

B4

Année 1992

DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

présenté

devant l'Université de Nantes
Faculté des Sciences et des Techniques

par

JEAN-PIERRE CHALAIN

VERS

UNE GEMMOLOGIE DE LABORATOIRE

Bases théoriques et pratiques

PREPARATION AU DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

soutenu publiquement le 20 novembre 1992
au département de géologie
devant la commission d'examen :

M. B. Lasnier, président

M. J-P. Poirot, examinateur

M. J-L. Mansot, examinateur

M. M. Spiesser, examinateur

Dr. H. A. Hänni, invité

A mon vénéré Professeur.

4

A Dominique et à Alice.

PREFACE

Le travail de Monsieur J-P. CHALAIN est un exposé des techniques de routine de laboratoire spécialement adaptées à l'étude non destructive des gemmes. C'est aussi, et ce n'est pas habituel, une présentation des matériaux gemmologiques dans leur contexte géologique. Il correspond, en les adaptant judicieusement au vocabulaire du gemmologue, aux bases théoriques et expérimentales des techniques qui se pratiquent à l'Université de Nantes en Formation Continue, pour la préparation au Diplôme d'Université de Gemmologie (D.U.G).

L'auteur, de par sa formation initiale, a su les présenter de manière claire et didactique en choisissant celles qui sont indispensables à la compréhension des phénomènes exploités. Il lui revient le mérite de s'être remis en question de manière systématique pour mieux se mettre à la portée du lecteur gemmologue tout en exploitant avec discernement les documents les plus récents, notamment une bibliographie impressionnante.

L'enthousiasme de l'auteur pour la diffusion de la connaissance auprès de ses confrères gemmologues transparait au fil des chapitres abordés sans jamais s'atténuer.

Ce travail constitue donc un ouvrage de base indispensable aux gemmologues comme à tous ceux qui veulent aller plus avant dans la caractérisation des matériaux gemmes mais aussi de leurs synthèses et traitements divers qu'ils peuvent avoir subis.

B. LASNIER
Professeur à l'Université de Nantes

REMERCIEMENTS

Je tiens particulièrement à remercier **Monsieur Bernard LASNIER** Professeur à l'Université de Nantes, Directeur du Laboratoire de Gemmologie de la Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes pour avoir su me communiquer la rigueur, la passion et l'opiniâtreté nécessaires à l'élaboration de ce travail. Je veux également le remercier pour toute son aide matérielle et sa grande disponibilité.

Je souhaite remercier tous ceux qui par leurs aimables communications ont enrichis ce travail :

Monsieur le Docteur E. FRITSCH, Directeur du Laboratoire de Recherche du Gemological Institut of America (Santa-Monica, Ca. USA) pour m'avoir rapidement transmis l'article de R.A.P. Gaal paru dans *Gems & Gemology* n°8, 1976, duquel j'ai tiré d'importantes informations pour le paragraphe concernant le luminoscope[®] (6.7).

Madame le Docteur L. TOURET, Conservateur du Musée de Minéralogie de l'Ecole Nationale des Mines de Paris, pour avoir notamment mis à ma disposition la coupe schématique de la pegmatite présentée figure 5.18.

Madame le Docteur A-M. MARIE-COMBOT, pour avoir mis à ma disposition les photographies prises au M.E.T. et reproduites dans le paragraphe 6.4.

Pour avoir eu le plaisir de partager avec eux des moments passionnants je veux également remercier :

Monsieur le Professeur J. TOURET, Membre de l'Académie des Sciences des Pays-Bas ;

Monsieur J-P. POIROT, Directeur du Laboratoire du Service Public du Contrôle des Diamants, Perles fines et Pierres précieuses à la C.C.I.P. ;

Monsieur Y. BODEUR, pour m'avoir présenté le Département Sédimentologie de l'Université de Nantes.

Pour avoir pris connaissance de ce mémoire, je remercie tout particulièrement le Docteur H.A. HANNI de la "Schweizerisches Gemmologisches Institut-Zürich".

Pour avoir accepté de juger mon travail, je remercie sincèrement **Messieurs B. LASNIER**, qui a dirigé ce mémoire, **J-P. POIROT**, **J-L. MANSOT** Physicien à l'Institut des Matériaux de Nantes et **M. SPIESSER** Chimiste à l'Institut des Matériaux de Nantes.

PRESENTATION

La gemmologie a pour objet l'étude des minéraux les plus beaux et par extension l'étude des matériaux susceptibles d'être prisés par l'homme pour des raisons esthétiques, symboliques ou autres.

Identifier ces matériaux (naturels et synthétiques) ; mettre en évidence les traitements qu'ils ont parfois subis ; lorsqu'ils sont naturels, déterminer leur origine n'est pas toujours possible avec les appareils les plus simples (réfractomètres, spectroscopes...). De telles études doivent souvent être complétées par des observations, des mesures effectuées en laboratoire à l'aide d'appareils plus élaborés (M.E.B., microsonde Raman, spectromètre à fluorescence X...).

Le choix du sujet est motivé par la volonté de mettre à la disposition des étudiants en Gemmologie un support matériel qui les aide à mieux appréhender une démarche scientifique, un vocabulaire et des techniques de laboratoire, afin de permettre une meilleure compréhension entre le milieu hétéroclite des gemmologues et le milieu scientifique des laboratoires.

