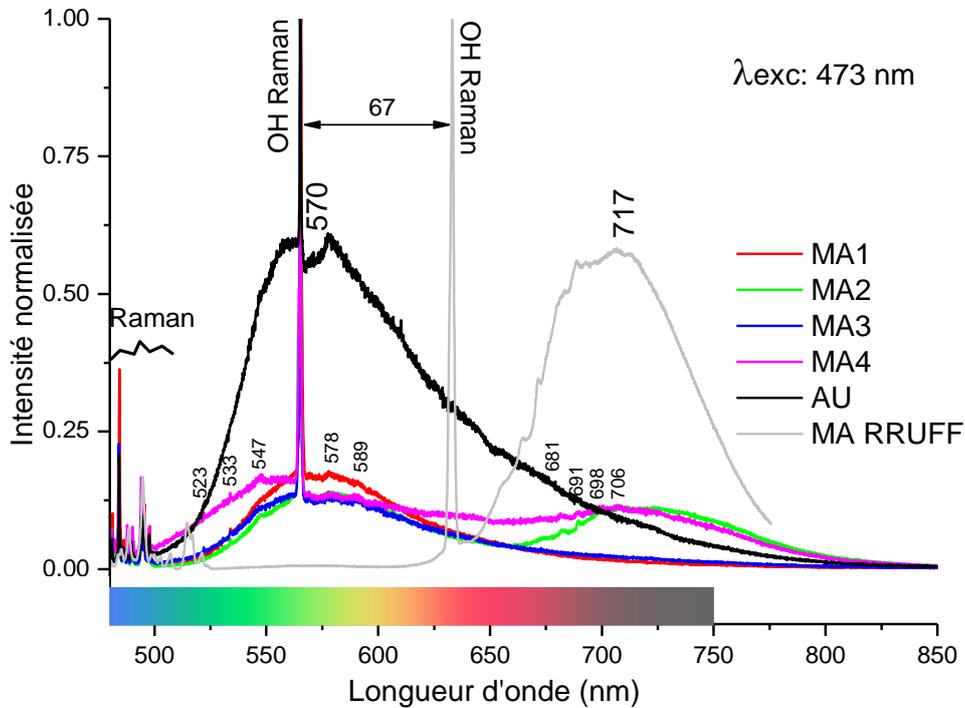


Figure 3-8 : Spectres de photoluminescence (Exc. 473 nm) des échantillons de prehnites comparés à celui du spectre de référence MA RRUFF

Le spectre des cinq échantillons étudiés présente au plus deux larges bandes d'inégale intensité sur lesquelles sont grappées des petits pics. Les caractéristiques de ces bandes sont données au Tableau 3.5.

Les bandes les plus larges et intenses ou bande 1, communes à tous les échantillons, sont centrées à 570 nm et montrent un décrochement variant entre 0,010 et 0,057 suivant le plan du pic OH Raman. Avec une base comprise entre 69 et 92 nm et une hauteur centrale variant entre 0,03 et 0,273 ; ces bandes émettent dans les fréquences du visible (vert-rouge). Les pics satellites d'émission associés à ces bandes sont 523, 533, 547, 578 et 589 nm.

Seuls les échantillons MA2 et MA4 ont une seconde bande d'émission centrée à 717 nm. Ils émettent dans le visible (orange-rouge) avec des bandes ayant des bases de 58 et 73 nm et des hauteurs centrales de 0,019 et 0,043. Les pics d'émission liés à ces bandes sont 681, 691, 698 et 706 nm.

Tableau 0.6 : Caractéristiques physiques des bandes spectrales de photoluminescence

Echantillon	Bande 1			Bande 2			
	Décrochement	Limite (nm)	Base (nm)	Hauteur centrale	Limite (nm)	Base (nm)	Hauteur centrale
MA1	0,010	543-612	69	0,061	683-756	73	0,043
MA2	0,010	542-613	71	0,034			
MA3	0,010	542-613	71	0,030			
MA4	0,034	520-612	92	0,075	674-732	58	0,019
AU	0,057	537-626	75	0,273			

Il est difficile d'assigner les bandes d'émission des prehnites aux différents éléments et structures chimiques car les études focalisées sur ce thème sont rares.

La bande 1 centrée à 570 nm, également observée à 585 nm dans les prehnites vertes-jaunes de Gavin et al. (2013) et à 560 nm dans les prehnites vertes claires de Narasimha Reddy et al. (2001) a été assignée à l'ion manganèse Mn^{2+} par ces auteurs. Cette bande peut également correspondre à l'activation de l'ion Fe^{3+} telle que observée sur la bande centrée à 575 nm des nontronites (Gavin et al., 2013). D'ailleurs Okada et Nakashima (2019) attribuent les faibles bandes de prehnite centrées à 430 nm aux réseaux des ligands de Fe^{3+} . Les pics satellites liés à ces bandes sont assignables aux différents états des ions Mn^{2+} et/ou Fe^{3+} . Ils peuvent également être attribués à la présence des terres rares telles que Sm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} et Tb^{3+} comme mentionné dans l'étude de la luminescence des bavenites (Garcia-Guinea, 2004).

La bande 2 centrée à 717 nm est assimilable à la bande centrée à 720 nm de Okada et Nakashima (2019) que ces auteurs attribuent aux transferts de charge d'inter-valence entre Fe^{3+} et Fe^{2+} . On peut également l'attribuer à l'activation de Cr^{3+} ou de V^{2+} comme observée dans certains grenats verts et verts jaunes de la région de Kayes (Mary et al., 1995). Les pics liés à cette bande correspondent aux différents états d'énergie du fer ou à l'activation des terres rares telles que Sm^{3+} , Eu^{2+} et Pr^{3+} (Garcia-Guinea, 2004).

3.2.4 Spectroscopie d'absorption des prehnites

Le spectre optique d'absorption de nos échantillons enregistré à température ambiante entre 400 et 950 nm est présenté à la Figure 3-9. A l'exception du spectre AU qui n'a qu'une seule bande d'absorption, les échantillons MA1, MA2 et MA4 qui ont pu être incorporés dans la cuve à mesure montrent 3 bandes d'absorption. Ces différentes bandes sont centrées à environ 423, 590 et 943 nm et absorbent respectivement dans le bleu, le jaune et l'infrarouge.

Lakshmi Reddy et al. (2012), Gangi Reddy et al. (2005) et Narasimha et al. (2001) attribuent les bandes d'absorption des prehnites aux différentes transitions du fer. Le Tableau 3.6 inspiré de Lakshmi Reddy et al. (2012) et Gangi Reddy et al. (2005) illustrant les fréquences d'énergie liées aux transitions des Fe^{3+} et Fe^{2+} montre que :

- Les bandes d'absorption des prehnites correspondent aux transitions du fer trivalent d'un état fondamental symétrique ${}^6A_{1g}$ vers un état stable ${}^4A_{1g}$ ou vers un état d'excitation ${}^4T_{1g}$

ou ${}^4T_{2g}$ dans le réseau d'élongation du cristal d'une part, et de la transition ${}^6A_{1g}$ vers un état d'excitation 4E indépendamment du réseau d'élongation d'autre part.

- Les bandes liées au fer divalent vont plutôt d'un état fondamental ${}^5T_{2g}$ vers un état stable ${}^5T_{1g}$ ou d'un état d'excitation 5E_g voire 3E_g .

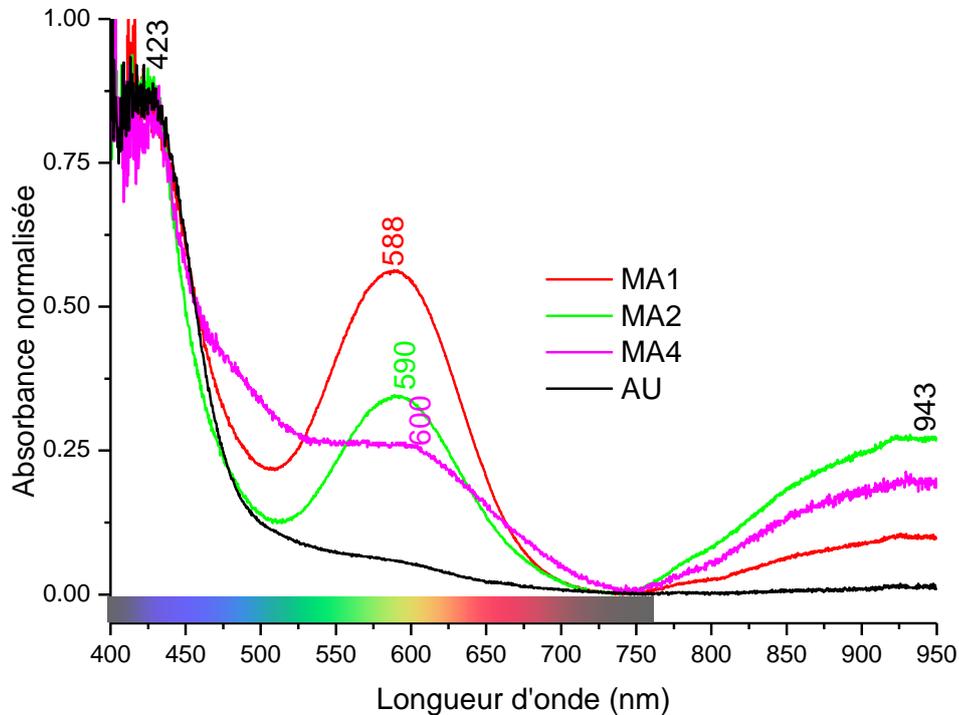


Figure 3-9 : Spectres d'absorption entre 400-950 nm des prehnites étudiées

Tableau 0.7 : Types de transition des bandes d'absorption du fer dans les prehnites

