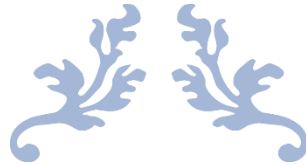




Université Claude Bernard



Lyon 1



DÉTERMINATION DES FACTEURS PHYSICO-
CHIMIQUES À L'ORIGINE DU CHANGEMENT DE
COULEUR DANS L'AXINITE



12 SEPTEMBRE 2019
DIPLOME UNIVERSITAIRE DE GEMMOLOGIE DE LYON
Loïc Lescuyer

Table des matières

Remerciements	2
Introduction.....	3
I/ L'axinite	4
Découverte de l'axinite.....	4
Propriétés gemmologiques	4
Gisements.....	5
Structure de l'axinite	5
II/ Présentation des échantillons.....	8
III/ Le phénomène du changement de couleur.....	10
IV/ Les instruments utilisés lors de cette étude	14
Le matériel de gemmologie conventionnelle.....	14
Observation	14
La balance hydrostatique	14
Informations structurales.....	15
Informations chimiques.....	17
Le matériel d'analyse en laboratoire.....	18
Les techniques d'informations structurales	18
Les techniques d'information chimique.....	20
V/ Résultats bruts des différentes analyses en laboratoire	23
L'étude structurale	23
L'analyse Raman.....	23
L'analyse FTIR	27
L'étude chimique.....	28
Les analyses XRF	28
La luminescence :	30
La spectroscopie VIS-NIR :	32
VI/ Interprétation et discussion.....	34
VII/ Conclusion	36
Bibliographie.....	37
Table des illustrations.....	37

Remerciements

Je tenais à rédiger ce mémoire en commençant par remercier tous ceux qui m'ont aidé et soutenu dans ce projet de diplôme universitaire de gemmologie.

Cela commence avant tout par Gérard Panczer, notre référent tout au long de cette formation et qui fut là pour nous guider dans nos travaux et notre réflexion. Sans lui, beaucoup d'interprétations de résultats auraient été fastidieuses voire impossible car sans nous mâcher le travail, il nous donna les pistes nécessaires pour avancer et corrélérer nos analyses.

Je tiens aussi à remercier Amaury et Elvis, qui furent d'excellents camarades de promotion et avec qui je pu échanger sur nos travaux et avancer dans mes recherches.

Anne Laurent et Judith Roux, mes collègues de travail à l'ING, furent aussi derrière moi et suivirent mes avancées et je les en remercie.

Pour finir je tiens à remercier mes proches, et plus particulièrement mon père et ma compagne, pour leur soutien indéfectible et leur bienveillance à mon égard lorsqu'il fut question de travailler sur ce D.U.

Merci à tous !



*Figure 1: Photo d'un viking avec sa hache à l'origine du terme axinite
Source : Grimfrost.com*

Introduction

Intrigué par le phénomène spectaculaire du changement de couleur sous différentes sources d'illumination (*color-change* en anglais), j'ai souhaité aborder ce sujet sur une gemme encore peu étudiée. En effet, les pierres telles qu'alexandrite, corindon, grenat, spinelle, ... ont largement été étudiées et travailler sur l'une de ces gemmes n'aurait été que redite de nombreux articles et publications à ce sujet.

Néanmoins, il existe d'autres pierres gemmes qui ont une variété *color-change* mais dont il n'y a eu que peu d'études sur ce sujet. C'est le cas de l'axinite, borosilicate hydroxyl de calcium et d'aluminium, pierre gemme prisée par les collectionneurs plutôt que par la bijouterie-joaillerie. Cette pierre possède en effet une variété *color-change* peu connue, même au sein du monde gemmologique, dont la couleur passe de l'orange en lumière incandescente au violet en lumière froide.

J'ai donc décidé de traiter ce sujet dans mon mémoire de diplôme universitaire de gemmologie. L'objectif est ainsi d'établir quelle variété d'axinite est *color-change* pour ensuite essayer de déterminer quels sont les facteurs physico-chimiques à l'origine de ce phénomène de changement de couleurs dans l'axinite.

Pour se faire, 2 axinites brutes et 8 axinites facettées ont été sélectionnées pour leur effet changement de couleur et étudiées par gemmologie conventionnelle et scientifiques à l'aide de techniques optiques et chimiques non destructives de laboratoire.

I/ L'axinite

Découverte de l'axinite

L'axinite a été décrite pour la première fois par le minéralogiste Jean-Baptiste Romé de L'Isle à la fin du XVIII^e siècle dans la région de l'Oisans en France. C'est néanmoins René-Just Haüy qui lui donne le nom d'axinite en se basant sur le terme grec "axinè", voulant dire hache, en faisant référence aux arêtes du brut (Fig.1): "*Le nom d'axinite, fait allusion à la disposition qu'ont les cristaux à prendre une forme qui présente comme un tranchant de hache vers le bas de la facette x*", René-Just Haüy [1].

Le terme d'axinite regroupe 4 sous-variétés :

- Ferro-axinite
- Mangano-axinite
- Magnésio-axinite
- Tinzénite qui est la série continue entre les pôles purs de fer et de manganèse

En effet, l'axinite est une série continue entre les pôles ferreux, manganifère et magnésien, c'est-à-dire qu'il y a substitution des éléments chimiques Fe^{2+} , Mn^{2+} et Mg^{2+} entre eux.

Propriétés gemmologiques

Pour plus de clarté, je vais résumer ces propriétés sous forme de tableau (Tab 1):

Tableau 1: Propriétés gemmologiques de l'axinite d'après [2]

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	- (Fe) : $Ca_2FeAl_2BO(OH)(Si_2O_7)_2$ - (Mg) : $Ca_2MgAl_2BO(OH)(Si_2O_7)_2$ - (Mn) : $Ca_2MnAl_2BO(OH)(Si_2O_7)_2$
Classe minéralogique	Sorosilicate : Borosilicate hydroxylé de calcium, fer et aluminium
Système cristallin	Triclinique
Clivage	Net selon les directions : {001}, {110} et {011}
Résistance aux chocs	Fragile
Dureté	6,5 à 7

Indices de réfraction (n)	1,665 à 1,705
Biréfringence (Δn)	0,008 à 0,013
Densité	3,15 à 3,35; la densité étant grandissante avec la teneur en Mn
Pléochroïsme	Trichroïsme intense : -violet/jaune, jaune-vert/brun-rouge, brun-orangé
UV	Inerte sauf la variété Magnésio-axinite qui réagit aux UVL et UVC

Gisements

L'axinite se trouve en divers endroits à travers le monde, voici néanmoins une liste non-exhaustive des diverses localités :

- France : Bourg d'Oisans; localité historique d'où fut identifiés les premiers échantillons.
- Pakistan : Baltistant, Baluchistant, Ganache; principaux gisements actuels d'axinite. Nous y trouvons des axinites ferrifères et manganifères.
- Tanzanie : Arusha; seul gisement connu actuellement produisant des magnésio-axinites de qualité gemme.

Nous trouvons aussi des axinites dans les pays suivants mais dans des productions beaucoup plus réduites : Australie, Brésil, Italie, Kenya, Mexique, Russie, Sri Lanka, Suisse et USA.

Structure de l'axinite

L'axinite est un sorosilicate et plus précisément un borosilicate hydroxylé de calcium, fer et aluminium inscrit dans un système triclinique. J'ai modélisé sa structure moléculaire grâce au logiciel CaRine; structure que l'on peut voir sous différentes orientations (Figures 2, 3 et 4).

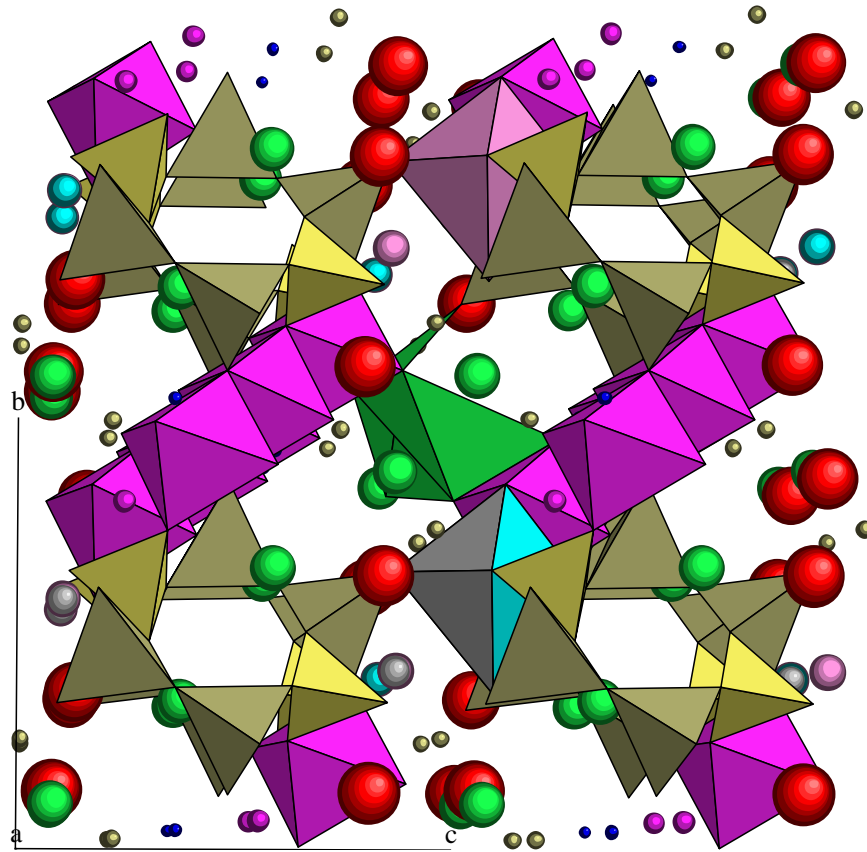


Figure 2: Structure de l'axinite en vue projetée selon l'axe a (tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés entre eux en marron ; octaèdre alumineux $[\text{AlO}_6]^{6-}$ en violet ; octaèdre ferreux $[\text{FeO}_6]^{6-}$ déformé en bleu ; octaèdre magnésien $[\text{MgO}_6]^{6-}$ déformé en gris ; octaèdre manganèse $[\text{MnO}_6]^{6-}$ en rose ; tétraèdres $[\text{BO}_4]^-$ en jaune ; oxygène en rouge, hydrogène en bleu foncé)

Nous retrouvons bien la structure d'un sorosilicate à travers les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés par paires par l'un de leurs sommets. Nous pouvons aussi constater la présence des tétraèdres borates $[\text{BO}_4]^-$ ainsi que les octaèdres de fer, manganèse et magnésium.