Les trois premiers chapitres de ce mémoire abordent des notions sur lesquelles il m'a semblé indispensable de revenir : structure de la matière, ondes électromagnétiques, cristallographie. Ils sont rédigés dans le souci permanent de recentrer le sujet sur la gemmologie.

Le chapitre quatre propose une classification des gemmes par familles cristallographiques permettant de retrouver facilement formules chimiques et appartenances aux réseaux cristallins.

Tout au long du chapitre cinq j'ai tenté, partant d'une présentation très générale de la planète Terre d'aller progressivement jusqu'à la genèse des gemmes.

Le chapitre six est un retour à l'aspect matériel des investigations gemmologiques par des appareils de laboratoire. Les contributions de cette instrumentation sont multiples et variées. Lorsque la démarche traditionnelle des gemmologues n'aboutit pas à un résultat tangible, elle est un ultime recours.

PLAN GENERAL

- CHAPITRE 1 : La structure de la matière
 - CHAPITRE 2 : Ondes électromagnétiques et spectroscopie
 - CHAPITRE 3 : L'état cristallin
 - CHAPITRE 4 : Classification structurale des gemmes
 - CHAPITRE 5 : Gemmes et géologie
 - CHAPITRE 6 : Les techniques de laboratoire adaptées à l'étude des gemmes
-

TABLE DES MATIERES

CHP. 1 : LA STRUCTURE DE LA MATIERE

- 1.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS (p.14)

 - 1.2 STRUCTURE DE L'ATOME (p.14)
 - 1.2.1 De la matière à l'atome
 - 1.2.2 Le noyau atomique
 - 1.2.3 Les électrons
 - 1.2.4 Classification périodique des éléments
 - 1.2.5 Remplissage des couches électroniques
 - 1.2.6 Les ions, rayons ioniques

 - 1.3 ISOTOPES ET RADIOACTIVITE (p.22)
 - 1.3.1 Notion d'isotopie
 - 1.3.2 Notion de radioactivité

 - 1.4 LES LIAISONS INTERATOMIQUES (p.25)
 - 1.4.1 Forces et liaisons
 - 1.4.2 La liaison covalente
 - 1.4.3 La liaison ionique
 - 1.4.4 La liaison métallique
 - 1.4.5 La liaison de type Van der Waals
 - 1.4.6 La liaison hydrogène
 - 1.4.7 Liaisons chimiques dans les cristaux

 - 1.5 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION (p.30)
 - "Comparaison des structures diamant et graphite"

 - 1.6 BIBLIOGRAPHIE (p.33)
 - 1.6.1 Citation
 - 1.6.2 Lectures
 - 1.6.3 Sources des illustrations
-

TABLE DES MATIERES

CHP. 2 : ONDES ELECTROMAGNETIQUES ET SPECTROSCOPIE

- 2.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS (p.37)
- 2.2 LA NATURE DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES (p.38)
 - 2.2.1 Longueurs d'ondes
 - 2.2.2 Fréquences
 - 2.2.3 L'énergie des ondes électromagnétiques
 - 2.2.4 Les ondes électromagnétiques et leurs propriétés respectives
- 2.3 DE L'EFFET PHOTOELECTRIQUE A LA NOTION DE PHOTON (p.43)
 - 2.3.1 Le principe de l'effet photoélectrique
 - 2.3.2 Les apports théoriques de l'effet photoélectrique
- 2.4 VOCABULAIRE AUTOUR DE L'INTERACTION LUMIERE - MATIERE (p.44)
- 2.5 UNITES DE MESURES EN SPECTROSCOPIE (p.45)
- 2.6 NOTIONS DE SPECTROSCOPIE (p.46)
 - 2.6.1 Principe de la spectroscopie
 - 2.6.2 Transitions électroniques
 - 2.6.3 Spectres d'absorption
 - 2.6.3 Spectres d'émission
 - 2.6.4 Spectroscopie des rayons X
 - 2.6.5 Spectroscopie Raman
 - 2.6.6 Spectroscopie hertzienne
 - 2.6.7 Autres applications liées à la spectroscopie
- 2.7 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION (p.53)
 - "Interprétation quantitative du spectre visible et proche U-V de l'atome d'hydrogène"
- 2.8 BIBLIOGRAPHIE (p.56)
 - 2.8.1 Citations
 - 2.8.2 Lectures
 - 2.8.3 Sources des illustrations