Fer	Site 1			Site 2			Type de transition
	Longueur d'onde (nm)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Longueur d'onde (nm)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		
		Observé	Calculé		Observé	Calculé	
Fe ³⁺	827	12100	793	793	12610	24390	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (G)
	655	15270	608	608	16445	12528	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (G)
	430		585	585		16331	
		23380	427	427	17095	23276	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ (G)
	406	24624					${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E$ (D)
				360	27710	27713	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P)
Fe ²⁺	1070	9343	9800				${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$
	936	10650					${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$
	500	19994	19942				${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5T_{1g}$
	440	22721	22728				${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$

On peut donc attribuer la bande 423 nm et ceux autour de 590 nm respectivement aux sites 2 et 1 de Fe³⁺ qui correspondent respectivement aux transitions ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ (G) et ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (G). De même la bande 943 nm est assignable à la transition ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ de Fe²⁺. La bande centrée autour de 590 nm peut également être attribuée au centre V-OH (Mironova-Ulmane et

al., 2016) ou au VO^{2+} (Nazarova et al., 1991) voire au Cr^{3+} comme dans les grenats verts et verts-jaunes de la région de Kayes (Mary et al., 1995).

3.2.5 Composition géochimique des prehnites

Les résultats de l'analyse de la fluorescence X de nos échantillons sont présentés au Tableau 3.7. Un total de 26 éléments chimiques a été mesuré et dont 1/3 de ces éléments concernent uniquement MA-in. Les résultats mesurés en ppm ont été convertir en oxydes puis ramenés à leur proportion ppm initiale afin de lisser ces différentes valeurs. Il ressort deux types de données : les éléments majeurs liés à la formule structurale de la prehnite en % d'oxyde et les éléments traces pouvant s'insérer dans cette structure en ppm.

Tableau 0.8 : Composition géochimique des échantillons étudiés

Echantillons	Eléments majeurs (% d'oxyde)											
	MA1		MA2		MA3		MA-in		MA4		AU	
		σ		σ		σ		σ		σ		σ
SiO ₂	46,00	0,58	45,84	0,39	46,01	0,40	38,71	0,37	49,06	0,67	45,52	0,42
Al ₂ O ₃	24,91	0,87	26,06	0,73	25,94	0,72	27,04	0,79	15,35	0,79	23,79	0,66
CaO	23,72	0,43	22,97	0,28	23,82	0,29	21,02	0,29	25,61	0,48	26,40	0,31
¹ Fe ₂ O ₃ *	1,46	0,08	1,02	0,03	0,50	0,02	8,45	0,12	5,19	0,14	0,11	0,01
Total	96,09	1,96	95,90	1,44	96,27	1,43	95,23	1,57	95,22	2,07	95,83	1,40
Eléments traces (ppm)												
¹ V	1212	65	298	32	77	22	171	39	132	48	117	31
Ba	119	148	237	135	222	141						
² Sm	90	27	107	26	80	25	126	33				
² Ce	74	83					170	103				
¹ Cr	69	36	22	24	46	33	182	43			49	
² Nd	68	21	63	20	59	20	81	25				
² La	67	34	70	32	70	33	73	41				
² Pr	21	7	22	7	15	7	25	9				
Ga	15	9	38	10	43	10	27	10	22	13	34	10
² Y	5	3					34	5	7	4		
Sr	3	2			8	2	606	17				
Zr							28	7				
W									296	87	67	
As							23	10				
¹ Ni							80	53				
¹ Ti							142	129	550	157		
¹ Mn							1392	226				
Mg							10879	7069				
K							1165	262			390	
Cl							1808	53				
P							180	118				
S							93	35	123	62		
$\Sigma(\text{LREE})$	326	175	261	85	225	85	510	215	7	4	0	0
$\Sigma(\text{HREE})$												
$\Sigma(\text{REE})$	326	175	261	85	225	85	510	215	7	4	0	0

*Tous les Fe présents dans les échantillons ont été analysés comme Fe₂O₃ ; ¹Eléments de transition ; ²Terres rares (RRE) ; LREE : Eléments terres rares légères ; HREE : Eléments terres rares lourdes ; σ : Erreur sur la mesure ; Σ : somme

Les concentrations en éléments majeurs Si, Al, Ca et Fe sont dans la même gamme de mesure sur l'ensemble des échantillons. Cependant les concentrations en Si de MA3-in et en Al de MA4 sont particulièrement faibles alors que celles en Fe de MA-in et MA4 et en Si de MA4

sont relativement élevées. Dans l'ensemble, ces teneurs en oxydes sont proches de celles de la prehnite idéale (Narasimha Reddy et al., 2001), Dana (1892), Marincea et Russo-Săndulescu (1996), Narasimha Reddy et al. (2001), Downs (2006) et White et al. (2017) (Annexe 2.A).

Dans nos échantillons, 22 éléments traces ont été détectés parmi lesquels 3 anions (Cl, P et S) qui indiquent les possibilités de substitutions ou d'insertion dans le réseau des OH⁻, ou simplement la présence des inclusions. Ces éléments ont été majoritairement détectés à MA3-in et faiblement à MA4 et AU. Seuls les éléments V et Ga sont communs à tous les échantillons. Les éléments de transition Fe, V, Cr, Ni, Ti et Mn sont essentiellement en traces à l'exception du fer qui a une quantité considérable. Les terres rares (REE) Sm, Ce, Nd, La, Pr et Y sont uniquement constituées des terres rares légères (LREE). La somme des teneurs en LREE (identique à celle en REE) par échantillon varie de 0 à 510 ppm et sont essentiellement rependues dans les échantillons MA1, MA2, MA3 et MA3-in (Figure 3-10.a) qui regorgent également les teneurs relativement importantes de Ba.

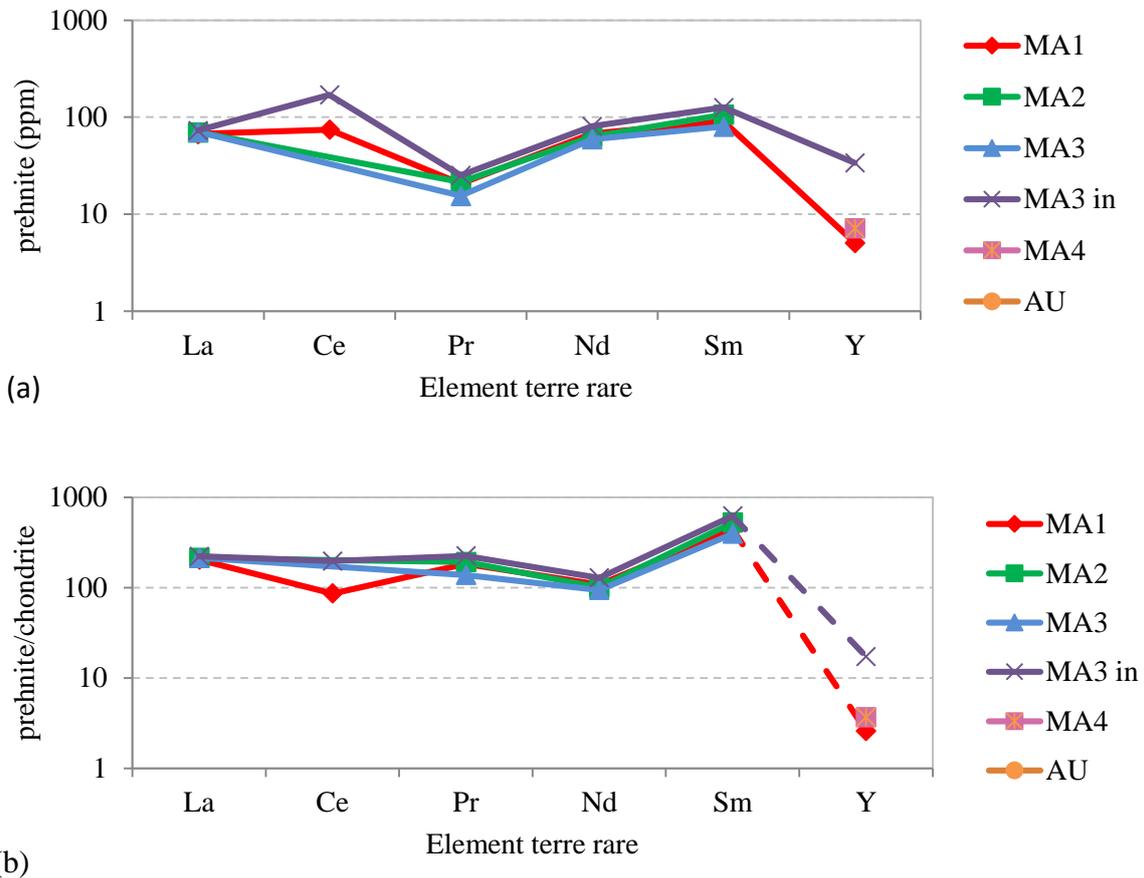


Figure 3-10 : Diagramme de distribution (a) des terres rares (ppm) et (b) des terres rares normalisées aux chondrites (Hask, 1971 et Nakamoha, 1974) des prehnites étudiées.