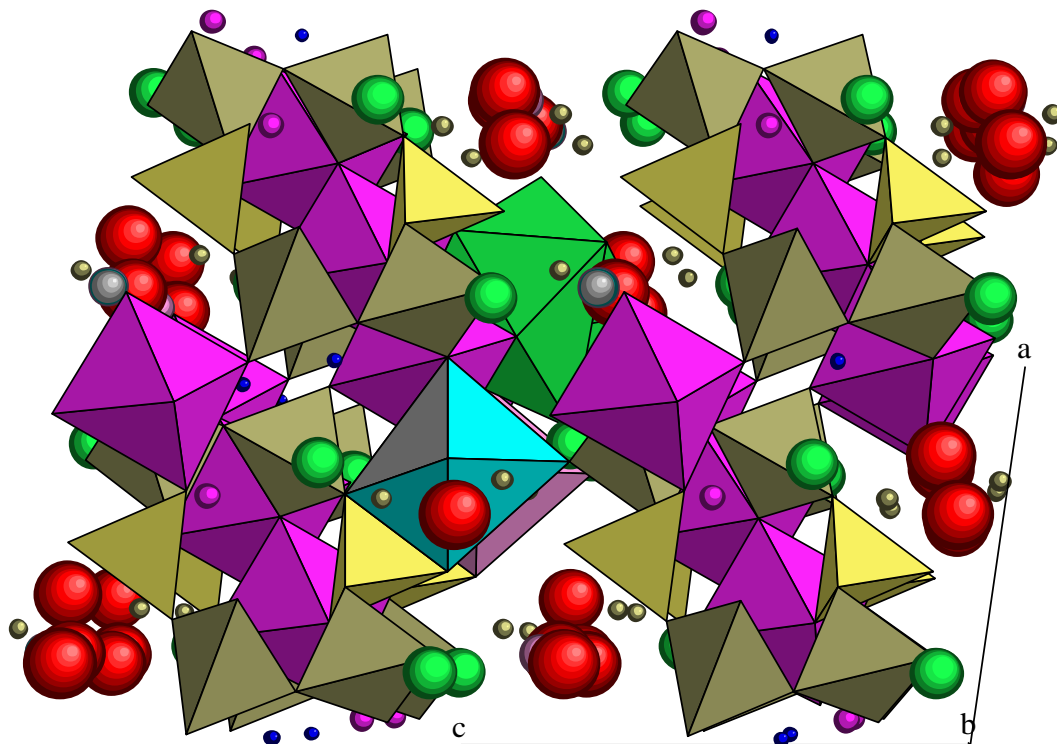


Figure 3: Structure de l'axinite en vue projetée selon l'axe b (tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés entre eux en marron ; octaèdre alumineux $[\text{AlO}_6]^{6-}$ en violet ; octaèdre ferreux $[\text{FeO}_6]^{6-}$ déformé en bleu ; octaèdre magnésien $[\text{MgO}_6]^{6-}$ déformé en gris ; octaèdre manganèse $[\text{MnO}_6]^{6-}$ en rose ; tétraèdres $[\text{BO}_4]$ en jaune ; oxygène en rouge, hydrogène en bleu foncé)

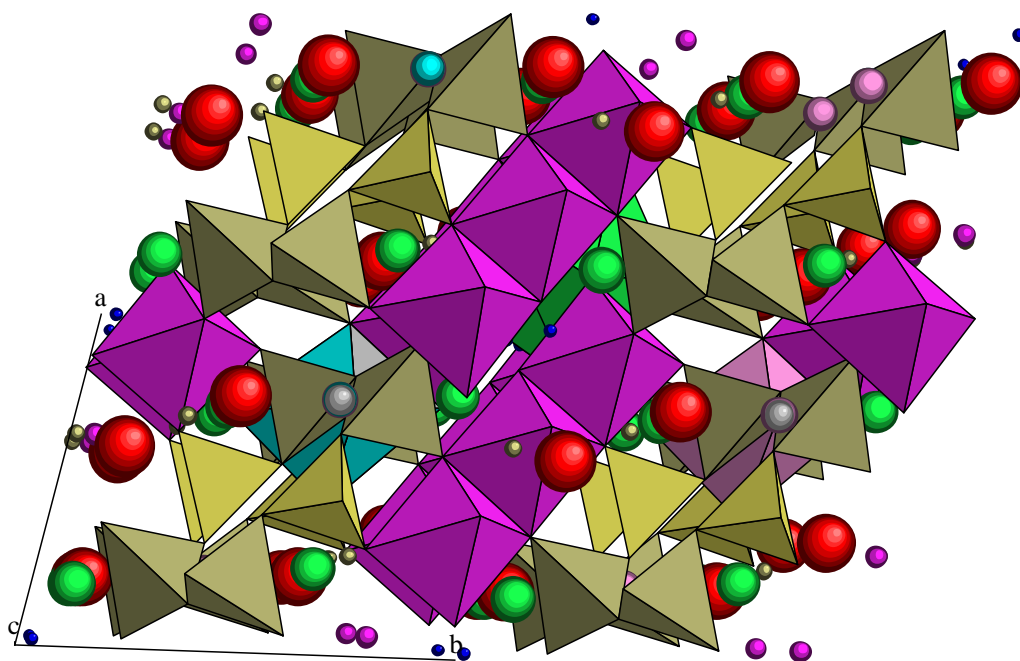











Figure 4: Structure de l'axinite en vue projetée selon l'axe c (tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés entre eux en marron ; octaèdre alumineux $[\text{AlO}_6]^{6-}$ en violet ; octaèdre ferreux $[\text{FeO}_6]^{6-}$ déformé en bleu ; octaèdre magnésien $[\text{MgO}_6]^{6-}$ déformé en gris ; octaèdre manganèse $[\text{MnO}_6]^{6-}$ en rose ; tétraèdres $[\text{BO}_4]$ en jaune ; oxygène en rouge, hydrogène en bleu foncé)

II/ Présentation des échantillons

Le tableau 2 regroupe les principales informations de gemmologie conventionnelle de mes échantillons analysés, à savoir leur nom, photo, indices de réfraction, biréfringence et densité.

Tableau 2: Echantillons d'axinite étudiées avec photographie, indice, biréfringence et densité.

Nom	Photo	n	Δn	densité
Brut		$\approx 1,68$	n.d	3.25
Plaque		≈ 1.67	n.d	3.24
CC1		1.671 - 1.682	0.011	3.18
CC2		1.669 – 1.681	0.012	3.12
CC3		1.671 – 1.683	0.012	3.23

CC4		1.670 – 1.683	0.013	3.17
CC5		1.671 – 1.683	0.012	3.27
Oval 1		1.672 – 1.683	0.011	3.19
Oval 2		1.669 – 1.682	0.013	3.20
Oval 3		1.671 – 1.683	0.012	3.22

III/ Le phénomène du changement de couleur

Le phénomène du changement de couleur (*color-change* en anglais) dans une pierre consiste en une couleur observée qui varie en fonction de la lumière éclairant celle-ci.

En effet, certains minéraux absorbent le vert-jaune et laisse passer le reste de la lumière visible, à savoir le violet-bleu et le orange-rouge. Ainsi, en fonction du type de lumière éclairant la pierre, incandescente (axée sur le rouge) ou froide, lumière naturelle solaire, (axée sur le bleu), ces minéraux présenteront des couleurs différentes.

La pierre typique de ce phénomène est l'alexandrite qui est rouge sous lumière incandescente et verte sous lumière froide (Fig.5).

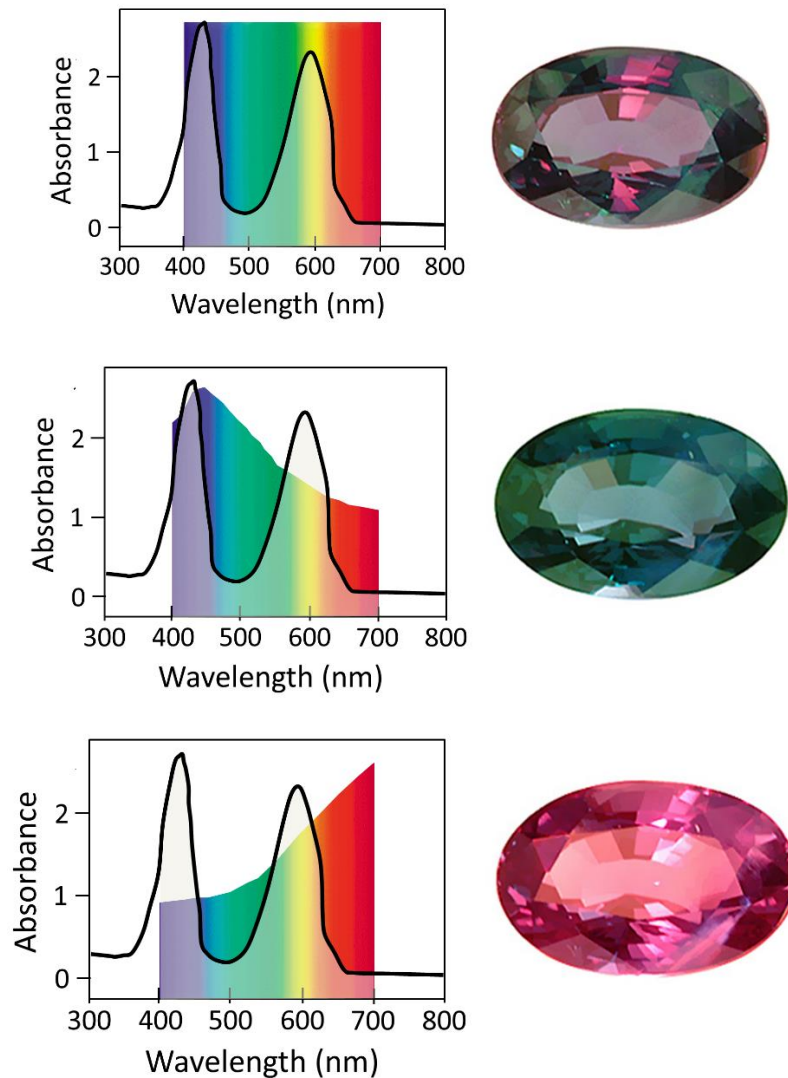


Figure 5: Spectre d'absorption et photos d'une alexandrite observées respectivement sous lumière blanche, froide et selon [2]





Comme nous pouvons le voir, il y a une forte bande d'absorption centrée vers 590 nm (jaune) et une autre vers 430 nm (violet-bleu). Ce qui a pour conséquence de voir la pierre verte lorsqu'elle est éclairée par une source lumineuse dite froide et rouge par une source lumineuse incandescente.










D'après le site de référence *Geminterest* et [4], seules quelques minéraux, notamment parmi la variété axinite-(Mg) qui peut présenter un changement de couleur passant du violet-brun en lumière incandescente au bleu en lumière froide.




Dans le cas des échantillons d'axinite sélectionnés, la variation de couleur passe du violet en lumière froide à l'orange-brun sous lumière incandescente.

Le tableau 3 récapitule la variation de couleur présente dans mes échantillons d'axinite lorsque l'on varie d'une source lumineuse à l'autre.

Tableau 3 : Photos des échantillons sélectionnés observés sous lumière froide et lumière incandescente

Échantillon	Lumière froide	Lumière incandescente
Brut		
Plaque		

CC1	 A dark, pear-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing almost black.	 A reddish-brown, pear-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing dark red.
CC2	 A dark, pear-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing almost black.	 A reddish-brown, pear-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing dark red.
CC3	 A dark, oval-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing almost black.	 A reddish-brown, oval-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing dark red.
CC4	 A dark, pear-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing almost black.	 A reddish-brown, pear-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing dark red.
CC5	 A dark, pear-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing almost black.	 A reddish-brown, pear-shaped diamond with a complex facet pattern, showing significant absorption of light, appearing dark red.

Oval 1	 A photograph of an oval-cut diamond under white light. The diamond is light brownish-yellow with some internal inclusions and facets visible.	 A photograph of the same oval-cut diamond under a yellowish light. The color appears significantly darker, more brownish, and the facets are more pronounced.
Oval 2	 A photograph of an oval-cut diamond under white light. The diamond is a medium brown color with prominent facets and some internal inclusions.	 A photograph of the same oval-cut diamond under a yellowish light. The color is much darker, appearing almost blackish-brown.
Oval 3	 A photograph of an oval-cut diamond under white light. The diamond is very dark, appearing almost black, with some facets visible.	 A photograph of the same oval-cut diamond under a yellowish light. The color is extremely dark, appearing almost black.