TABLE DES MATIERES

CHP. 3 : L'ETAT CRISTALLIN

| | |
|---------|---|
| 3.1 | INTRODUCTION ET OBJECTIFS (p.61) |
| 3.2 | NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE STRUCTURALE (p.62) |
| 3.2.1 | Quelques définitions consacrées |
| 3.2.2 | Les quatorze réseaux de Bravais |
| 3.2.3 | Symétrie de position et translation |
| 3.3 | NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE MORPHOLOGIQUE (p.68) |
| 3.3.1 | Symétries d'orientations |
| 3.3.2 | Description des sept systèmes cristallins |
| 3.3.2.1 | système cubique |
| 3.3.2.2 | système hexagonal (ou sénaire) |
| 3.3.2.3 | système quadratique (ou tétragonal ou quaternaire) |
| 3.3.2.4 | système rhomboédrique (ou ternaire) |
| 3.3.2.5 | système orthorhombique (ou rhombique ou terbinaire) |
| 3.3.2.6 | système monoclinique (ou clinorhombique ou binaire) |
| 3.3.2.7 | système triclinique |
| 3.3.2.8 | mériédrie et holoédrie |
| 3.4 | L'INDEXATION DE MILLER (p.75) |
| 3.5 | DU CRISTAL IDEAL AU CRISTAL REEL (p.78) |
| 3.5.1 | Cristal idéal et cristal réel |
| 3.5.2 | Défauts dans les cristaux |
| 3.5.2.1 | défauts ponctuels et centres chromogènes |
| 3.5.2.2 | défauts linéaires ou dislocations |
| 3.5.2.3 | défauts bidimensionnels, joints de grains et macles |
| 3.5.3 | Imperfections dans les cristaux : inclusions fluides, solides et zonation |
| 3.6 | EXEMPLES ILLUSTRATIFS EN GUISE DE CONCLUSION (p.85) |
| | 1/ "Projections stéréographiques illustrées (logiciel ENSCP-Polymac)". |
| | 2/ "Calcul du nombre maximum de faces cristallines d'un minéral". |
| 3.8 | BIBLIOGRAPHIE (p.98) |
| 3.8.1 | Citation |
| 3.8.2 | Lectures |
| 3.8.3 | Sources des illustrations |

TABLE DES MATIERES

CHP. 4: CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

- 4.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS (p.102)
- 4.2 LES SILICATES (p.103)
 - 4.2.1 Les silicates à tétraèdres indépendants (nésosilicates)
 - 4.2.2 Les silicates à chaînes fermées (cyclosilicates)
 - 4.2.3 Le groupe des pyroxènes (inosilicates à chaînes simples $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$)
 - 4.2.4 Le groupe des amphiboles (inosilicates à chaînes doubles de maille $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$)
 - 4.2.5 Les silicates en feuillets (phyllosilicates)
 - 4.2.6 Les silicates à charpente tridimensionnelle (tectosilicates)
 - 4.2.6.1 la silice
 - 4.2.6.2 le groupe des feldspaths
 - 4.2.6.3 les feldspathoïdes
 - 4.2.6.3 le groupe des scapolites
 - 4.2.6.5 cordiérite
 - 4.2.7 Les autres silicates
- 4.3 LES MINERAUX AUTRES QUE LES SILICATES (p.115)
 - 4.3.1 Élément natif
 - 4.3.2 Carbonates
 - 4.3.3 Borates
 - 4.3.4 Oxydes et hydroxydes
 - 4.3.5 Sulfates
 - 4.3.6 Phosphates
 - 4.3.7 Sulfures
- 4.4 VERRES NATURELS (p.118)
- 4.5 GEMMES ET MATERIAUX DONT L'ORIGINE EST LIEE AU REGNE ANIMAL (p.118)
- 4.6 GEMMES ET MATERIAUX DONT L'ORIGINE EST LIEE AU REGNE VEGETAL (p.119)
- 4.7 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION (p.120)

"Calcul de la formule structurale d'un minéral à partir de sa composition chimique exprimée sous forme d'oxyde"
- DOCUMENT** : inventaire des gemmes présentes sur Gemdata
- 4.8 BIBLIOGRAPHIE (p.127)
 - 4.8.1 Lectures
 - 4.8.2 Sources des illustrations

TABLE DES MATIERES

CHP. 5 : GEMMES ET GEOLOGIE

| | |
|---------|--|
| 5.1 | INTRODUCTION ET OBJECTIFS (p.131) |
| 5.2 | ELEMENTS DE GEOLOGIE (p.131) |
| 5.2.1 | Introduction |
| 5.2.2 | Eléments de géochronologie |
| 5.2.3 | Eléments de géodynamique interne |
| 5.2.4 | Approche géochimique de la constitution du globe terrestre |
| 5.3 | INVENTAIRE PETROLOGIQUE DES ROCHES (p.149) |
| 5.3.1 | Introduction et évocation des roches sédimentaires |
| 5.3.2 | Les roches magmatiques |
| 5.3.2.1 | introduction |
| 5.3.2.2 | les roches plutoniques |
| 5.3.2.3 | les roches volcaniques (ou effusives) |
| 5.3.2.4 | filons et pegmatites |
| 5.3.3 | Les roches métamorphiques |
| 5.3.4 | Vocabulaire complémentaire |
| 5.4 | GENESE DE QUELQUES GEMMES (p.159) |
| 5.4.1 | Introduction |
| 5.4.2 | Genèse du diamant |
| 5.4.3 | Genèse des corindons |
| 5.4.4 | Genèse de l'émeraude |
| 5.4.5 | Diverses gemmes de pegmatites |
| 5.4.6 | Conditions de formation du jade |
| 5.5 | EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION (p.168) |
| | "LES PEGMATITES DE VOLHYN - résumé des conférences de L. Touret" |
| 5.6 | BIBLIOGRAPHIE (p.170) |
| 5.6.1 | Citation |
| 5.6.2 | Lectures |
| 5.6.3 | Sources des illustrations |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|--|
| CHP. 6 : LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES | |
| 6.1 | INTRODUCTION ET OBJECTIFS (p.176) |
| 6.2 | LA DIFFRACTION DES RAYONS X (p.177) |
| 6.2.1 | Le diffractographe, transitions électroniques et loi de Bragg |
| 6.2.2 | Identification d'une variscite par diffraction X |
| 6.3 | LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (p.182) |
| 6.3.1 | Principe de fonctionnement |
| 6.3.2 | Exemples d'imagerie au M.E.B. |
| 6.3.3 | Exemples d'analyse au M.E.B. |
| 6.4 | LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (p.189) |
| 6.5 | L'ANALYSE PAR FLUORESCENCE X (p.194) |
| 6.6 | LA MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING (p.197) |
| 6.7 | LE LUMINOSCOPE® (p.201) |
| 6.8 | LA MICROSONDE LASER A EFFET RAMAN (p.204) |
| 6.8.1 | L'effet Raman |
| 6.8.2 | Spectrométrie Raman |
| 6.8.3 | Organisation d'une microsonde LASER à effet Raman |
| 6.8.4 | Applications gemmologiques |
| 6.9 | LA SPECTROPHOTOMETRIE U-V, VISIBLE, I-R (p.210) |
| 6.9.1 | Principes de spectrophotométrie |
| 6.9.2 | La spectrophotométrie U-V, v. et ses applications gemmologiques |
| 6.9.3 | La spectrophotométrie I-R et ses applications gemmologiques |
| 6.10 | LA SPECTROMETRIE DE MASSE (p.214) |
| 6.10.1 | Principe de la radiochronologie et spectromètre de masse |
| 6.10.2 | Essai de datation et détermination de l'origine des émeraudes par la méthode Rb/Sr |
| 6.11 | AUTRES TECHNIQUES DE LABORATOIRE (p.222) |
| 6.11.1 | La R.M.N. ,la R.P.E. , l'effet Mössbauer |
| 6.11.2 | La microthermométrie des inclusions fluides |
| 6.11.3 | Les dépôts de carbone dur |