Le diagramme des terres rares normalisées aux chondrites des prehnites (Figure 3-8.a) montre un fractionnement important des lanthanides, avec un enrichissement quasi-total des LRRE par rapport aux HREE (éléments terres rares lourdes) qui n'ont pas pu être détectés et dont

quasiment nul dans les prehnites étudiées. On peut en déduire une anomalie négative de Eu qui indique leur incompatibilité dans les prehnites, voire l'inhibition des substitutions théoriques entre Eu^{2+} et Ca^{2+} telle que rapporté par Morata et al. (2003). On observe également une anomalie négative de Ce (MA1) ainsi que des anomalies positives de Sm.

Les résultats du calcul du nombre de cations sur la base de 11 atomes d'oxygène en vue de l'obtention de la formule structurale des prehnites étudiées sont présentés au Tableau 3.8.

Tableau 0.9 : Nombre des cations de la formule des prehnites sur la base de 11 atomes d'oxygène

Site	Elément	MA1	MA2	MA3	MA3-in	MA4	AU
Tétraèdre (IV)	Si^{4+}	3,032	3,014	3,017	2,644	3,324	3,029
	Ti^{4+}				0,001	0,005	
	Al^{3+}	0,968	0,986	0,983	1,355	0,671	0,971
Octaèdre (VI)	Al^{3+}	0,964	1,000	1,000	0,819	0,553	0,892
	Fe^{3+}	0,027	0,000	0,000	0,179	0,446	0,106
	Cr^{3+}	0,000	0,000	0,000	0,001		0,000
	V^{4+}	0,009	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
Octaèdre (VII)	Ca^{2+}	1,675	1,619	1,674	1,538	1,859	1,883
	Al^{3+}		0,030	0,019			
	Fe^{2+}	0,046	0,051	0,025	0,255	0,000	0,000
	Mn^{2+}				0,006		
	Mg^{2+}				0,079		
	K^{+}				0,005		0,004
	Σ^{IV}	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
	Σ^{VI}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Σ^{VII}	1,72	1,70	1,72	1,88	1,86	1,89
	% Al^{IV}	24,19	24,64	24,56	33,87	16,79	24,26
	XFe	0,03	0,00	0,00	0,18	0,45	0,11

$\text{XFe} = \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+\text{VI}})$, % $\text{Al}^{\text{IV}} = \text{Al}^{3+\text{IV}} / (\text{Al}^{3+\text{IV}} + \text{Si}^{4+})$, Σ^{VII} : somme des cations en coordinance 7

Il ressort de ce tableau que ;

- Le facteur d'occupation de Al dans la coordinance tétraédrique varie de 17 à 34% des sites tétraédriques Si. A l'exception des valeurs de MA-in et de MA4 qui sont respectivement plus élevé et plus faible que celle de la formule idéale des prehnites (25%), les autres

échantillons ont des facteurs très proches de ceux de référence et de Shabani (2011). Dans ces tétraèdres, les insertions de Ti sont possibles tels que observées à MA3-in et MA4.

- Le fer ferrique est le seul substitut de l'octaèdre d'aluminium (Marincea et Russo-Săndulescu, 1996). Le rapport XFe varie de 0 à 44,67% et se situe entre les rapports des prehnites des faciès prehnite-pumpellyite (jusqu'à 5% Fe³⁺ substituant Al selon Hashimoto, 1966) et les prehnites riches en Fe du skarns japonais (plus de 15% de ferriprehnite en solution solide d'après Matsueda, 1975). Dans ces structures octaédriques, il peut y avoir des insertions d'impureté de vanadium et de chrome afin de compenser les rapports stœchiométriques existants.
- Les éléments de substitution de l'octaèdre Ca sont K⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ et Fe³⁺ ou même Al³⁺ en cas de compensation des éléments divalents tels que observées à MA2 et MA3. Très souvent, les Fe²⁺ de ce site proviennent de la transformation du surplus de Fe³⁺ issue de la relation Fe³⁺ + Al^{VI}=1 que Wheeler et al. (2011) attribue aux prehnites riches en Fe.
- La somme des atomes des différents sites structuraux des prehnites étudiées sont très proches de celle de la formule structurale idéale (4/1/2) malgré le déficit de l'ordre de 5,7 à 15,0 % observé dans les sites octaédriques de Ca.

La Figure 3-11 illustre la position des différents échantillons dans le diagramme modifié de Thomson (1971). Contrairement au diagramme CaO-Al₂O₃-SiO₂ de l'Annexe 1.D où MA3-in et MA4 ont des positions plus ou moins discutables par rapport au pôle de référence MA Ref, la Figure 3-11 attribue MA3-in au zoïsite et rapproche MA4 au pôle MA ref. On peut constater que AU et MA ref sont presque confondus ainsi que les échantillons MA1, MA2 et MA3.

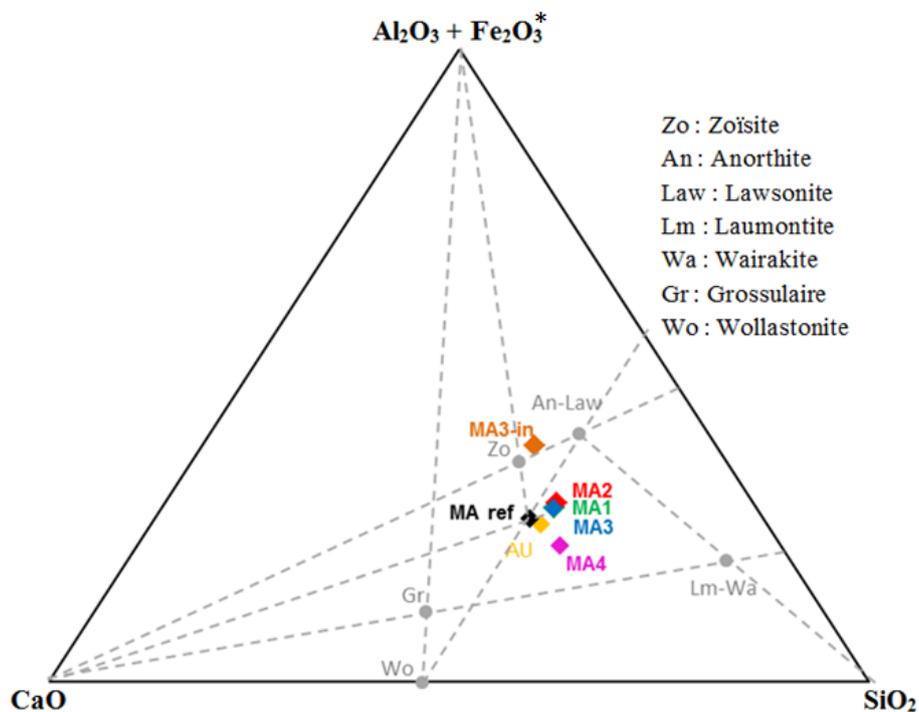


Figure 3-11 : Projection CaO-(Al₂O₃+ Fe₂O₃^{*})-SiO₂ illustrant la position des prehnites étudiées sur le diagramme modifié de Thomson (1971).