Nous pouvons constater que l'ensemble des échantillons présentent un changement de couleur, même si celui de l'Oval 1 est très léger, ce qui à première vue ne semblait pas attendu. Cela sera discuté plus tard dans la partie analyse des données.

IV/ Les techniques analytiques utilisés lors de cette étude

Pour réaliser cette étude, j'ai utilisé aussi bien du matériel de gemmologie « traditionnel » que du matériel de laboratoire, me permettant ainsi d'analyser mes échantillons de la manière la plus complète possible.

Il est important de noter que toutes ces analyses sont non destructives.

Le matériel de gemmologie conventionnelle

Le matériel de gemmologie dite « conventionnelle » regroupe les éléments suivants : les instruments d'observation, la balance hydrostatique, le polariscope, le réfractomètre, le dichroscope et le spectroscopie.

Observation

L'observation des échantillons fut réalisée en premier lieu à l'aide d'une loupe X10 aplanétique et achromatique puis dans un second à l'aide d'une loupe binoculaire X7 à X45 de la marque VWR VisiScope 350.

Ces observations en lumières transmises et réfléchies ont permis de déterminer le type d'inclusions présentes dans les échantillons analysés.

La balance hydrostatique

La balance hydrostatique est une balance permettant de mesurer la masse de la gemme dans l'air puis dans l'eau afin de calculer la densité des échantillons.

En effet, la densité se définit par le rapport de masses volumiques entre un matériau et celui de l'eau :

$$d = \frac{\text{masse volumique gemme}}{\text{masse volumique eau}}$$

A l'aide du principe d'Archimède, qui stipule que « tout corps plongé dans un fluide au repos, entièrement mouillé par celui-ci ou traversant sa surface libre, subit une force verticale, dirigée de bas en haut et opposée au poids du volume de fluide déplacé. Cette force est appelée *poussée d'Archimède* », on peut obtenir la densité d'une gemme en mesurant sa masse dans l'air et dans l'eau et en appliquant la formule suivante :

$$d = \frac{\text{masse gemme dans l'air}}{\text{masse gemme dans l'air} - \text{masse gemme dans l'eau}}$$

Informations structurales

Les instruments suivants nous donnent des informations sur la structure même des échantillons.

Le polariscope

Le polariscope est un instrument constitué de 2 filtres polariseurs superposés et leurs directions de polarisation est croisée à 90°, empêchant ainsi toute lumière de passer.

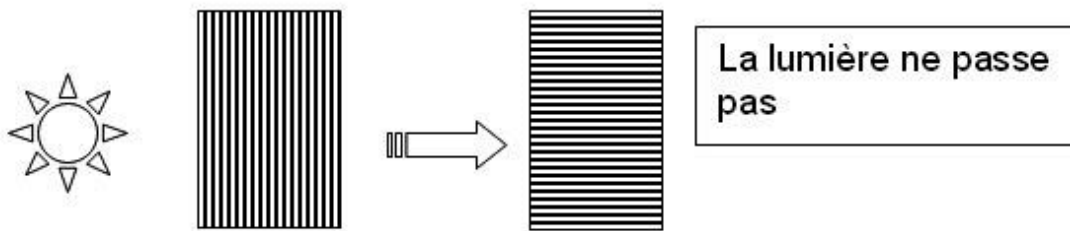


Figure 6: Schéma du fonctionnement d'un polariscope
Source : cours ING

L'insertion d'un échantillon entre les 2 filtres peut entraîner des modifications d'observations de la lumière en fonction de l'agencement atomique de la pierre : matériau cristallin, amorphe, microcristallin.

Le tableau ci-dessous résume les cas de figure théoriques d'observation lorsque l'on fait pivoter la pierre sur elle-même:

Tableau 4: Résultats d'observations au polariscope

Observation	Interprétations
Pierre éteinte	Matériau amorphe ou cristal cubique = matériau isotrope
Pierre laissant passer la lumière tous les $\frac{1}{4}$ de tour	Matériau cristallin autre que cubique = matériau anisotrope
Pierre laissant constamment passer la lumière	Matériau microcristallin

Une gemme isotrope optiquement ne va interférer avec un rayon lumineux qu'en le déviant et le ralentissant lorsqu'il la pénètre.

Une gemme anisotrope optiquement va scinder le rayon incident en 2 rayons lumineux (ordinaire et extraordinaire) polarisés à 90° l'un de l'autre.

Le polariscope permet donc une première approche quant à la structure de la gemme.

Le réfractomètre

Le réfractomètre est un instrument basé sur le principe de réfraction interne de la lumière et permet de mesurer les indices de réfraction d'une gemme ainsi que sa biréfringence.

Il permet aussi de déterminer le caractère et le signe optiques de la gemme permettant ainsi d'en savoir quant à la structure du cristal étudié.

Voici un schéma retraçant le parcours de la lumière au sein du réfractomètre :

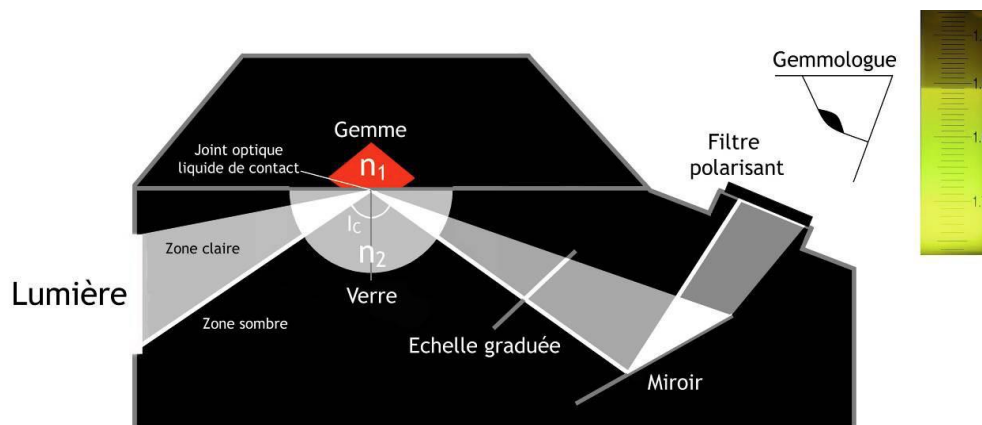


Figure 7: Schéma d'un réfractomètre

Source : cours ING

Le gemmologue ne fait que lire sur l'échelle graduée la ou les valeurs d'indice de réfraction correspondant à la limite entre la zone éclairée et la zone sombre. Il peut ainsi en déduire les informations susnommées en faisant pivoter la pierre sur elle-même.

Le tableau ci-dessous résume les différentes observations et interprétations possibles :

Tableau 5: Résultats d'observations au réfractomètre

Observation	Interprétations	
1 limite d'ombre	Matériau isotrope	
2 limites d'ombre	Matériau anisotrope	→ 2 limites fixes ou 1 limite fixe et 1 limite variable : matériau uniaxe
		→ 2 limites variables : matériau biaxe

Le dichroscope

Le dichroscope est un instrument permettant de détecter le pléochroïsme d'une pierre. Le pléochroïsme consiste en l'absorption sélective de la lumière suivant la direction d'observation de la gemme, entraînant une couleur apparente de la pierre variable suivant son angle d'observation.

Ce phénomène n'existe que pour les pierres anisotropes, pierres qui scindent les rayons lumineux en deux et entraînent une absorption différente de la lumière.

Informations chimiques

Les instruments suivant nous donnent des informations quant à la composition chimique des matériaux analysés.

Le spectroscope

Le spectroscope est un instrument qui décompose la lumière incidente en l'ensemble des rayons monochromatiques qui la composent. Dans le cas de la lumière blanche, on peut donc voir le spectre sous forme d'arc-en-ciel :



Figure 8: Spectre de la lumière blanche

Source : cours ING

Lorsqu'on observe une gemme à travers le spectroscope, on observe la lumière qui a traversé la gemme. Dans de nombreux cas, on pourra observer des raies ou des bandes noires correspondant aux longueurs d'ondes qui ont été absorbées par la gemme. Cela nous donne donc le spectre d'absorption de la gemme, spectre qui peut être caractéristique de certaines pierres comme le rubis, l'émeraude, ...



Figure 9: Spectre d'absorption du rubis présentant bandes et raies d'absorption

Source : cours ING

Les techniques d'analyse en laboratoire

Les techniques d'informations structurales

Ces techniques d'analyses ont pour objectif d'apporter des informations quant à la structure du matériau étudié. Ces informations regroupent notamment les groupements moléculaires et les types de liaisons qui ont lieu.

La spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN est une technique non destructive d'observation et de détermination des composantes moléculaires d'un matériau. Elle est basée sur le principe de la diffusion Raman qui consiste en la diffusion inélastique d'un photon lorsque celui-ci interfère avec un milieu. En effet, lors de cet effet, il se produit un échange énergétique entre le photon et la matière et cela se traduit par une perte d'énergie de la part du photon et donc par une augmentation de sa longueur d'onde.

Le décalage en énergie va correspondre à une absorption bien spécifique du milieu lui permettant de vibrer suivant différents modes de vibration :

- Stretching (ou étirement)
- Bending (ou flexion)
- Antisymmetric stretching
- Antisymmetric bending

L'excitation Raman se fait par un laser continu à une longueur d'onde spécifique que l'on peut modifier en fonction de l'échantillon car il se peut que certains groupements (luminescence intrinsèque) ou éléments chimiques (luminescence extrinsèque des ions de transitions ou des terres-rares) présents dans le milieu fluorescent à certaines longueurs d'ondes. Dans le cas de l'axinite, je n'ai utilisé que la source excitatrice à 473 nm car j'avais trop de fluorescence à 633nm.

Le détecteur d'un spectroscope Raman va réceptionner les photons ayant subi une diffusion Raman et quantifier leur décalage énergétique afin de tracer un graphe permettant de visualiser les différents pics Raman. Ces décalages vont correspondre à des énergies de vibration des groupements atomiques ("moléculaires") exprimées en nombres d'onde relatifs (cm^{-1}) agencés de manière bien spécifique nous donnant ainsi de nombreuses informations sur l'échantillon analysé.

Des filtres polariseurs peuvent être ajoutés au niveau de la source excitatrice et du détecteur afin d'étudier l'influence de la polarisation sur la diffusion Raman de cristaux anisotropes. Dans le cas de l'axinite, l'utilisation de filtres polariseurs s'est révélée non pertinente sur les résultats obtenus.

Dans le cadre de mes analyses en spectroscopie Raman, j'ai manipulé sur un spectromètre de type Microspectromètre RAMAN Horiba Jobin-Yvon ARAMIS avec une source excitatrice à 473 nm avec un réseau de 1800 traits/mm et une résolution spectrale de 0.5 cm^{-1} (Fig 12).



Figure 10: Photo du spectromètre Raman ARAMIS utilisé au laboratoire
Source : plateforme CECOMO

L'absorption infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est basée sur le fait que les atomes ou molécules vibrent à des fréquences bien spécifiques correspondant à des absorptions d'énergie photonique dans le domaine de l'infrarouge. Dans notre cas, il s'agit de l'infrarouge moyen, allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Ces modes de vibration sont spécifiques à la composition chimique mais aussi et surtout à l'agencement spatial et aux liaisons qui ont lieu dans le milieu étudié.

La spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR en anglais) diffère d'une spectroscopie d'absorption « classique ». En effet, un spectromètre FTIR va convertir l'interférogramme résultant par transformée de Fourier en un spectre en nombres d'onde (cm^{-1}). Une fois l'ensemble du spectre désiré balayé, les données sont traitées par l'ordinateur qui va retracer l'absorption quantitative pour chaque longueur d'onde analysée.

A l'université, nous avons réalisé nos analyses sur un spectromètre FTIR de la marque Perkin Elmer FT-IR GX -Auto-image sur la gamme 4500 à 500 cm^{-1} (Fig 11).



Figure 11: Photo du spectromètre FTIR Perkin Elmer utilisé
Source : Plateforme CECOMO

Les techniques d'information chimique

Les techniques d'analyse suivantes ont trait à la chimie du matériau, à savoir sa composition chimique, ses impuretés et l'influence de ces éléments chimiques sur la lumière.

La fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse chimique basée sur la fluorescence d'un matériau lorsqu'il est soumis à un rayonnement X. Chaque élément chimique fluoresce à une longueur d'onde précise, il est possible, en balayant un spectre plus ou moins large du champs X, de déterminer la nature des éléments chimiques présents dans un matériau mais aussi d'en déterminer les proportions relatives en fonction du pic d'intensité relative pour chaque longueur d'onde émise.

C'est une technique précieuse pour l'analyse gemmologique. Cependant, les émissions X des éléments de numéro atomique inférieur à Mg ne peuvent être détectées. Les éléments tel que H, B, Be, Li, O, N ne peuvent donc pas être dosés.

Pour effectuer ces mesures, nous nous sommes servis d'un spectromètre à fluorescence X portable de marque NITON XL3t 980 GOLDD +, spectromètre par analyse dispersive en énergie (ED-XRF en anglais), c'est-à-dire qu'il mesure l'énergie du photon détecté avant de la convertir en longueur d'onde et donc de déterminer la nature de l'élément chimique.



*Figure 12: Photo du spectromètre ED-XRF utilisé au laboratoire
Source : Gérard Panczer*

L'absorption optique UV-Vis-NIR

L'absorption optique consiste à envoyer un faisceau polychromatique de lumière blanche ainsi que de rayonnement UV et proche infrarouge à travers le matériau translucide à transparent et de récupérer en sortie le signal qui est parvenu à traverser le matériau sans être absorbé.

C'est exactement le même principe qu'avec un spectroscope portable à réflexion diffuse ou l'échantillon (transparent ou opaque) est illuminé et pour lequel la lumière non absorbée est collectée via une fibre optique et dispersée (réseau) et analysée par un détecteur CCD déterminant quelles sont les raies et bandes d'absorption du matériau. Cela nous renseigne ainsi sur les différents éléments chromogènes (qui sont à l'origine de la couleur) du matériau.

L'analyse de l'absorption optique des axinites a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Vis-NIR Ocean Optics avec sphère intégrante (Fig 13).



*Figure 13: Photos du spectromètre Ocean Optics utilisé au laboratoire
Source : Gérard Panczer*

V/ Résultats bruts des différentes analyses en laboratoire

Cette partie a pour but de montrer les résultats obtenus lors des diverses analyses. Ils sont classés dans un premier lieu quant à l'étude structurale, à savoir l'étude via spectromètre Raman et le spectromètre FTIR, puis dans un second temps ce qui trait à la composition chimique, par le biais des spectromètres XRF et d'absorption Vis-NIR ainsi que la luminescence.

L'étude structurale

L'analyse Raman

L'analyse Raman a été effectuée avec une source excitatrice à 473 nm car la fluorescence était trop importante avec une source à

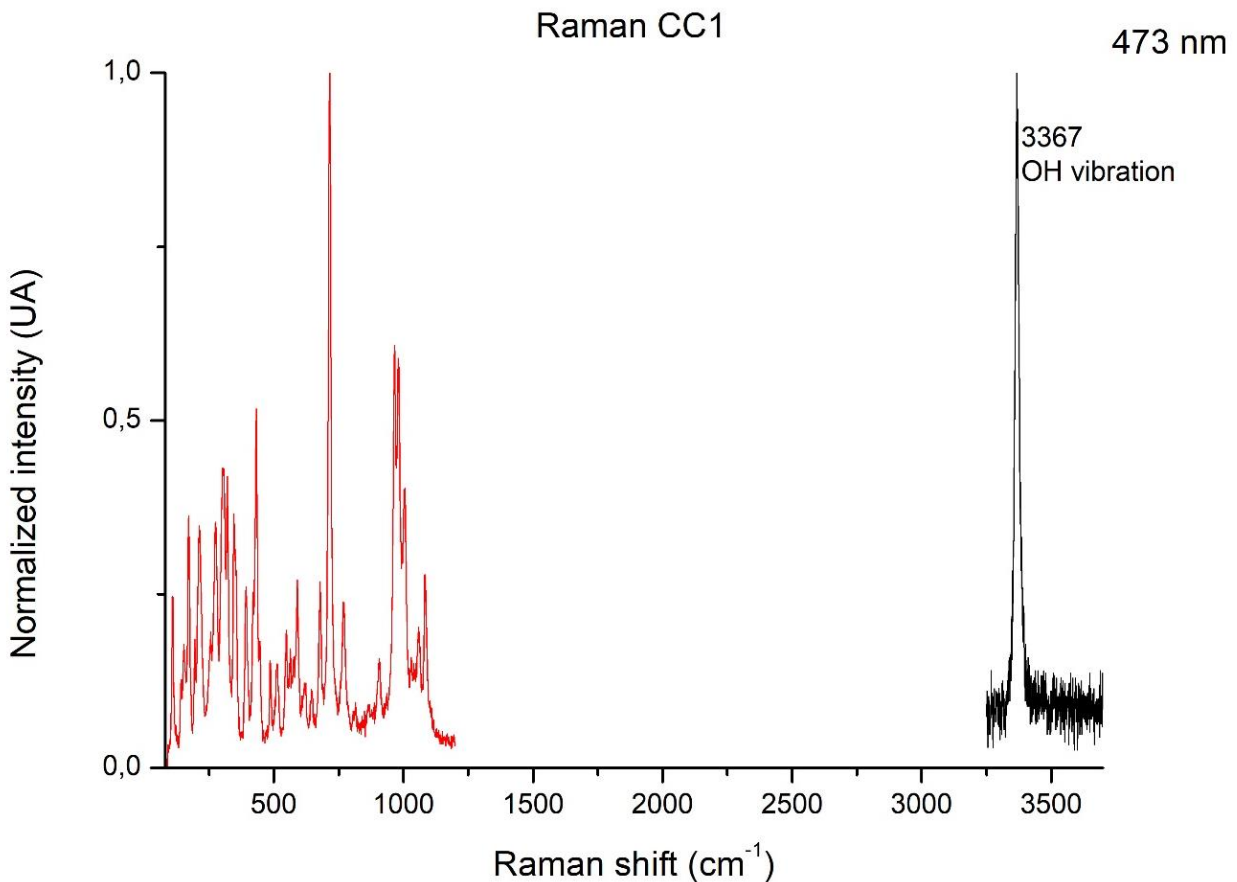


Figure 14: Spectre Raman de l'échantillon CC1 (Exc. 473 nm)

C'est le spectre Raman typique (Fig 14) de l'ensemble des échantillons analysés avec de 100 à 1250 cm^{-1} les différents modes de vibration structurale de l'axinite et dans la bande spectrale de 3250 à 3700 cm^{-1} le pic vibrationnel des OH, d'après [5].

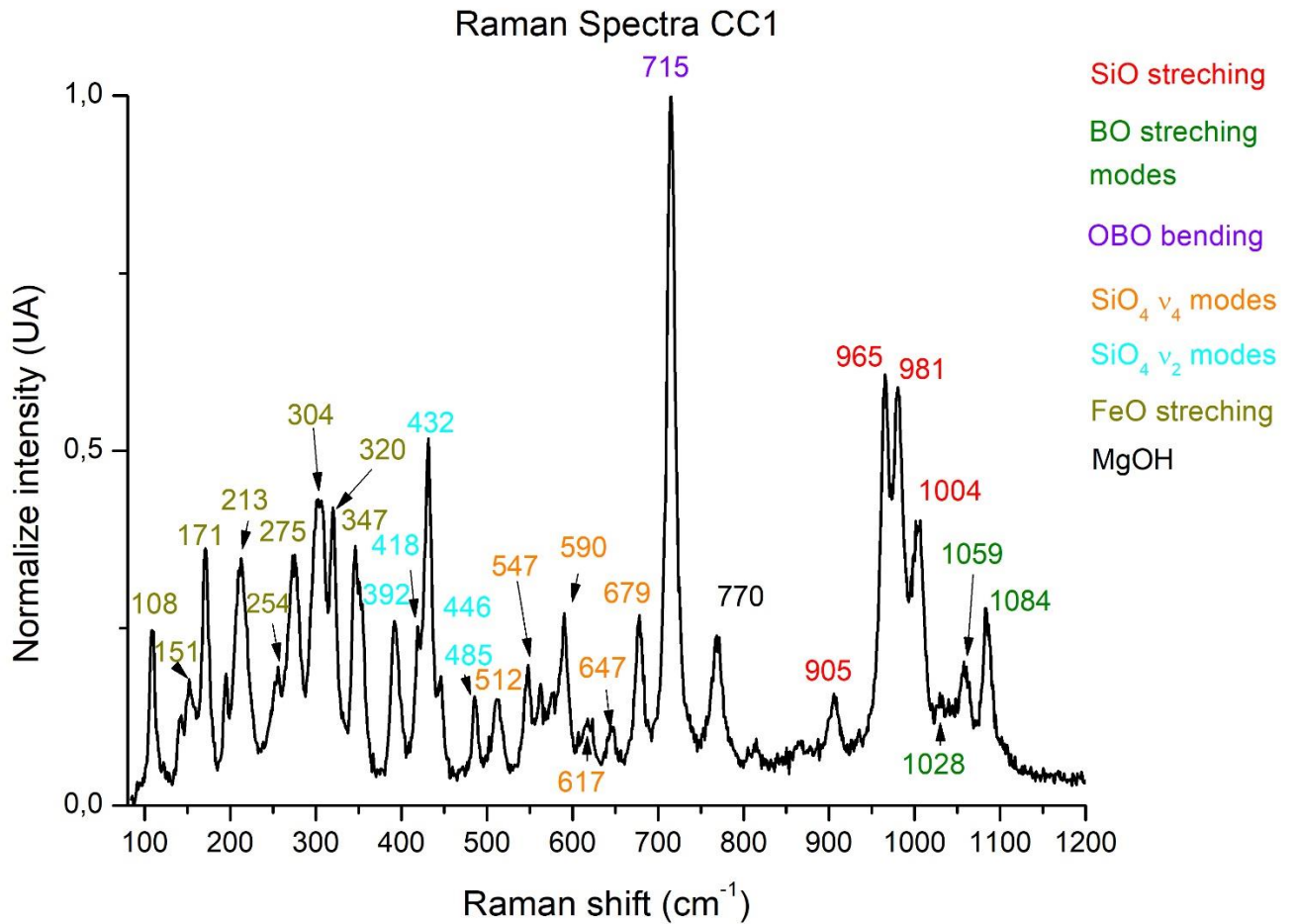


Figure 15: Spectre Raman détaillé de l'échantillon CC1 sur la zone 80-1200 cm^{-1} (Exc. 473 nm). Les modes de vibrations sont indexés d'après [3].