CHAPITRE 1

LA STRUCTURE DE LA MATIERE

PLAN DU CHAPITRE 1

- 1.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

- 1.2 STRUCTURE DE L'ATOME
 - 1.2.1 De la matière à l'atome
 - 1.2.2 Le noyau atomique
 - 1.2.3 Les électrons
 - 1.2.4 Classification périodique des éléments
 - 1.2.5 Remplissage des couches électroniques
 - 1.2.6 Les ions, rayons ioniques

- 1.3 ISOTOPES ET RADIOACTIVITE
 - 1.3.1 Notion d'isotopie
 - 1.3.2 Notion de radioactivité

- 1.4 LES LIAISONS INTERATOMIQUES
 - 1.4.1 Forces et liaisons
 - 1.4.2 La liaison covalente
 - 1.4.3 La liaison ionique
 - 1.4.4 La liaison métallique
 - 1.4.5 La liaison de type Van der Waals
 - 1.4.6 La liaison hydrogène
 - 1.4.7 Liaisons chimiques dans les cristaux

- 1.5 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION
 - "Comparaison des structures diamant et graphite"

- 1.6 BIBLIOGRAPHIE
 - 1.6.1 Citation
 - 1.6.2 Lectures
 - 1.6.3 Sources des illustrations

"Les théories ne sont pas vérifiables,
mais elles peuvent être « corroborées »."

Karl Popper, 1973.

1.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Depuis Karl Popper - philosophe autrichien né en 1902 - le raisonnement scientifique a trouvé un nouveau support. En effet démontrer une théorie n'a plus aucune valeur scientifique puisque, explique t-il, une théorie ne peut être que corroborée ou réfutée. Ainsi depuis le début du vingtième siècle la connaissance scientifique procède t-elle d'abord, par l'énoncé d'une théorie, puis par l'expérimentation elle prouve son caractère vrai ou faux.

La connaissance que nous avons aujourd'hui de la structure de la matière relève exactement de cette démarche. En effet à la fin du siècle dernier un modèle de la structure de la matière s'est peu à peu tissé et toutes les tentatives pour le déstabiliser ont jusqu'à présent échoué. C'est bien la preuve que, en l'état actuel des connaissances, on est en présence du modèle le plus proche de la réalité. Mais quel est ce modèle?

C'est ce que nous allons voir tout au long de ce chapitre. Nous garderons à l'esprit, qu'aussi complexe soit-il, ce modèle ne nous intéresse que dans la mesure où il peut nous permettre une meilleure compréhension de l'analyse moderne appliquée à la gemmologie. Ainsi donc, la présentation que nous ferons ici de la structure de la matière sera-t-elle délibérément axée vers la gemmologie.

Tout d'abord nous verrons ce qu'est un atome pour la matière (1.2 structure de l'atome) puis nous définirons l'isotope et la radioactivité (1.3 isotopes et radioactivité). Ensuite nous verrons comment différents atomes peuvent s'associer (1.4 les liaisons interatomiques).

Les gemmes étant essentiellement de nature cristalline l'état cristallin est présenté au chapitre 3.

1.2 STRUCTURE DE L'ATOME

1.2.1 De la matière à l'atome

La matière dont est constitué tout notre univers - dimension admise autour d'une vingtaine de milliards d'années lumière - est formée à partir d'un nombre très restreint d'atomes dont les dimensions s'apprécient en 0,000 000 1 mm ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Autant la matière est multiple (soleil, feuille, sang, air, émeraude...) autant les éléments - les atomes - qui la composent sont, en proportion, peu nombreux (90 éléments naturels).

La matière existe uniquement sous forme de corps simples et de corps composés. On nomme corps simples ceux qui sont constitués exclusivement d'éléments chimiques identiques (cf. 1.3.1). Par exemple l'oxygène est exclusivement constitué à partir de l'élément oxygène: O. On nomme corps composés ceux qui sont formés de la réunion d'éléments chimiques différents (l'eau est un corps composé constitué de deux éléments associés dans des proportions très précises, deux fois plus d'hydrogène que d'oxygène: H_2O).