4 DISCUSSION ET INTERPRETATION

4.1 STRUCTURE CRISTALLINE DES PREHNITES ETUDIÉES

On a observé des maxima de 34 modes Raman et de 22 modes IR, très proches de ceux obtenus par Detrie (2008) (respectivement 35 et 25 modes) qu'il a estimé inférieur à ceux prédits par le FGA pour les groupes d'espace $pcmc$ et $p2mc$. En effet, la symétrie de la matière qui détermine le tenseur de diffusion et l'activité des modes de vibration est à l'origine du nombre de pics observés dans un spectre (Maslova, 2015). Ces raies sont caractéristiques de la structure cristalline, de la composition chimique, des propriétés électriques des prehnites et peuvent être influencées par les facteurs externes (température, pression, etc.) (Maslova, 2015). La prehnite est un cristal pyramidal du système orthorhombique et donc anisotrope. La différence du nombre de modes des spectres entre ces échantillons peut donc s'expliquer en partie par le fait que la mesure des spectres des prehnites étudiées n'a pas été orientée sur la même face du cristal (Romain-Latu, 2006). De même, l'abondance ou l'apparition de certains éléments dans la structure cristalline favorise des substitutions de même valence ou non, associées aux liaisons tétraédriques ou octaédriques plus ou moins stables. Ces substitutions peuvent être à l'origine d'un nouveau pic, d'une enflure ou d'une duplication de pic par l'effet de vibration de la même molécule à des niveaux d'énergie différents. C'est ce qu'on observe à la Figure 3-4 où le pic 930 cm^{-1} de MA4 a été dupliqué en pics 930 et 945 cm^{-1} dans les autres échantillons riches en Al alors que les pics 432 cm^{-1} de MA1, MA2, MA3 ont été dupliqués en 409 et 432 cm^{-1} dans MA4 riche en Fe. Le spectre de MA4 a plus d'enflures et de duplications que MA1, MA2 et MA3, qui en ont plus que AU. Ainsi la structure cristalline de MA4 est moins parfaite que celle des autres prehnites du Mali et encore moins que celui d'Australie.

Les variations d'intensité observées entre les pics spectraux de nos échantillons dépendent de la concentration des molécules des différents modes de vibration : l'intensité augmente avec la concentration de la molécule. Le degré de cristallinité des minéraux impactés également sur l'intensité des pics. En effet, Romain-Latu (2006) montra que le pic du monocristal de quartz était plus intense et symétrique que son équivalent polycristal. Bien que nos échantillons soient des polycristaux de prehnite tels que confirmé par leur réfringence, les informations liées à l'intensité des pics sont pertinentes lors que les mesures spectroscopiques sont faites suivant la même direction cristallographique (Romain-Latu, 2006). On a constaté un faible décalage des pics de même modes de vibration (confirmant la même structure cristalline) avec en général les pics de MA4 et MA1 respectivement excentrés à gauche et à droite sur la Figure 3-4. Cela est principalement dû à la fréquence de vibration d'une molécule isolé et peut être influencé par des interactions avec l'environnement (Maslova, 2015). Le résultat des mesures de la largeur totale à mi-hauteur de trois bandes Raman de la Figure 3-4 (Tableau 4.1) montre que celles de MA1 et MA4 sont sensiblement plus large que celles de MA2, MA3 et AU. La structure de MA1 et MA4 contient ainsi plus de défaut que celle des autres échantillons. Cette largeur peut être influencée par les pertes de mouvement et d'énergie pouvant être liées aux conditions environnementales ou par le temps de vie effectif des ondes d'excitations (cas entre MA RRUFF et les prehnites étudiées) (Maslova, 2015).

Il ressort de l'analyse des spectres que la structure de la prehnite d'Australie contient moins de défauts et est donc plus perfectionnée que les prehnites du Mali. La différence la plus marquante entre ces deux types de prehnite est l'absence de bandes spectrales avant le pic 163 cm^{-1} et les bandes 409, 432, 473, 674 et 772 cm^{-1} correspondant au mode de vibration du fer.

Tableau 0.10 : Largeur et hauteur à mi-hauteur des bandes 163, 520 et 1077 cm^{-1} du spectre Raman des prehnites étudiées

Bande (cm^{-1})	163		520		1077	
	largeur (cm^{-1})	hauteur	largeur (cm^{-1})	hauteur	largeur (cm^{-1})	hauteur
MA1	4	757	14	2083	12	227
MA2	5	268	11	1345	11	136
MA3	5	424	10	931	11	153
MA4	5	325	14	1299	12	205
AU	5	604	11	1472	11	136

4.2 ELEMENTS CHIMIQUES ET IMPACT SUR LA PHOTOLUMINESCENCE ET L'ABSORPTION DES PREHNITES

Le résultat de l'analyse chimique des prehnites étudiées correspond à ceux de la littérature avec cependant deux écarts marqués à MA3-in et MA4. Les composés chimiques de MA3-in dépendent du type d'inclusion et de sa position plus ou moins proche de la surface de mesure du minéral. Lorsqu'elle est proche, sa composition reflète celle de l'inclusion et inversement dans le cas contraire. C'est ce qui explique le caractère atypique de leur spectre.

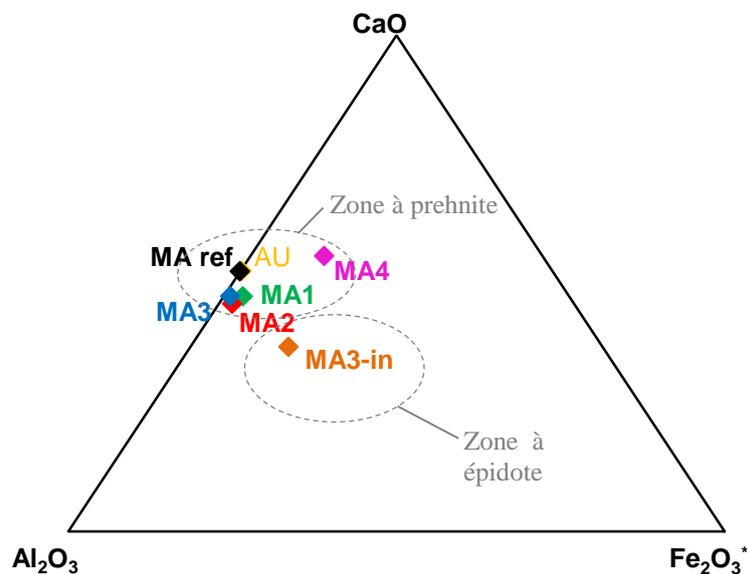


Figure 4-1 : Projection des prehnites étudiées dans le diagramme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3^*$

Dans le diagramme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3^*$ (Michaildis et al., 1995) de la Figure 4-1, MA3-in intègre la zone à épidote, correspondant à la zoïsite de la Figure 3-11 qui faisait partie du groupe des épidotes $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ (Franz & Liebscher, 2004) dans les

années 1970. Sa composition chimique étant très proche de celle des épidotes $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$ (Franz & Liebscher, 2004) que de celle des prehnites, sa formule chimique peut s'écrire $(\text{Ca}_{1.57}, \text{Mn}_{0.01}, \text{Mg}_{0.16}, \text{K}_{0.01})(\text{Fe}^{3+}_{0.49}, \text{Al}_{0.22}, \text{V}_{0.00}, \text{Cr}_{0.00})\text{Al}_2(\text{Si}_{3.08}\text{Ti}_{0.00})$ sur la base de 12,5 atomes d'oxygène. Quant à l'écart lié à MA4, il peut résulter du déficit de Al dans le fluide de formation ou être lié à un défaut de mesure conséquent du nombre important (plus de 50%) des éléments non mesurés (BAL) (Annexe 2.B).

Morata et al., 2003 ont effectué l'une des rares études consacré aux REE dans les prehnites et avaient pu mesurer les HREE bien que les LREE étaient relativement plus abondantes. L'absence totale des HREE dans nos mesures peut être associée à l'option Mine utilisée pour nos mesures qui est plus apte à la mesure des éléments alcalins que des REE, comparée à l'option Soil, plus précis dans ce type de mesure (Duéca et al., 2019). L'absence totale des REE dans AU peut également être liée à des teneurs en deçà de la limite de détection de l'appareil de mesure ou simplement associé à une seconde cristallisation qui n'a pas pris en compte les éléments mobiles de la première cristallisation fractionnée comme mentionna Hellman et al. (1977) lors de l'étude des REE dans le faciès prehnite-pumpellyite du New South Wales.