Sur le spectre ci-dessus sont notifiés les différents pics d'intensité relevés par le spectromètre sur la gamme 80-1200 cm^{-1} . Chaque pic ou groupe de pics a été attribué à un mode de vibration pour un groupement moléculaire précis d'après [5], comme par exemple les pics à 905, 965, 981 et 1004 cm^{-1} qui correspondent au stretching de la liaison SiO.

Spectres de référence RRUFF

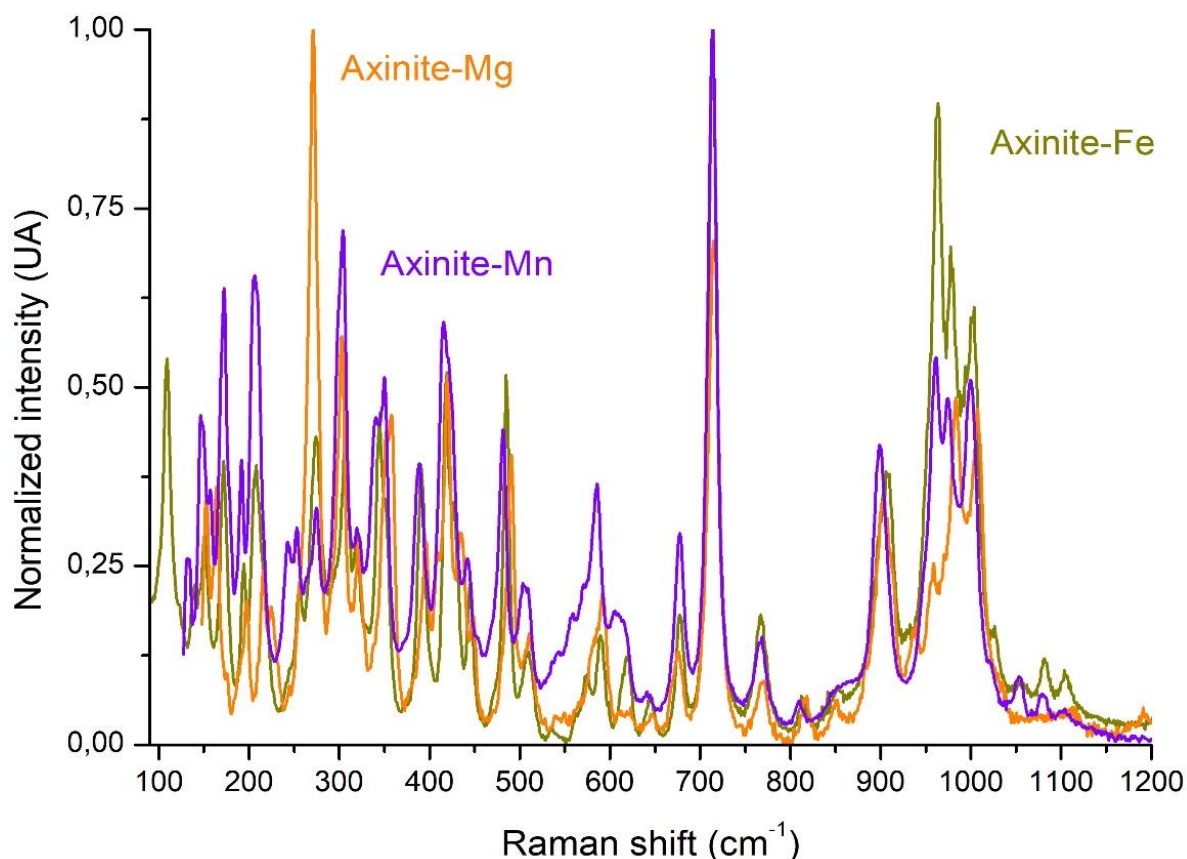


Figure 16: Spectres des références RRUFF des ferro; mangano et magnésio-axinite

Le graphique ci-dessus présente les spectres de référence dans la base de données RRUFF des échantillons **RRUFF ID**: R050061 ; R061121 et R070133 qui correspondent respectivement à une axinite – (Fe) ; une axinite – (Mn) et une axinite – (Mg).

Il est à noter que ce ne sont pas des pôles totalement purs de cette série continue. C'est pourquoi les différences entre les spectres sont relativement faibles. Voici les compositions chimiques exactes, déterminées par analyses ICP, de chacune de ces références :

-Axinite – (Fe): $\text{Ca}_{2.00}(\text{Fe}^{2+}_{0.73}\text{Mg}_{0.20}\text{Mn}_{0.07})\text{Al}_{2.00}\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$

-Axinite – (Mn): $(\text{Ca}_{1.93}\text{Mn}_{0.07})_{\Sigma=2}(\text{Mn}^{2+}_{0.87}\text{Zn}_{0.08}\text{Fe}^{2+}_{0.05})_{\Sigma=1}(\text{Al}_{1.95}\text{Fe}^{3+}_{0.05})_{\Sigma=2}\text{BSi}_{4.00}\text{O}_{15}(\text{OH})$; OH and B assumed by stoichiometry

-Axinite – (Mg): $\text{Ca}_{4.00}(\text{Mg}_{1.86}\text{Al}_{0.08}\text{Mn}_{0.06})_{\Sigma=2}\text{Al}_{4.00}[\text{B}_2(\text{Si}_{7.92}\text{Al}_{0.08})_{\Sigma=8}\text{O}_{30}](\text{OH})_2$; B and OH not measured but assumed by stoichiometry

Spectres de référence RRUFF

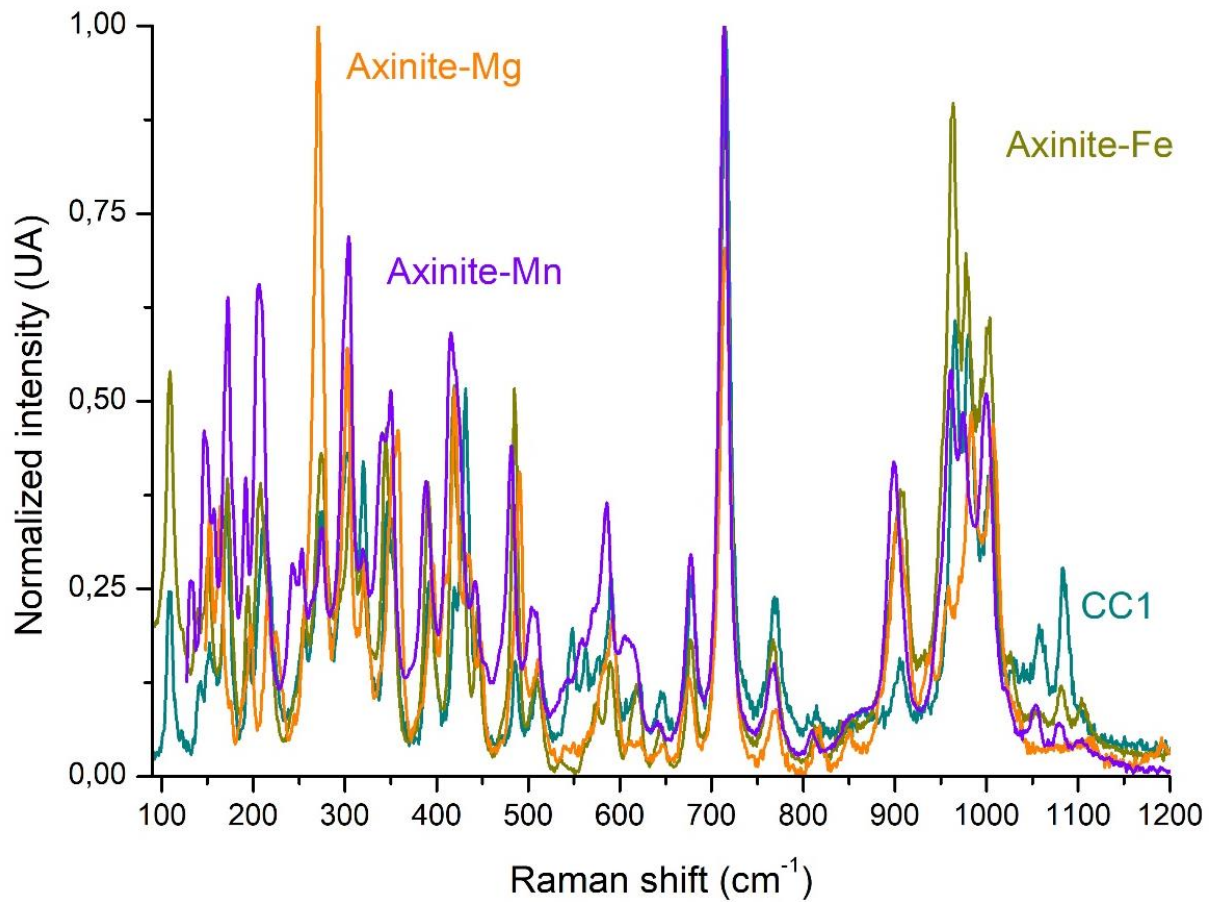


Figure 17: Spectre de l'échantillon CC1 comparé aux spectres des références RRUFF.

Ce graphique permet de conforter les analyses de gemmologie conventionnelle quant à la nature de mes échantillons. Je n'ai représenté que l'échantillon CC1 pour plus de lisibilité.

L'analyse FTIR

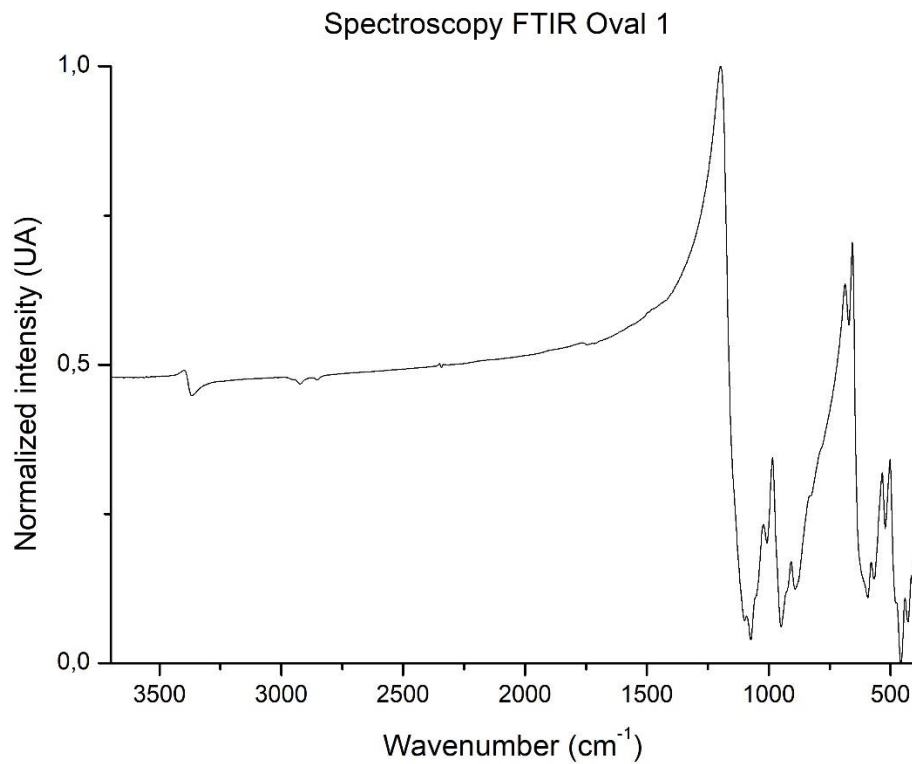


Figure 18: Spectre FTIR de l'échantillon Oval 1

Comme nous pouvons le voir, le spectre est cohérent sur la gamme 500-1200 cm^{-1} puis devient atone à partir de 1200 cm^{-1} . Ceci s'explique par les trop grandes dimensions de mes échantillons, ce qui empêche la bonne transmission du signal au détecteur et donc faussa mes mesures.