La **molécule** est la plus petite partie des corps - simples ou composés - conservant son identité. La molécule est donc un groupement unitaire d'atomes liés par différentes liaisons interatomiques (cf. 1.4).

Chaque atome est constitué d'un noyau (électriquement positif) autour duquel gravitent un nombre spécifique Z d'électrons (électriquement négatifs). Cet ensemble lui assure sa neutralité électrique.

1.2.2 Le noyau atomique

Le noyau d'un atome est composé de Z **protons** (particules électriquement positives) et de N **neutrons** (électriquement neutres). On appelle les ensembles proton/neutron des **nucléons**.

Une caractéristique essentielle du nucléon est de représenter la presque totalité de la masse de l'atome. En effet protons et neutrons qui ont à peu près la même masse ($1,66 \cdot 10^{-27}$ kg) sont excessivement "lourds" comparés à l'électron (1800 fois moins). La masse de l'atome est donc concentrée dans son noyau.

Les particules protons et neutrons sont très proches l'une de l'autre (toujours en comparaison à la position de l'électron), elles ont donc une énergie de cohésion très grande (la fission de tous les noyaux d'un kilogramme d'uranium dégage autant d'énergie que la combustion de 2500 tonnes de charbon).

1.2.3 Les électrons

En comparaison aux nucléons, les électrons disposent de peu d'énergie car tout d'abord leur masse est presque nulle ($0,91083 \cdot 10^{-30}$ kg), de plus ils gravitent à une distance considérable autour du noyau (comparée au diamètre de celui-ci). Ces propriétés font de l'électron une particule facilement détachable de l'atome, voire même facilement échangeable. Nous verrons plus loin que l'électron joue ainsi le rôle de lien entre les atomes.

La vitesse de rotation de l'électron est tellement grande que la description de son mouvement relève des théories relativistes. Ainsi on ne pourra connaître sa position qu'à la condition d'ignorer sa vitesse, et inversement déterminer sa vitesse nous affranchit de la connaissance exacte de sa position.

Les orbitales électroniques sont donc des modèles qui nous renseignent sur le caractère probable de la présence des électrons autour du noyau. Ceci ne nous empêche pas de décrire leurs différentes orbitales et bien sûr de comprendre comment ils les occupent. (cf. 1.2.5)

Avant d'aller plus loin, il faut rappeler que dans un atome - stable et neutre par définition - le nombre Z d'électrons est égal au nombre Z de protons contenus dans le noyau.

Lorsqu'un atome perd ou gagne un électron, le nombre d'électrons devient différent du nombre de protons, on dit que l'atome est ionisé ou plus simplement on parle d'**ion** (cf. 1.2.6). Inversement si le noyau de l'atome gagne un ou plusieurs neutrons on parle d'**isotope** du même élément (cf. 1.3).

1.2.4 Classification périodique des éléments

On trouvera une définition des éléments en 1.3.1. Nous avons évoqué plus haut cette classification. Elle est le fruit du travail de D.I. Mendeleïev (1834-1907) qui, face aux nombreuses mises en évidence des éléments chimiques de la première moitié du XIX^e siècle, définit une loi de

LA STRUCTURE DE LA MATIERE

périodicité des éléments (après classement de leurs propriétés physiques et/ou chimiques, les éléments se regroupent périodiquement). Il illustra ensuite cette loi par le tableau périodique (cf. figure 1.1). Ce tableau classe les éléments par poids atomiques croissants, du plus léger (l'hydrogène) aux plus lourds que les chimistes actuels synthétisent dans les laboratoires nucléaires. Le 109^e élément mis en évidence en 1982 n'est pas baptisé - de même que les éléments 104,105,106,107,108.

Une notation souvent utilisée consiste à placer en haut à gauche de l'initial de l'élément considéré son **nombre de masse A** (nombre de nucléons) et en bas à gauche son **numéro atomique Z** (nombre de protons). La relation $N = A - Z$ découle de la définition de l'atome.

Définissons maintenant un vocabulaire spécifique à la classification périodique des éléments:

Halogènes: Ce sont les éléments chimiques suivants: le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br), l'iode (I) et l'astate (At). Ils constituent l'avant-dernière colonne de la classification périodique - sous groupe VII b - (Cf. 1.2.6). Ce sont (à l'exception de l'astate) des éléments très présents dans la croûte terrestre, ils entrent souvent dans la composition chimique des gemmes.

Alcalins: Ce sont les éléments chimiques suivants: le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb), le césium (Cs) et le francium (Fr). Ils constituent la première colonne de la classification périodique - sous groupe Ia - (cf. 1.2.6). Ils doivent leur nom à la propriété de former avec l'eau des "alcalis". Tout comme les halogènes ils sont des éléments importants de la constitution chimique des gemmes.

Alcalino-terreux: Ce sont les éléments chimiques suivants: le béryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et le radium (Ra). Ils constituent la deuxième colonne de la classification périodique - sous groupe II a -. Comme les alcalins ils sont trop fortement réactifs pour exister à l'état naturel sous une autre forme qu'en composés minéraux. On les nomme "terreux" car ils ont d'abord été extraits à l'état d'oxydes à partir de minéraux. Béryllium et radium sont rares ; par contre magnésium et calcium sont des éléments très répandus dans la croûte terrestre.