Parmi les éléments majeurs, le fer est celui qui permet de mieux caractériser les prehnites. La variation de sa teneur dans nos échantillons indique les différents états de son appauvrissement dans les fluides hydrothermaux (Michaildis et al., 1995). Kuniyoshi et Liou (1975) indiquèrent que XFe^{3+} augmente avec le degré du métamorphisme. Sur cette base, les échantillons du Mali sont du faciès Prehnite-pumpellyite alors que celui d'Australie serait associé aux minéraux de fort degré de métamorphisme tels que les épidotes et les actinotes (Michaildis et al., 1995). La forte valeur de XFe^{3+} de MA4 (45%), largement au-dessus du maximum (28%) de Michaildis et al. (1995) et inférieure à celui (57%) de Wheeler et al. (2001), serait probablement liée à une forte contamination des épidotes car l'échantillon mesuré avait été prélevé à la base de l'échantillon brute de base, proche du contact prehnite-épidote. La faible teneur en fer des prehnites d'Australie, liée à un appauvrissement du fluide hydrothermal par une circulation préférentielle et accumulation de fer dans les minerais de fer des Territoires du Nord Australiens et du New South Wales (Hellman et al., 1977), se substitue majoritairement aux Al dans les réseaux octaédriques. Par contre les fortes teneurs en fer de celles du Mali impliqueraient selon l'indice XFe^{3+} une forte présence des Fe^{2+} ou une réduction importante de Fe^{3+} en Fe^{2+} , substituant les Ca dans leur réseau octaédrique. Bien que les phénomènes de réduction de fer soient rares, le contexte hydrothermal est plus favorable à ce genre de transformation (Charpentier et al., 2011).

L'avantage des éléments traces en général et des REE en particulier est qu'ils sont des meilleurs indicateurs de l'origine des fluides et des conditions thermodynamiques de formation. La forte concentration en K ($\text{KO}+\text{NaO}=5\%>2\%$) dans AU lui confère une tendance alcaline caractéristique des fluides typiques des zones intra-plaques continentales, des points chauds océanique et des marges actives (Rossier, 2012). Alors que l'abondance des éléments Ba, Sr dans MA1, MA2 et MA3 leur confèrent plutôt une tendance calco-alcaline

caractéristique des zones de subduction (Rossier, 2012). Il en est de même pour la richesse et la présence respective en Ti et Y de MA4 qui illustre également une tendance calco-alkaline du fluide originel (Hellman et al., 1977). L'abondance en K, Ti, V et les rapports élevés de Ca/Al (variant entre 0,78 à 1,67) de nos échantillons indiquent également un métasomatisme carbonatitique de la source (Chamboredon, 2015).

L'abondance relative en LREE, Y ainsi que les anomalies négatives de Ce dans les chondrites sont typiques du métamorphisme de faible degré (Hirota and al., 2002). Ces comportements sont également observés dans les formations sédimentaires et du craton Australien et même dans les roches arcs Mariana (Belot et al., 2018). En effet, Hellman et al. (1977) observèrent une forte corrélation entre les éléments LREE et Y, et les zones riches en prehnite contrairement aux zones riches en épidote des formations du New South Wales: ce qui pourrait expliquer les teneurs en deçà de la limite de détection dans l'échantillon AU.

L'analyse géochimique des pierres gemmes est un meilleur moyen d'interpréter et surtout de confirmer les hypothèses d'assignation des bandes d'absorption et d'émission de leurs spectres.

L'assignation des bandes d'émission 1 (autour de 570 nm) et 2 (autour 717 nm) respectivement aux ions Fe^{3+} et à la transition Fe^{3+}/Fe^{2+} concorde avec l'analyse géochimique de nos échantillons. Cependant l'attribution de la bande 1 à Mn^{2+} ne semble pas correcte car le manganèse n'a été détecté que dans les inclusions de prehnite (MA3-in). Même s'il pouvait émettre à des teneurs en deçà de la limite de détection, ces bandes ne seront pas aussi intenses. Il est difficile d'assigner la bande 2 aux ions VO^{2+} et Cr^{3+} d'autant plus qu'aucune étude à notre connaissance n'a pu mettre en évidence leur émission dans les prehnites. On peut également constater que le Cr n'est détecté que dans les échantillons taillés et polis. On peut donc penser à une contamination par un matériel de polissage tel que l'oxyde de chrome. Les pics satellites sont probablement dus aux faibles états de vibration du fer. De toute façon les éléments Eu, Tb et Dy n'ont pas pu être détectés dans les échantillons

Les trois bandes d'absorption qui ont été assignées aux ions Fe concordent avec la littérature. Cependant il est difficile de trancher sur les bandes autour de 590 nm qui sont également attribués au centre VO^{2+} et donc la teneur concorde avec le spectre d'absorption. Toutefois Nazarova et al., 1991 observèrent que cette bande apparaissait même dans les prehnites dépourvues de vanadium.

La cause des couleurs des prehnites est encore mal connue. On les attribue généralement aux théories de champs cristallin et des orbitales moléculaires. L'ion Pb^{2+} est jusqu'ici le seul élément dont l'émission (356 nm) cause la coloration orange ou brune hallochromatique des prehnites (Gaft et al., 2015). Les substitutions entre Fe^{3+} et Al^{3+} et les transferts de charge entre Fe^{3+} et Fe^{2+} causent respectivement les couleurs jaune et verte des prehnites (Winchell & Winchell, 1967). Ainsi, La forte émission de AU dans du vert et sa forte absorption dans le bleu donne sa couleur jaune. De même, l'émission de MA1 dans le vert et son absorption à la fois dans le bleu et le jaune donne sa coule verte. La double émission de MA2 et MA4 à la

fois dans le vert et le rouge lui confère une émission résultante dans le jaune (<http://www.courstechinfo.be/Hard/Couleurs.pdf>). Alors que leur absorption à la fois dans le bleu et le jaune produit leur couleur verte. On peut alors constater que la couleur verte claire de ces 2 échantillons comparée au vert de MA1 est due à leur faible niveau d'absorption dans le jaune.

Il ressort de cette analyse que la composition géochimique de nos différentes prehnites est presque la même, concordant avec celle de la littérature. La géochimie de la prehnite d'Australie est très proche de celle de la prehnite idéale, marquée par une pauvreté en éléments traces et en fer, une absence d'inclusions visibles, et une tendance plus alumino-carbonatée contrairement aux prehnites du Mali qui sont plus alumino-ferriques et marquées par des inclusions épidotiques. La couleur de ces prehnites est causée par les substitutions entre le Fe^{3+} et l'Al et les transferts de charge entre le Fe^{3+} et le Fe^{2+} .

4.3 IMPACTS DE LA DIFFERENCE ENTRE LES PREHNITES DU MALI ET D'AUSTRALIE SUR LEUR VALEUR ECONOMIQUE

Les prehnites du Mali et d'Australie ont presque la même structure cristalline et la même composition chimique malgré quelques différences notables :

- La structure cristalline de AU est plus perfectionnée que celle du Mali avec des lacunes de bandes spectrales correspondant aux vibrations de fer et aux domaines complexes.
- La composition géochimique de AU se rapproche plus de celle de la prehnite idéale. Contrairement aux prehnites du Mali, elle est sans inclusions visibles, pauvre en fer et en éléments traces, et est plus alumino-carbonaté que alumino-ferrique.

Toutefois il serait aberrant de généraliser les différences observées aux deux grands groupes de prehnite vue l'infirme nombre d'échantillons utilisés et le manque d'information sur les points d'échantillonnage. Même si on peut, à l'échelle de nos échantillons, évoquer la fragilité de la prehnite d'Australie à l'acide sulfurique contrairement à la fragilité de celles du Mali à l'oxydation, notons que ce ne sont pas ces paramètres qui garantissent la gamme de valeur de ces prehnites.

La valeur de la prehnite du Mali dépend surtout de sa forme spectaculaire, de sa grosseur et de ses inclusions alors que celle de l'Australie est surtout liée à son aspect flashy et à sa cristallisation fibroradiée. Les aspects transparence, couleur, dureté et même beauté sont largement partagés. En plus de la rareté des prehnites flashy, l'exploitation des prehnites d'Australie se fait de manière semi-industrielle avec une production bien contrôlée et un marché bien organisé (Boulliard, 2006). A l'opposé, l'exploitation de la prehnite du Mali se fait de façon artisanale avec une production non contrôlée et un marché mal organisé sur lequel la vente des prehnites se négocie en kilogramme et non en carat comme préconise la norme internationale (Boulliard, 2006). C'est ce mode de fonctionnement archaïque qui cause la sous-estimation des prehnites du Mali. Afin de booster la gamme de valeur des prehnites du Mali, l'Etat malien devrait dans un cadre global de la petite mine :

- Contrôler la production à travers la création des coopératives des artisans miniers autour desquelles les chaînes de valeur devront être développées pour la consommation locale ou d'autres activités connexes devront voir le jour afin d'assurer leur stabilité financière.
- Créer des comptoirs ou des circuits commerciaux officiels dans lesquels les échanges se feront selon les normes internationales.
- Axer la stratégie de marketing des prehnites sur leurs aspects spectaculaire et leur grosseur (très sollicité par les bijoutiers) qui n'existent presque pas ailleurs.
- Créer un cadre de réglementation, de formation, d'information et de financement de la mine artisanal ou de la petite mine.

CONCLUSION

Le but de ce travail était de caractériser les prehnites provenant du Mali et d'Australie à partir de leur analyse spectroscopique afin de mieux comprendre leur comportement spectral, leur structure cristalline et si possible leur différence.