Ce fut le même résultat pour l'ensemble de mes échantillons et il fut donc décidé de ne pas prendre en compte ces analyses quant à la discussion du sujet car celles-ci n'apportent aucune information supplémentaire par rapports à mes spectres Raman.

L'étude chimique

Les analyses XRF

Chaque échantillon a été analysé 3 fois de manière à faire une étude statistique des mesures. Ce sont donc des valeurs moyennes qui seront affichés dans les tableaux 6 et 8. Les éléments majeurs (constitutifs de la formule structurale) seront exprimés en % d'oxydes. Les éléments traces (<1 % atomique) seront exprimés en ppm (parties par million).

Tableau 6: Mesures XRF des éléments majeurs des références *mineral data* et échantillons en pourcentage d'oxyde

Éléments majeur des échantillons en pourcentage d'oxydes									
SAMPLE	Pôle Fe	Pôle Mn	Pôle Mg	Brut	CC2	CC4	CC5	PLAQUE	OVAL 1
SiO ₂	42,16	42,23	44,63	48,41	43,45	44,70	46,17	46,96	43,62
CaO	19,76	19,70	20,83	19,95	20,33	20,46	20,72	20,09	19,65
Al ₂ O ₃	17,88	17,91	18,93	20,75	16,23	16,98	18,20	19,76	16,18
B ₂ O ₃	6,11	6,12	6,46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FeO	12,60	0,00	0,00	6,13	6,66	8,19	7,46	5,49	3,54
MgO	0,00	0,00	7,48	1,82	1,71	0,00	2,01	2,61	0,00
MnO	0,00	12,46	0,00	4,49	0,52	0,53	1,21	6,30	5,60

Les données XRF des éléments majeurs des pôles purs proviennent des références *mineral data* (Handbook of Mineralogy) [6], [7] et [8].

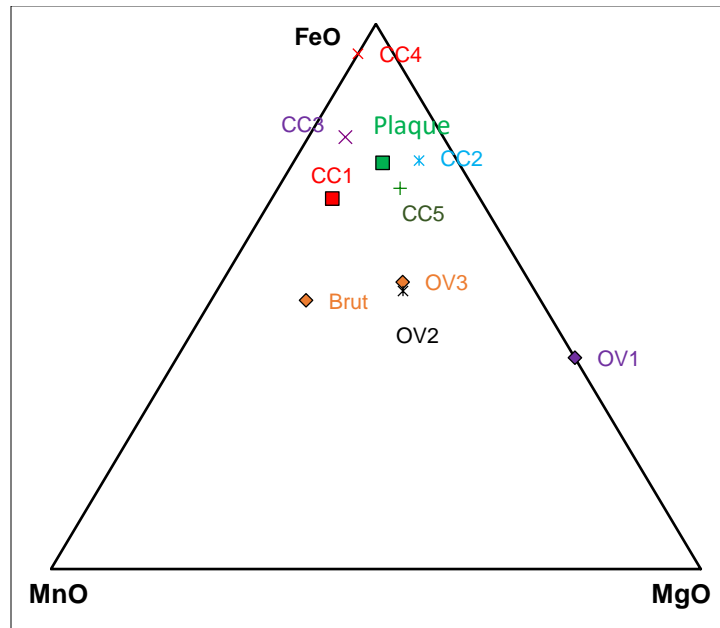


Figure 19: Diagramme triangulaire des échantillons analysés selon les pôles purs FeO, MnO et MgO

Le diagramme triangulaire (Fig 19) distribue les échantillons analysés par rapport aux 3 pôles purs de l'axinite : le pôle ferreux, le pôle manganifère et le pôle magnésien.

Nous pouvons constater que la plupart des échantillons ont une forte teneur en Fe^{2+} avec un ratio entre Mn^{2+} et Mg^{2+} d'environ 3:1. Seul l'échantillon Oval 1 dénote avec l'absence de Mn^{2+} et une prédominance en Mg^{2+} , le plaçant proche du pôle magnésien.

Les éléments chimiques majeurs nous ayant permis de positionner les échantillons dans la série continue de l'axinite, je me suis ensuite penché sur les éléments traces afin de voir si des éléments chimiques chromogènes pouvaient intervenir dans l'absorption lumineuse.

Le tableau 8 résume la présence des principaux éléments mineurs mis en évidence lors de l'analyse XRF de chaque échantillon. Là encore, ce sont des valeurs moyennées sur 3 analyses. Les variations d'éléments traces étant trop différentes selon les échantillons sélectionnés, j'ai préféré organiser le tableau 8 par ordre alphabétique.

Tableau 7: Mesures XRF des éléments traces présents dans les échantillons d'axinite étudiés en ppm. Les erreurs sur la mesure sont indiquées en italique.

SAMPLE	Éléments mineurs en ppm									
	Brut	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	Plaque	Oval 1	Oval 2	Oval 3
K	1415	634	630	618	490	233	1287	640	788	155
K Error	<i>272</i>	<i>224</i>	<i>234</i>	<i>234</i>	<i>237</i>	<i>77</i>	<i>269</i>	<i>270</i>	<i>262</i>	<i>83</i>
Cr	24	140	193	118	164	61	0	116	95	150
Cr Error	<i>15</i>	<i>41</i>	<i>40</i>	<i>44</i>	<i>45</i>	<i>14</i>	<i>0</i>	<i>58</i>	<i>52</i>	<i>53</i>
Nd	75	0	0	45	33	17	39	0	0	58
Nd Error	<i>25</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>22</i>	<i>18</i>	<i>7</i>	<i>21</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>22</i>
S	5551	178	0	0	0	0	773	378	505	0
S Error	<i>101</i>	<i>14</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>47</i>	<i>42</i>	<i>50</i>	<i>0</i>
Sr	2	369	209	252	130	332	7	6	35	12
Sr Error	<i>1</i>	<i>12</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>8</i>	<i>12</i>	<i>3</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>3</i>
V	0	64	79	210	104	86	0	66	101	0
V Error	<i>0</i>	<i>28</i>	<i>33</i>	<i>36</i>	<i>33</i>	<i>22</i>	<i>0</i>	<i>38</i>	<i>39</i>	<i>0</i>
Zn	502	297	143	261	186	265	940	234	259	375
Zn Error	<i>82</i>	<i>31</i>	<i>24</i>	<i>29</i>	<i>27</i>	<i>29</i>	<i>84</i>	<i>50</i>	<i>33</i>	<i>34</i>
Zr	0	0	0	86	4	85	31	0	0	0
Zr Error	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>7</i>	<i>1</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>

Nous pouvons noter par XRF la présence de Cr dans la quasi-totalité des échantillons, sauf pour ce qui de la plaque.

Le vanadium est aussi présent dans la plupart des pierres.

Nous verrons dans la partie discussion des résultats les corrélations que nous pouvons faire entre cette analyse chimique et les spectres de luminescence et d'absorption.

La luminescence :

L'analyse de luminescence a été effectuée à l'aide du spectromètre ARAMIS sous excitation à 473 nm et un réseau de détection de 600 traits/mm dans la gamme 480 à 900 nm.

Le graphique ci-dessous (Fig 20) retrace l'intensité absolue des pics de luminescence pour l'ensemble des échantillons à ma disposition.

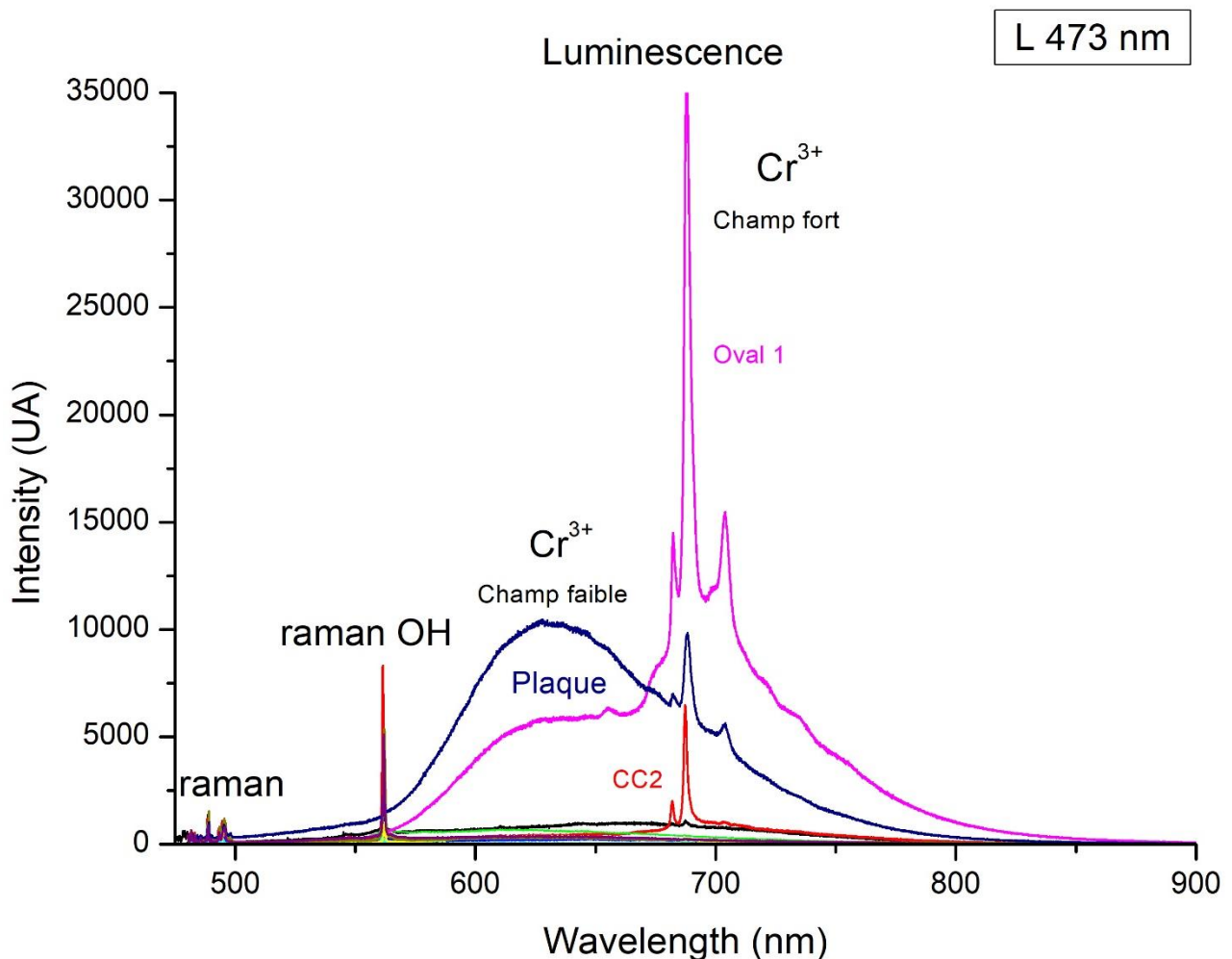


Figure 20: Spectres de la luminescence des échantillons d'axinite sous excitation à 473 nm

La luminescence sous excitation à 473nm permet de séparer les échantillons en 2 catégories : les échantillons CC2, Oval 1 et Plaque d'un côté et les autres de l'autre.