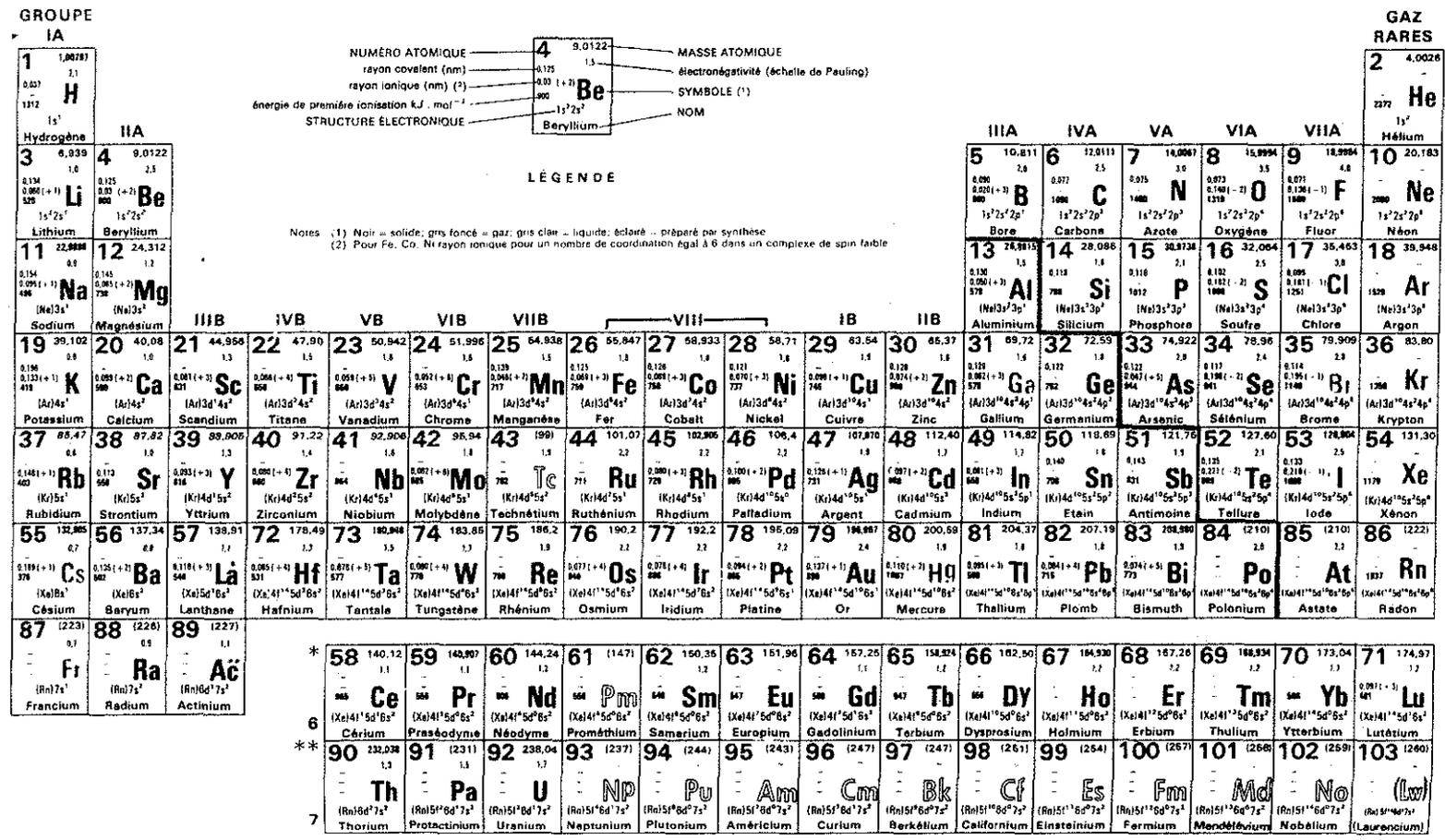
Lanthane et lanthanides (ou Terres rares): Le lanthane est le 57^e élément de la classification périodique. Il forme avec les lanthanides une série de quinze éléments appelés aussi Terres rares. Les quatorze lanthanides ont la particularité d'occuper la même case que le lanthane car leurs couches électroniques externes sont identiques, seule la couche 4f diffère (cf. 1.2.5).

Métaux: Ce sont les éléments situés à gauche d'une limite passant entre B et Al ; Si et Ge ; As et Sb ; Te et Po ; Po et At (cf. fig. 1.1). Ils ont une tendance certaine à perdre un ou plusieurs électrons. Ils donnent avec l'oxygène des oxydes à caractère basique.

Métaux de transition: Ils correspondent au remplissage des orbitales d et f (cf. 1.2.5).

Transuraniens: Ce sont simplement les éléments situés après l'uranium. Ce sont tous des éléments synthétisés en laboratoire de chimie nucléaire.

FIGURE 1.1 - CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS (d'après G.M-L. Dumas et al.)