Les échantillons étudiés ont une densité variant entre 2,89 et 2,97, un indice de réfraction compris entre 1,625 et 1,65 une biréfringence de 0,025 et ne montrant aucune variation au polariscope et à l'excitation aux UV.

Le spectre Raman des échantillons de prehnite ont presque le même modèle de base avec un maximum de 34 bandes spectrales subdivisées en trois groupes 114-782, 927-1135 et 3470-3483 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations et déformations des octaèdres et tétraèdres, de Al et Si et du groupe OH^- . Le spectre FTIR montre un maximum de 22 bandes correspondant essentiellement aux vibrations et déformations Ca et M-OH entre 400-600 cm^{-1} , Si-O et Al-O entre 600-1200 cm^{-1} et OH^- entre 1200-4000 cm^{-1} .

Le spectre d'émission de ces échantillons est composé d'une large et intense bande centrée autour de 570 nm et une bande peu intense centrée autour de 717 nm qui sont toutes assignées aux mouvements de Fe^{3+} . Leur spectre d'absorption est constitué de trois bandes centrées respectivement autour de 423, 590 et 943 nm et donc toutes attribuables aux transitions Fe^{3+} et Fe^{2+} à l'exception de la bande 590 nm qui peut également être assignée au centre VO^{2+} .

L'analyse géochimique des prehnites étudiées montre que la concentration des éléments majeurs sont sensiblement les mêmes avec quelques distances observées à MA3-in et MA4. Les éléments traces sont essentiellement concentrés en MA1, MA2, MA3 et MA3-in. La projection des terres rares normalisées aux chondrites de ces échantillons montre une anomalie négative de Ce et une anomalie positive de Sm. Les ratios XFe et %Al varient respectivement de 0 à 44,67% et de 16,79 à 24,64. Le calcul de la formule structurale de ces prehnites montre qu'elles sont très proches de la prehnite idéale à l'exception de MA3-in qui se rapproche plutôt des épidotes. La couleur de ces prehnites est causée par les substitutions entre le Fe^{3+} et l'Al et les transferts de charge entre les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .

La différence spectrale la plus importante entre ces deux types de prehnite est l'absence sur le spectre de la prehnite d'Australie des bandes situées avant le pic 163 cm^{-1} et des bandes 409, 432, 473, 674 et 772 cm^{-1} correspondant à certains modes de vibration du fer. Leur structure cristalline contient moins de défauts et est plus stable que celles du Mali. La composition chimique de la prehnite d'Australie est marquée par une pauvreté en éléments traces et en fer, une absence d'inclusions visibles, et par une tendance plus alumino-carbonatée contrairement à celle du Mali qui est alumino-ferrique et contient en plus des inclusions épidotiques.

La différence de gamme de valeur entre ces deux types de prehnite est liée au mode de gestion de leur marché depuis la production jusqu'à la vente qui est défavorable pour les prehnites du Mali.

BIBLIOGRAPHIE

- Addario G. W., Palfreyman W. D., Stewart A. J., Bultitude, J. M. & Chan R. A. (1980): Australia Geology. Atlas of Australian Resources, 3rd series, Division of National Mapping.
- Akasaka M., Hashimoto H., Makito K. & Hino R. (2003): 57Fe Mossbauer and X-ray Rietveld studies of ferrian prehnite from Kouragahana, Shimane Peninsula, J, Mineral, Petrol, Sciences, 98, pp 31-40.
- Arndt N. (2013): Formation and Evolution of the Continental Crust. *Geochemical Perspectives* 2(3), pp 405-533.
- Balan E. A., Saitta M., Mauri F. & Calas G. (2001): First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist*, 86, pp 1321–1330.
- Bellota N., Boyeta M., Doucelancea R., Bonnanda P., Savovb I. P., Plankc T. Elliott T. (2018): Origin of negative cerium anomalies in subduction-related volcanic samples: Constraints from Ce and Nd isotopes. *Chemical Geology*, 500 (15), pp 46-63
- Boulliard J. C. (2006) : Les minéraux. Sciences et Collections, Ed CNRS, 608p.
- Chamboredon R. (2015) : Caractérisation et origine des magmas alcalins et des fluides sous le massif volcanique du Jbel Saghro, Anti Atlas, Maroc. Thèse de Doctorat, Sciences de la Terre. Université Montpellier 215 p.
- Charpentier D., Buatier M., Jacquot E., Gaudin A. & Wheat G. (2011): Conditions and mechanism for the formation of iron-rich Montmorillonite in deep sea sediments (Costa Rica margin): Coupling high resolution mineralogical characterization and geochemical modeling. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Elsevier, 75 (6), pp 1397-1410.
- Cornaby S., Reyes-Mena A., Pew H. K., Moody P. W., Hughes T., Stradling A., Turner D. C. & Knight L. V. (2001): An XRD/XRF instrument for the microanalysis of rocks and minerals. *Meas, Sci, Technol*, 12, pp 676–683.
- Daher C. (2012) : Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications, Chimie théorique et/ou physique, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 226 p.
- Detrie T. A. (2008): Prehnite at the Atomic Scale: Al/Si Ordering, Hydrogen Environment, and High-Pressure Behavior. Master's these, University of Virginia Polytechnic Institute and State University, 84 p.
- Duéea C., Orbergerb B. C., Maubeca N., Laperchea V., Capara L., Bourguignona A., Bourrata X., El Mendilid Y., Chateigner D., Gascoind S., Le Guene M., Rodriguez C., Trotete F., Kadare M., Devauxe K., Olliere M., Pillièref H., Lefèvref T., Harangf D., Eijkelkampg F., Nolteg H., & Koertg P. (2019): Impact of heterogeneities and surface roughness on pXRF, pIR, XRD and Raman analyses: Challenges for on-line, real-time

- combined mineralogical and chemical analyses on drill cores and implication for “high speed” Ni-laterite exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 198, pp 1-17.
- Eaton-Magaña S. & Breeding C. M. (2016): An Introduction to Photoluminescence Spectroscopy for Diamond and Its Applications in Gemology. *Gems and Gemology*, 17 p.
- Franz G. & Liebscher A. (2004): Physical and chemical properties of the epidote minerals- An introduction. *Rev Mineral Geochem*, 56, p1-81.
- Garcia-Guinea J. (2004): The role of rare earth elements and Mn²⁺ point defects on the luminescence of bavenite. *Talanta*, 65, pp 54–61.
- Gavin P., Chevrier V., Ninagawa K., Gucsik A. & Hasegawa S. (2013): Experimental investigation into the effects of meteoritic impacts on the spectral properties of phyllosilicates on Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 118, pp 65–80.
- Gaft M., Reisfeld R. & Panczer G. (2015): *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Ed. Springer, 606 p.
- Haskin, L. A., Frey, F. A. & Wildeman, T. R. (1968): Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: *Origin and distribution of the elements* (L.H. Ahrens, ed.). *Intern. Ser. Monographs Earth Sci.*, 30, pp 889-912.
- Hashimoto M. (1966): On the prehnite-pumpellyite metagreywacke facies. *Journ. Geol. Soc. Japan*, 72, pp 253-265.
- Hellman L. P., Smith E. R. & Paul H. (1977): Rare Earth Element Investigation of the Cliefden Outcrop, N.S.W., Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 65, pp 155 – 164.
- Hirota, Y., Tamaki M. & Nakamura N. (2002): Rare earth element abundances in the CK chondrites including the Kobe meteorite. *Geochemical Journal*, 36, pp 309-322.
- Hurrell H. & Johnson M. L. (2016): *Gemstones: A complete color reference for precious stones of the world*. Ed. Chartwell Books, 320 p.
- Johnson M. L., Boehm E., Krupp H., Joachim L. V., Zang & Robert C. (1995): Kammerling: Gem-quality grossular-Andradite: A new garnet from Mali. *GEMS and Gemology*, pp 152-166.
- Lakshmi Reddy L., Endo T. & Siva Reddy G. (2012): *Electronic (Absorption) Spectra of 3d Transition Metal Complexes*. INTECH, 47 p.
- Laurs B.M. (2006) Update on prehnite from Australia. *Gems & Gemology*, Vol. 42, No. 2, pp. 177-178.
- Kuniyoshi S. & Liou J. G. (1975): Burial metamorphism of the Karmutsen volcanic rocks, Northeastern Vancouver Island, British Columbia. *American Journal of Science*, 276, pp 1096-1119.
- Mahueda, M. (1975): Iron-rich prehnite from the skarn of Sampo mine, Okayama Prefecture, Japan. (In Japanese) *Sci. Rept. Dept. Geol. Kyushu University*, 12, pp 91-100.