Le premier groupe présente une forte luminescence avec des pics d'intensité supérieurs à 5000 coups (UA) tandis que le second groupe présente lui aussi une luminescence mais beaucoup plus faible.

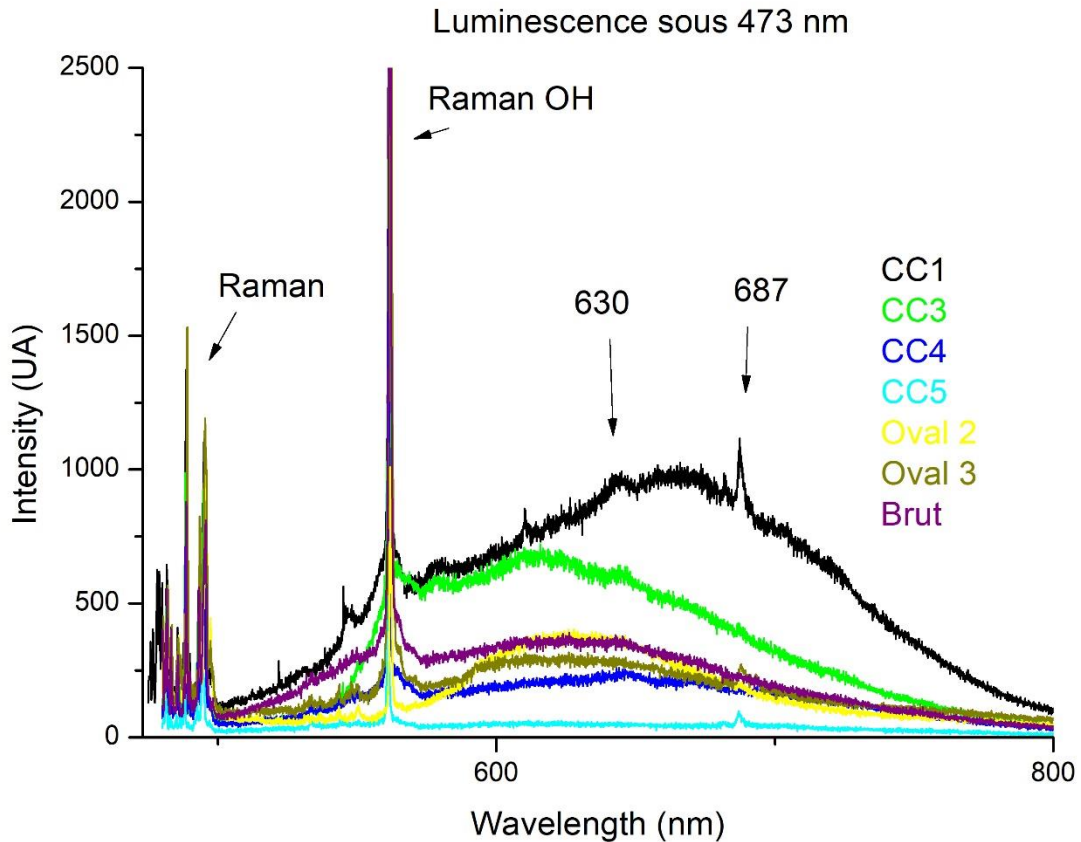


Figure 21: Spectres des échantillons à faible luminescence sous excitation à 473 nm

D'après [9], on peut interpréter la présence de Cr³⁺ identifiable par photoluminescence dans deux champs cristallins différents : du Cr³⁺ en champ faible qui correspond à la bande large centrée à 638 nm; et du Cr³⁺ en champs fort correspond au pic d'émission à 694nm.

Comme nous pouvons le constater, le Cr³⁺ est présent dans tous les échantillons, même dans la Plaque, et se trouve aussi bien dans le champ cristallin fort que faible.

La spectroscopie VIS-NIR :

Ci-dessous se trouve le graphique rassemblant les spectres d'absorption (normalisés afin de s'affranchir des effets de dimension des pierres) de l'ensemble des échantillons analysés (Fig22).

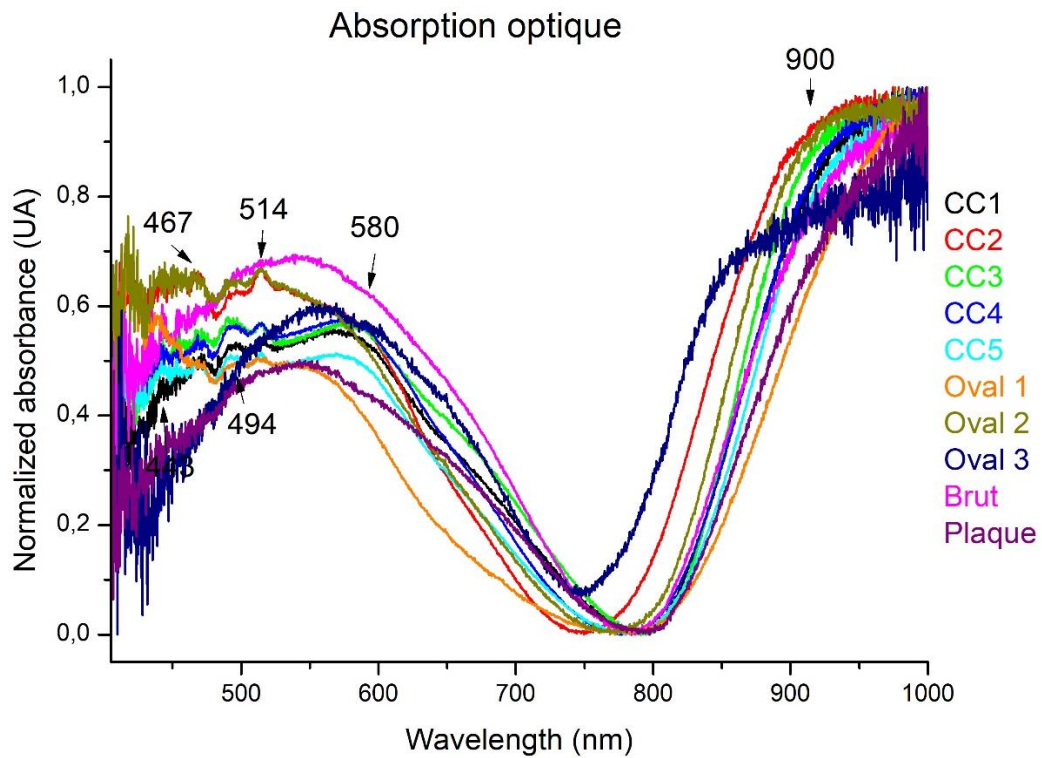


Figure 22: Spectres d'absorption normalisés Vis-NIR de l'ensemble des échantillons d'axinite étudiés.

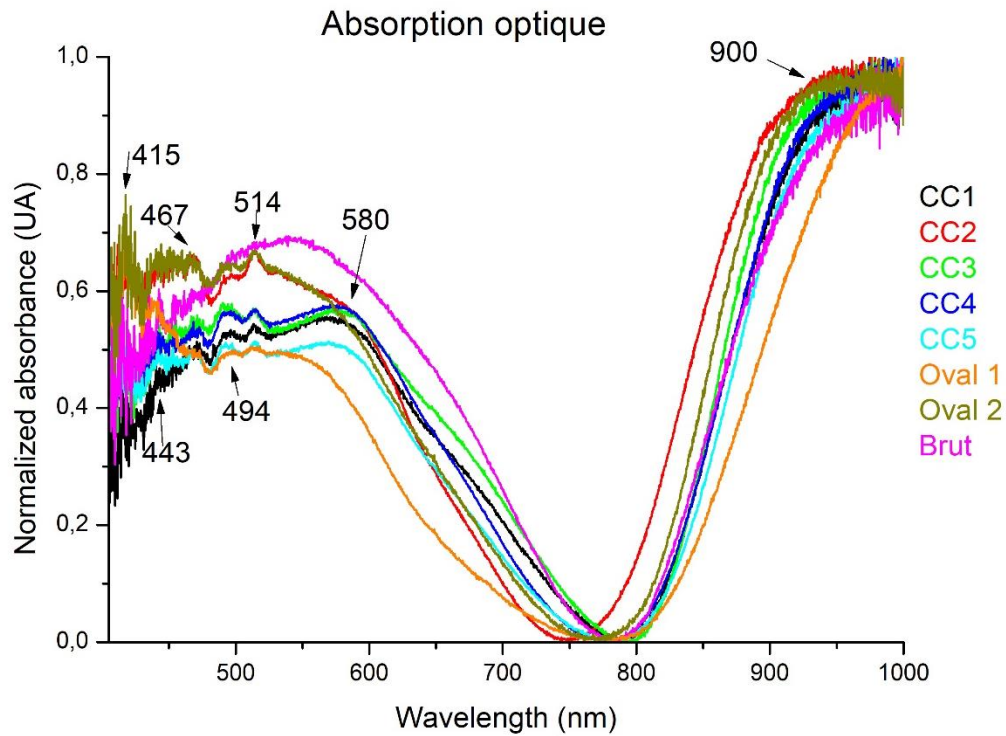


Figure 23: Spectres d'absorption normalisés Vis-NIR de certains échantillons d'axinite présentant des similitudes.

La figure 23 est présentée pour plus de visibilité quant à la lecture des différents pics d'absorption dans la zone 400-450 nm.

Nous observons une large bande d'absorption centrée sur 580 nm occultant les couleurs vert et jaune tandis que des fenêtres de transition sont visibles de 415 nm à 443 (violet) et de 610 nm à 700 nm (orange-rouge).

D'après [4], cette bande d'absorption à 580 nm est expliquée par la présence de V^{3+} en substitution de l'aluminium.

Toujours d'après [4], les pics d'absorption à 415, 443 et 514 nm sont dus au Mn^{2+} présent dans la composition chimique intrinsèque à l'axinite.

D'après [10], les pics d'absorption à 467 et 494 nm sont causés par la présence de Fe^{2+} , là aussi élément chimique structural de la gemme.

VI/ Interprétation et discussion

Dans cette partie, nous discuterons les résultats observés et tenteront d'en tirer un maximum d'informations pouvant expliquer ce phénomène de changement de couleur dans mes axinites.

La première des choses est que la spectrométrie Raman a permis de vérifier l'identification des échantillons à l'aide des bases de données RRUFF. En effet, malgré quelques variations dans les pics d'intensité, les spectres de mes échantillons coïncident bien avec les références RRUFF des pôles quasi-purs en Fe, Mn et Mg.

Par ailleurs, nous pouvons corréliser les résultats de la luminescence et de l'analyse XRF afin de déduire que le chrome présent dans la gemme est sous forme trivalente Cr^{3+} . Le fait qu'il se trouve dans des champs cristallins différents est dû à la substitution possible par le chrome de l'aluminium, du silicium ou du bore.

D'après ma simulation de la structure sous le logiciel CaRine, les distances interatomiques entre ces éléments et l'oxygène sont les suivantes :

-Al-O : 1.88 Å

-Si-O : 1.65 Å

-B-O : 1.45 Å

Ainsi nous voyons qu'en fonction de l'élément substitué, le chrome se retrouvera dans un environnement électronique plus ou moins fort et donc qu'il y aura luminescence d'une bande large centrée à 638 nm (substitution de l'aluminium) ou bien d'un pic à 694 nm (substitution du silicium et du bore). C'est en effet une interprétation. Cependant, attention, il existe 4 sites Si, 2 sites Al et 1 site B (cf. Mincrust). On pourrait avoir également 2 champs différents juste entre les 2 sites aluminium (site 1 Al-O: 1,9138 Å; site 2 Al-O: 1,9001 Å).