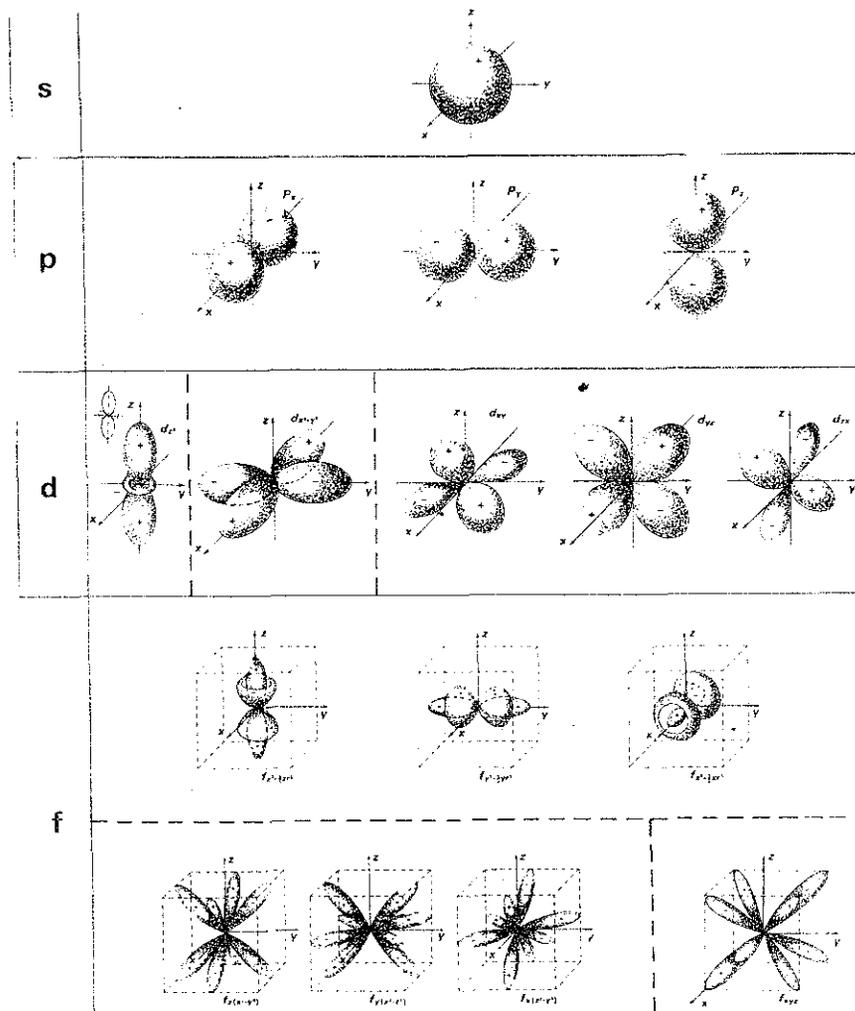


1.2.5 Remplissage des couches électroniques

Chaque atome est donc caractérisé par le nombre Z d'électrons qui gravitent autour de son noyau. Ces électrons sont répartis en couches successives dont les tailles sont caractérisées par n (nombre quantique principal). Ainsi on a: première couche K $n=1$, deuxième couche L $n=2$, troisième couche M $n=3$, etc.. Chaque couche ne pouvant accueillir que $2n^2$ électrons, la première couche est saturée à 2 électrons, la deuxième à 8, la troisième à 18, etc. Il est à noter ici que les atomes dont la couche électronique externe est complète ne peuvent pas entrer en liaison avec d'autres atomes. C'est le cas des gaz rares Néon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xénon (Xe).

Chaque couche électronique n se subdivise en n sous-couches électroniques dont la forme (cf. figure 1.2) est caractérisée par l (nombre quantique angulaire); l peut prendre les valeurs comprises entre 0 et $n-1$. Ainsi donc l'unique sous-couche s de la couche K a pour valeur $l=0$, les deux sous-couches s et p de la couche L ont respectivement pour valeur $l=0$ et $l=1$, les trois sous-couches s , p et d de la couche M ont respectivement pour valeur $l=0$, $l=1$, $l=2$, etc. (On désigne respectivement ces sous-couches par les lettres s , p , d , f , g , h , etc.)

FIGURE 1.2 - PARTIE ANGULAIRE DES ORBITALES ATOMIQUES HYDROGENOIDES (D'après O. Kahn et al.)



LA STRUCTURE DE LA MATIERE

De même que chaque couche électronique est saturée par un nombre bien déterminé d'électrons, chaque sous-couche est complète à $2(2l+1)$ électrons soit 2 pour la sous-couche s, 6 pour la p, 10 pour la d, 14 pour la f, etc.

Aussi la structure électronique de l'atome d'hydrogène est-elle décrite par la formule: $1s^1$ (un électron sur la sous-couche s de la première couche), celle de l'hélium est: $1s^2$ (deux électrons sur la sous-couche s de la première couche), celle du lithium est: $1s^2 2s^1$ (deux électrons sur la sous-couche s de la première couche et un électron sur la sous-couche s de la deuxième couche), celle du béryllium est: $1s^2 2s^2$, celle du bore est: $1s^2 2s^2 2p^1$ etc.(cf. figure 1.1)

Une orbitale est caractérisée par un troisième nombre quantique m_l , dit nombre quantique magnétique. Il peut prendre les valeurs entières comprises entre -1 et +1. Ces valeurs déterminent l'orientation de l'orbitale. Elle ne peut contenir au maximum que deux électrons.

Les trois nombres quantiques n , l , m_l , définissent à eux trois les valeurs énergétiques de chaque orbitale.

On utilise un quatrième nombre quantique pour décrire la rotation de l'électron sur lui-même à l'intérieur de son orbitale. C'est le nombre de spin m_s , qui peut prendre les valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. Ces valeurs sont liées au moment cinétique de spin de l'électron.