- Michaildis K., Kassoli-Fournaraki A., Ericson T., Filippidis A. & Godelitsas A (1995): Prehnite formation and metamorphic relations in the metagabbros of Orekastro ophiolite suite, Marcedonia, Greece. *GFF*, 117, pp 15-21.
- Marincea S. & Russo-Săndulescu D. (1996): Prehnite in calcic endoskarns from surduc: a look on a neglected mineral species in Romania. *Rom. J. Mineral Deposits*, 77, pp 55-71.
- Maslova O. A. (2015): Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes. Thèse Doctorat, Université d'Orleans, 191 p.
- Mironova-Ulmane N., Skvortsova V. & Popov A. I. (2016): Optical absorption and luminescence studies of fastneutron-irradiated complex oxides for jewellery applications Low Temperature. *Physics/Fizika Nizkikh Temperatur*, 42 (7), pp 743–747.
- Morata D., Aguirre L., Belmar M. & Morales S. (2003): Constrained very low grade metamorphic conditions based on prehnite chemistry. *10e Congreso Geológico chileno*, 5 p.
- Muñoz M., Aguirre L., Vergara M., Demant A., Fuentes F. & Fock A. (2010): Prehnite-pumpellyite facies metamorphism in the Cenozoic Abanico Formation, Andes of central Chile (33°50'S): chemical and scale controls on mineral assemblages, reaction progress and the equilibrium state. *Andean Geology*, 37 (1), pp 54-77.
- Nakamura G. R. (1974): Determination of REE, Ba, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, pp 757-775.
- Narasimha Reddy S., Rao P. S., Ravikumar R. V. S. S. N. & Reddy B. J. (2001): EPMA, Optical, EPR and IR spectral studies of prehnite. *Mineral J, Phys*, 75A (4), pp 429-432.
- Shabani A. A. T. (2011): Occurrence of Prehnite, Pumpellyite and Garnet in Biotite from Granitic Rocks of the Canadian Appalachians: A Mineral Chemistry Study Using Electron Microprobe. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran* 22(2) pp 135-142.
- Thompson A. B. (1971): P CO₂ in Low-Grade Metamorphism; Zeolite, Carbonate, Clay Mineral, Prehnite Relations in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O. *Contrib. Mineral, and Petrol*, 33, pp 145-161.
- Rasse M. (2010) : Carte géologique du Mali. Atlas Mali. Jeune Afrique.
- Romain-Latu R. (2006) : Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques. Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 171 p.
- Rossier D. (2012) : La nature des roches volcaniques et le lien avec leur formation. *Saga Information*, 321, 20 p.
- Wheeler R. S., Browne P.R.L. & Rodgers K. A. (2001): Iron-rich and iron-poor prehnites from the Way Linggo epithermal Au-Ag deposit, southwest Sumatra, and the Heber geothermal field, California. *Mineralogical Magazine*. Vol. 65, pp 397-406.

Winchell A.N. & Winchell H. (1967) Prehnite. Elements of Optical Mineralogy, part II, Descriptions of minerals, 4th ed., J. Wiley & Sons, pp. 359-361.

<https://www.gems-plus.com/voyage-inde-avril-2013.php>

<https://www.juwelo.fr/bijoux-prehnite/>

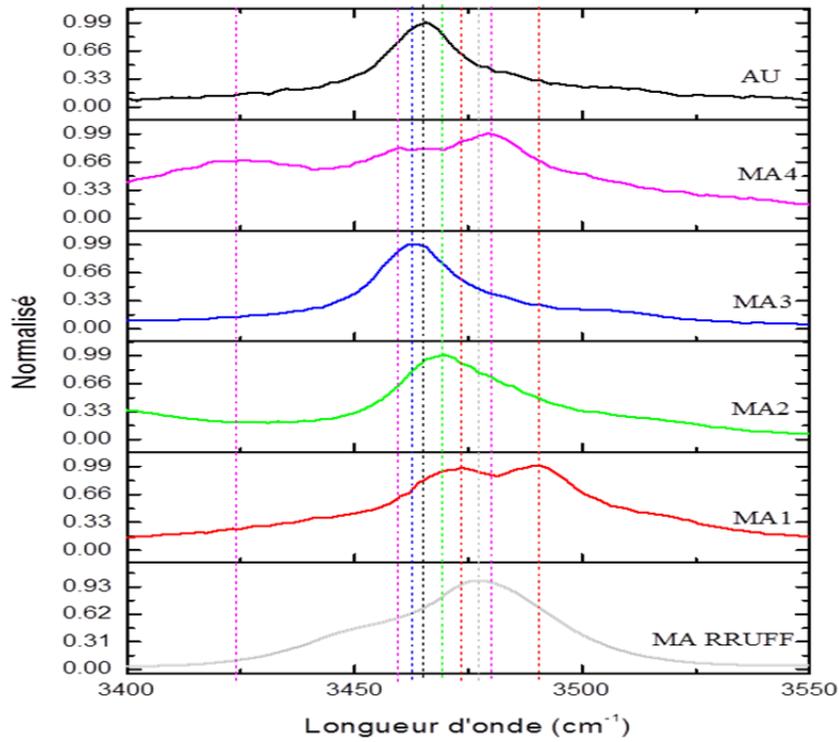
<https://www.gemmo.eu/fr/prehnite.php>

<https://www.mindat.org/min-3277.html>

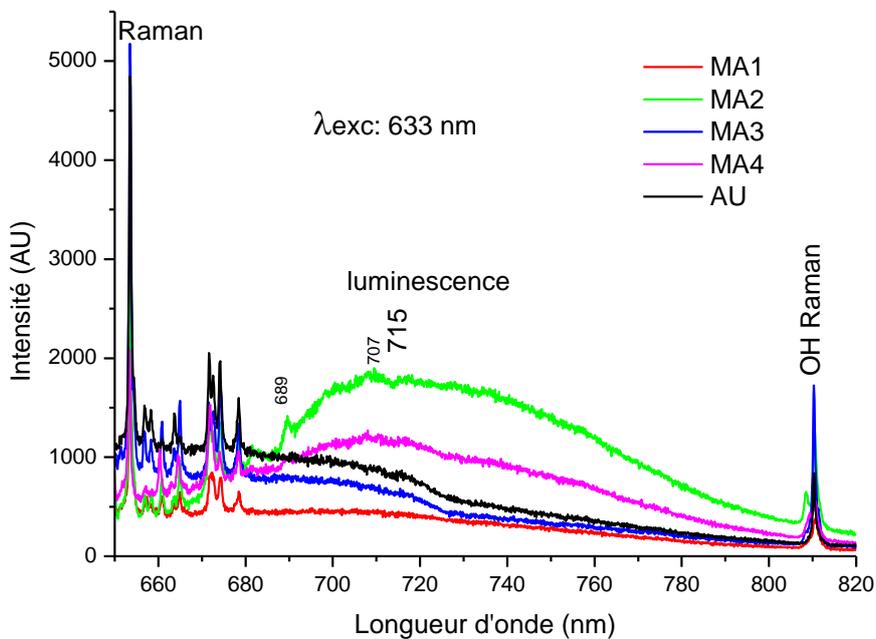
<http://www.courstechinfo.be/Hard/Couleurs.pdf>

ANNEXE

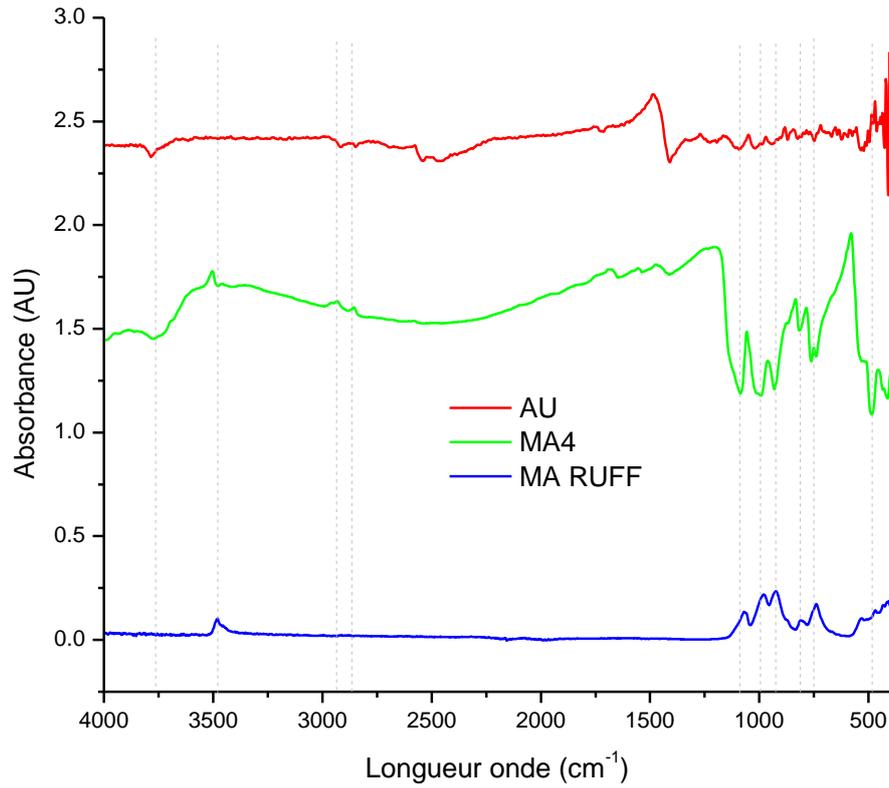
Annexe 1



A : Spectres Raman dans la gamme des vibrations OH ($3400 - 3550 \text{ cm}^{-1}$) des échantillons de prehnite excités à 473 nm comparés à celui de MA RRUFF