Il est à noter que l'analyse XRF Plaque semblait montrer une absence de chrome dans la pierre. Or nous pouvons constater sur son spectre de luminescence la présence de Cr^{3+} en champs fort et faible. Cela nous indique qu'il faut prendre du recul sur l'analyse XRF car c'est une analyse localisée et qu'il est tout à fait possible qu'une partie de l'échantillon ne contiennent pas ou trop peu de chrome pour être détecté (Sous la limite de détection LOD).

L'analyse XRF démontre la présence de vanadium dans certains échantillons (CC1, CC2, CC3, CC4, CC5, Oval 1 et Oval 2). Le vanadium est lui aussi trivalent et se substitue donc aux mêmes éléments chimiques que sont l'aluminium, le silicium et le bore.

En comparant cela avec le spectre d'absorption, nous constatons que seuls ces échantillons présentent une bande d'absorption centrée à 580 nm. Nous pouvons donc en déduire que le V^{3+} est à l'origine de cette absorption comme le confirme [4].

Cette bande est aussi l'absorption la plus intense dans le champ du visible ce qui explique la prédominance des couleurs violette et orange observables dans la pierre.

Les échantillons Brut, Plaque, Oval et Oval 3 présentent une bande d'absorption centrée à 550 nm. Cette bande d'absorption correspond à la présence du Cr^{3+} ([9]). Ces échantillons ne contenant pas de vanadium, il est donc logique que seule cette bande d'absorption apparaisse lors de l'analyse optique.

La combinaison $\text{Cr}^{3+}/\text{V}^{3+}$ est présente dans toutes les gemmes et explique l'épaulement vers la gauche de la bande d'absorption du vanadium. En effet, la combinaison de ces 2 éléments chimiques entraîne cette forte absorption entre 550 et 580 nm alors que l'absorption décroît rapidement en avançant dans les plus grandes longueurs d'onde.

Par ailleurs, la question du trichroïsme intense est à aborder pour une étude complète du sujet. En effet, l'absorption directionnelle des rayons polarisés est telle que les couleurs prédominantes de ce pléochroïsme sont le violet et le orange-brun.

Ce sont les mêmes couleurs que celles observées lors du phénomène de changement de couleur entre la lumière froide et la lumière incandescente. Je me suis donc demandé s'il y avait un effet d'orientation dû au pléochroïsme qui pourrait expliquer ce phénomène de changement de couleur.

Néanmoins, le changement de couleur est identique quelle que soit la direction de la lumière incidente sur le cristal ainsi que la direction d'observation du phénomène.

S'il y avait eu une forte influence du pléochroïsme, il n'y aurait alors eu qu'une seule direction où le phénomène aurait pu être observé, ndlr celle où les 2 rayons polarisés correspondent au violet et à l'orange. Dans les autres directions, nous aurions observé un possible changement de couleur avec des couleurs différentes, ce qui ne fut pas le cas.

Pour finir cette discussion, il s'avère important de noter que les échantillons d'axinite étudiés sont tous proches du pôle ferreux de l'axinite et ne contiennent que très peu de magnésium, ce qui va à l'encontre des sources bibliographiques [4 et du site *Geminterest* indiquant que seul le pôle magnésien présente le phénomène de changement de couleur. Ainsi, d'après mes résultats, ce n'est pas les éléments chimiques intrinsèques à l'axinite tels que le fer, le manganèse ou le magnésium qui sont à l'origine de ce changement de couleur mais plutôt la présence de Cr^{3+} et/ou V^{3+} . Ces éléments chromogènes entraînent une large bande d'absorption dans le jaune et le vert, responsable du phénomène optique de changement.

VII/ Conclusion

En conclusion, cette étude sur l'axinite fut plutôt déroutante sur plusieurs aspects.

En premier lieu, il n'y a que peu de références bibliographiques qui traitent le sujet de l'axinite et chacune d'entre elles traite un point spécifique (le spectre Raman, la chimie, l'absorption optique, ...). Néanmoins, en recoupant ses informations, j'ai pu me créer une base de référence à laquelle comparer mes échantillons.

Deuxièmement, lors de mes recherches bibliographiques, il fut indiqué que le phénomène de changement de couleur était plutôt rare et concerne principalement la magnésioaxinite. Or il s'est avéré que l'ensemble de mes échantillons présentaient un phénomène de changement de couleur plus ou moins intense, quelle que soit leur position dans la série continue de l'axinite. Se pose donc la question de savoir si mes échantillons, provenant de divers gisements à travers le monde, étaient par chance tous color-change ou bien si c'est une généralité à l'ensemble de la variété ? Pour répondre à cela, il faudrait réaliser une étude statistique avec un plus grand nombre d'échantillons provenant de l'ensemble des gisements d'axinite connus à ce jour.

D'après résultats, c'est la présence de Cr^{3+} et de V^{3+} qui est sans doute à l'origine de ce changement de couleur. Pour confirmer cela, il faudrait là encore réaliser une étude statistique sur un échantillonnage plus important d'axinites présentant ce phénomène.

Ainsi, ce travail n'est qu'une première étape d'une étude plus complète qui viserait à répondre à ces questions et déterminer définitivement quels sont les facteurs responsables du phénomène de changement de couleur dans les axinites.

Bibliographie

- [1] Haüy R. J. (1801) *Traité de minéralogie.*, Louis Ed., Paris.
- [2] Axinite Group, *Mindat*, <https://www.mindat.org/min-29239.html>,
- [3] <http://www.chemistry-blog.com/2013/08/22/alexandrite-effect-not-all-white-light-is-created-equal/>
- [4] Arlabosse et al, GG A blue manganaxinite *Gems Gemology* spring 2008 GNI p81
- [5] Frost R. L., Bouzaid J. M., Martens W.N. and Reddy B. J, *Raman spectroscopy of the borosilicate mineral ferroaxinite*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007; 38: 135–141.
- [6] Ferroaxinite In *Handbook of Mineralogy*, Anthony J.W., Bideaux R.A, Bladh K.W., and Nichols M.C. Eds., Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, 2001, USA.
- [7] Manganoaxinite In *Handbook of Mineralogy*, Anthony J.W., Bideaux R.A, Bladh K.W., and Nichols M.C. Eds., Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, 2001, USA.
- [8] Magnésioaxinite In *Handbook of Mineralogy*, Anthony J.W., Bideaux R.A, Bladh K.W., and Nichols M.C. Eds., Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, 2001, USA.
- [9] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer Editor, ISBN: 10 3-540-21918-8, 2d edition, 2015
- [10] Winter C.H., *OPL - A Student's Guide to Spectroscopy*, OPL Press, 2005

Table des illustrations

- Figure 1: Photo d'un viking avec sa hache à l'origine du terme axinite Source : Grimfrost.com..... 2
- Figure 2: Structure de l'axinite en vue projetée selon l'axe a (tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés entre eux en marron ; octaèdre alumineux $[\text{AlO}_6]^{6-}$ en violet ; octaèdre ferreux $[\text{FeO}_6]^{6-}$ déformé en bleu ; octaèdre magnésien $[\text{MgO}_6]^{6-}$ déformé en gris ; octaèdre manganèse $[\text{MnO}_6]^{6-}$ en rose ; tétraèdres $[\text{BO}_4]^-$ en jaune ; oxygène en rouge, hydrogène en bleu foncé)..... 6
- Figure 3: Structure de l'axinite en vue projetée selon l'axe b (tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés entre eux en marron ; octaèdre alumineux $[\text{AlO}_6]^{6-}$ en violet ; octaèdre ferreux $[\text{FeO}_6]^{6-}$ déformé en bleu ; octaèdre magnésien $[\text{MgO}_6]^{6-}$ déformé en gris ; octaèdre manganèse $[\text{MnO}_6]^{6-}$ en rose ; tétraèdres $[\text{BO}_4]^-$ en jaune ; oxygène en rouge, hydrogène en bleu foncé)..... 7
- Figure 4: Structure de l'axinite en vue projetée selon l'axe c (tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ reliés entre eux en marron ; octaèdre alumineux $[\text{AlO}_6]^{6-}$ en violet ; octaèdre ferreux $[\text{FeO}_6]^{6-}$ déformé en bleu ; octaèdre

magnésien $[MgO_6]^{6-}$ déformé en gris ; octaèdre manganèse $[MnO_6]^{6-}$ en rose ; tétraèdres $[BO_4]^-$ en jaune ; oxygène en rouge, hydrogène en bleu foncé).....	7
Figure 5: Spectre d'absorption et photos d'une alexandrite observées respectivement sous lumière blanche, froide et selon [2]	10
Figure 6: Schéma du fonctionnement d'un polariscope Source : cours ING.....	15
Figure 7: Schéma d'un réfractomètre Source : cours ING.....	16
Figure 8: Spectre de la lumière blanche Source : cours ING	17
Figure 9: Spectre d'absorption du rubis présentant bandes et raies d'absorption Source : cours ING.....	17
Figure 10: Photo du spectromètre Raman ARAMIS utilisé au laboratoire Source : plateforme CECOMO .	19
Figure 11: Photo du spectromètre FTIR Perkin Elmer utilisé Source : Plateforme CECOMO.....	20
Figure 12: Photo du spectromètre ED-XRF utilisé au laboratoire Source : Gérard Panczer	21
Figure 13: Photos du spectromètre Ocean Optics utilisé au laboratoire Source : Gérard Panczer	22
Figure 14: Spectre Raman de l'échantillon CC1 (Exc. 473 nm).....	23
Figure 15: Spectre Raman détaillé de l'échantillon CC1 sur la zone $80-1200\text{ cm}^{-1}$ (Exc. 473 nm). Les modes de vibrations sont indexés d'après [3].	24
Figure 16: Spectres des références RRUFF des ferro; manganèse et magnésio-axinite	25
Figure 17: Spectre de l'échantillon CC1 comparé aux spectres des références RRUFF.....	26
Figure 18: Spectre FTIR de l'échantillon Oval 1	27
Figure 19: Diagramme triangulaire des échantillons analysés selon les pôles purs FeO, MnO et MgO	28
Figure 20: Spectres de la luminescence des échantillons d'axinite sous excitation à 473 nm	30
Figure 21: Spectres des échantillons à faible luminescence sous excitation à 473 nm	31
Figure 22: Spectres d'absorption normalisés Vis-NIR de l'ensemble des échantillons d'axinite étudiés. ..	32
Figure 23: Spectres d'absorption normalisés Vis-NIR de certains échantillons d'axinite présentant des similitudes.	33
Tableau 1: Propriétés gemmologiques de l'axinite d'après [2].....	4
Tableau 2: Echantillons d'axinite étudiées avec photographie, indice, biréfringence et densité.	8
Tableau 3 : Photos des échantillons sélectionnés observés sous lumière froide et lumière incandescente	11
Tableau 4: Résultats d'observations au polariscope	15
Tableau 5: Résultats d'observations au réfractomètre.....	16
Tableau 6: Mesures XRF des éléments majeurs des références mineral data et échantillons en pourcentage d'oxyde.....	28
Tableau 7: Mesures XRF des éléments traces présents dans les échantillons d'axinite étudiés en ppm. Les erreurs sur la mesure sont indiquées en italique.....	29