B : Spectres de photoluminescence entre $475 - 850 \text{ nm}$ des échantillons de prehnites excités à 633 nm



C : Spectres infrarouges entre 400-4000 nm des échantillons de prehnites comparés à celui de MA RRUFF



D : Projection des prehnites étudiés dans le diagramme CaO-(Al₂O₃+ Fe₂O₃)-SiO₂ de Thomson (1971) modifié

Annexe 2

A : Teneur en oxyde des échantillons étudiés (XRF) comparée à ceux de la littérature

Oxydes	MA1	MA2	MA3	MA3-in	MA4	AU	MA Ref	A	B	C	D	E
SiO ₂	46,00	45,84	46,01	38,71	49,06	45,52	43,71	41,67	40,87	43,12	42,56	45,61
CaO	23,72	22,97	23,82	21,02	25,61	26,40	27,2	27,25	25,5	27,12	27,15	26,36
Al ₂ O ₃	24,91	26,06	25,94	27,04	15,35	23,79	24,72	24,44	27,03	24,19	24,15	24,19
Fe ₂ O ₃	1,46	1,02	0,50	8,45	5,19	0,11		1,03	1,2	0,48	2,57	1,67
VO ₂	0,18	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02						
MnO	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00			0,14	0,03	0,02	0,02
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,05		0,18		0,04	0,04	0,04
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,02	0,10	0,00		0,12		0,03		0,07
Cl	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00						
FeO								0,32	0,39			
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01						0,03
MgO	0,00	0,00	0,00	1,55	0,00	0,00		0,25	0,32			0,12
Na ₂ O								0,18				0,01
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				0,01	0,01	
H ₂ O+	3,63*	3,58*	3,63*	3,43*	4,54*	4,08*	4,37	4,44	4,31			4,38
Total	96,28	95,95	96,29	97,35	95,35	95,90	95,63	95,44	95,45	95,02	96,49	98,12
Ca/Al	0,952	0,882	0,918	0,777	1,668	1,110	1,100	1,115	0,943	1,121	1,124	1,090

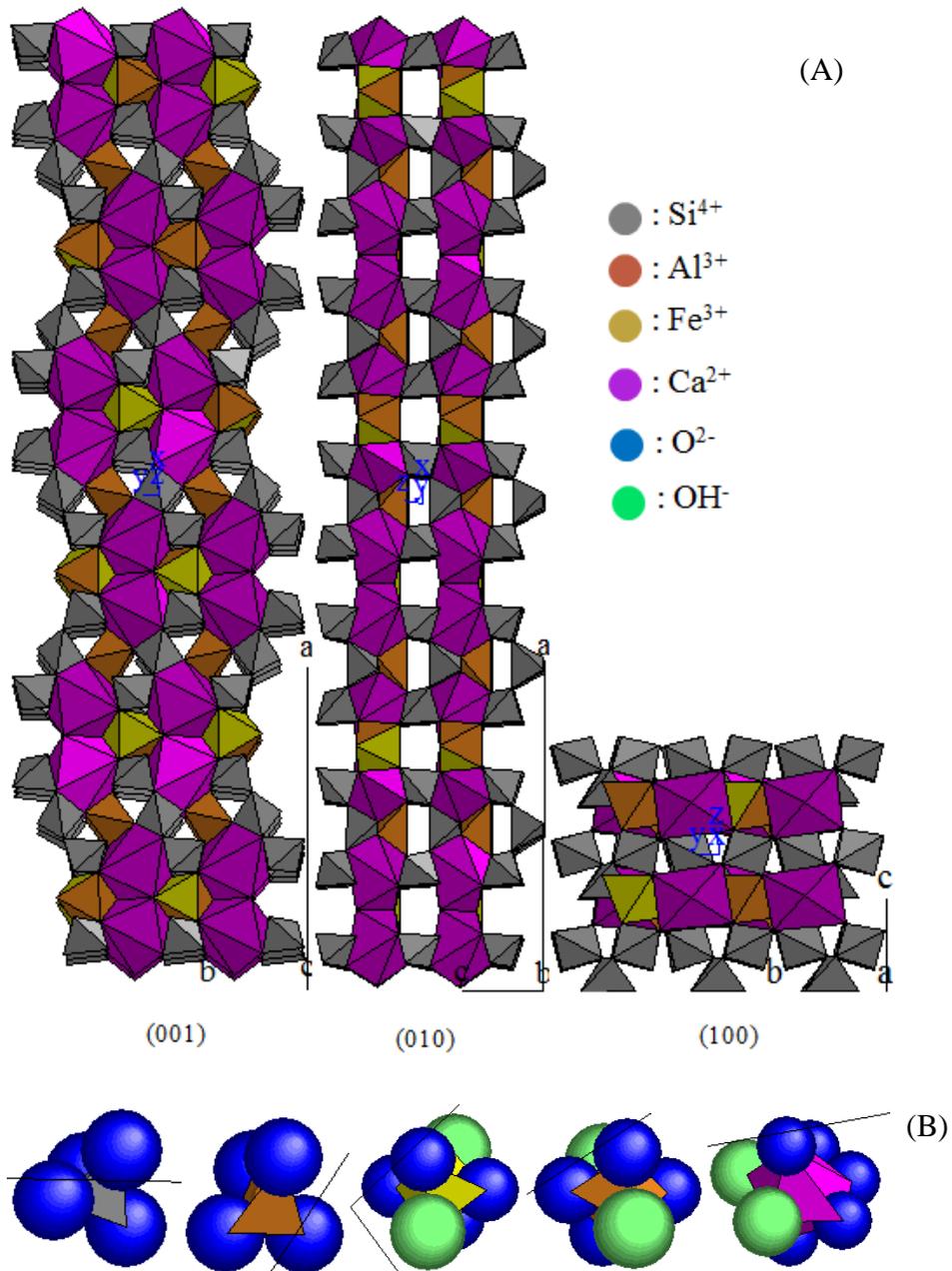
* : Calculé ; A : Dana (1892) ; B : Marincea et Russo-Săndulescu (1996) ; C : Narasimha Reddy et al. (2001) ; D : Downs (2006) ; E : White et al. (2017), Total : somme des oxydes sans H₂O inclus,

B : Teneur en ppm (XRF) des prehnites étudiées

Echantillons	MA1 (ppm)		MA2 (ppm)		MA3 (ppm)		MA-in (ppm)		MA4 (ppm)		AU (ppm)	
	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ	σ
Bal	395329	8490	388782	4759	398350	4683	349156	5701	508646	5562	459447	4205
Si	246010	3009	248124	2058	245609	2061	216786	1996	211789	2770	217490	1971
Ca	193934	3382	190123	2201	194405	2248	179929	2402	169070	3030	192891	2211
Al	150840	5060	159705	4338	156795	4206	171459	4827	75048	3666	128691	3482
Fe*	11708	614	8290	266	4006	184	70837	1004	33533	837	820	102
V	1212	65	298	32	77	22	171	39	132	48	117	31
Ba	119	148	237	135	222	141						
Sm	90	27	107	26	80	25	126	33				
Ce	74	83					170	103				
Cr	69	36	22	24	46	33	182	43			49	
Nd	68	21	63	20	59	20	81	25				
La	67	34	70	32	70	33	73	41				
Pr	21	7	22	7	15	7	25	9				
Ga	15	9	38	10	43	10	27	10	22	13	34	10
Y	5	3					34	5	7	4		
Sr	3	2			8	2	606	17				
Zr							28	7				
W									296	87	67	
As							23	10				
Ni							80	53				
Ti							142	129	550	157		
Mn							1392	226				
Mg							10879	7069				
K							1165	262			390	
Cl							1808	53				
P							180	118				
S							93	35	123	62		
Total	999563		995880		999787		1005451		999216		999997	

σ : Erreur sur la mesure ; * : fer total

Annexe 3



Structure cristalline de la prehnite 5969 [4] de Mincrust (Akasaka et al., 2003) (A) et position des atomes d'oxygène et d'hydroxyle sur leurs tétraèdres et octaèdres (B)