Les couches électroniques se remplissent à partir des orbitales les moins énergétiques vers les plus énergétiques dans l'ordre suivant: $1s-2s, 2p-3s, 3p-4s, 3d, 4p-5s, 4d, 5p-6s, 4f, 5d, 6p-7s, 5f, 6d, 7p$. On notera ici que la sous-couche 4s se remplit avant que la couche M soit saturée. Ceci illustre la position des métaux de transition dans la classification périodique des éléments.

FIGURE 1.3

CLASSEMENT DES NIVEAUX ENERGETIQUES DES ORBITALES ATOMIQUES (D'après W. Kurz)



LA STRUCTURE DE LA MATIERE

Par ailleurs le principe d'exclusion de Pauli indique que deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leur quatre nombres quantiques égaux.

La règle de Hund précise que d'une part, lorsque plusieurs orbitales de même niveau énergétique sont disponibles, les électrons évitent de se placer dans la même orbitale et d'autre part se disposent de telle manière que leurs spins soient parallèles. (cf. figure 1.4)

FIGURE 1.4

**REMPLISSAGE (PAR ORBITALES SUCCESSIVES) DES COUCHES ELECTRONIQUES
DES PREMIERS ELEMENTS DU TABLEAU DE MENDELEIV
(d'après W. Kurz et al.)**

| Elément | Z | 1s | 2s | 2p | 3s |
|---------|----|----|----|--------|----|
| H | 1 | ↑ | | | |
| He | 2 | ↑↓ | | | |
| Li | 3 | ↑↓ | ↑ | | |
| Be | 4 | ↑↓ | ↑↓ | | |
| B | 5 | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | |
| C | 6 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑ | |
| N | 7 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↑↑ | |
| O | 8 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓↑↑ | |
| F | 9 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓↑↑↑ | |
| Ne | 10 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓↑↑↑↑ | |
| Na | 11 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓↑↑↑ | ↑ |

Il est important de distinguer ici deux notions énergétiques apparemment contradictoires. En effet nous venons de voir (cf. figure 1.3) que le remplissage des couches électroniques s'effectue des couches les plus proches du noyau vers les plus éloignées dans le sens croissant des énergies. Or nous verrons bientôt (cf. 1.4) que les liaisons atomiques n'intéressant que les couches électroniques externes sont celles qui sont les moins énergétiques. Cette contradiction n'est qu'apparente car en fait le noyau atomique confère aux couches électroniques une énergie (attraction Coulombienne) d'autant plus grande qu'elles en sont proches et donc les électrons des couches internes sont plus difficilement arrachables que ceux des couches externes.

1.2.6 Les ions, rayons ioniques

Nous venons de voir que les électrons sont plus ou moins liés aux noyaux autour desquels ils gravitent. Pour acquérir une plus grande stabilité les couches électroniques partiellement remplies tendent à gagner des électrons (pour saturer leur dernière couche) ou à en céder (pour supprimer une couche trop peu remplie). On appelle la faculté de céder des électrons l'ionisation ; et la faculté à capter des électrons l'affinité électronique. Tous les métaux (cf. 1.2.4) sont ionisables. Les métaux alcalins sont dits électropositifs puisqu'ils ont une grande facilité à perdre le seul électron de leur dernière couche électronique ; en revanche les halogènes sont électronégatifs puisqu'ils ont tendance à compléter leur dernière couche électronique en captant un électron (cf. 1.4.2 liaison ionique).

Un atome qui perd sa neutralité électrique en captant ou en perdant un ou des électrons devient un ion.

Un ion négatif (anion) se note par exemple: Cl^- , on indique en exposant le nombre de charges électroniques gagnées.

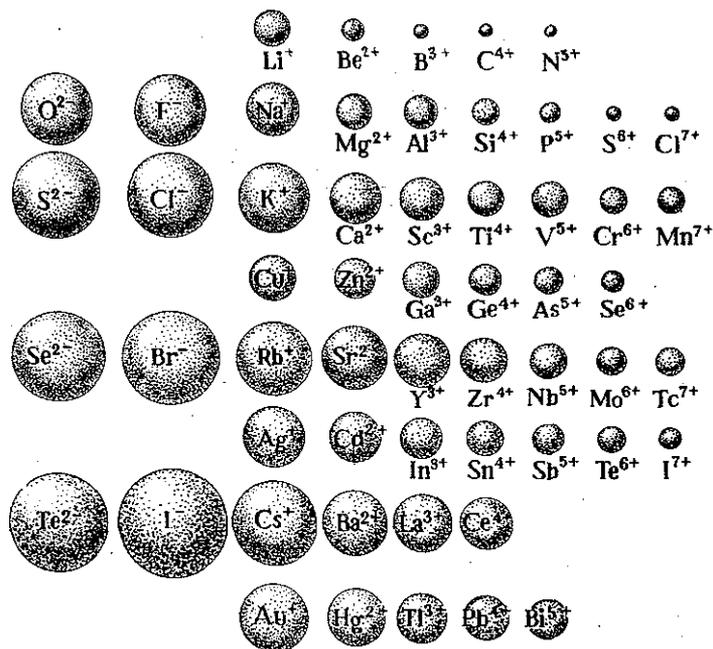
Un ion positif (cation) se note par exemple: Na^+ .

La notion de rayon ionique est importante dans la mesure où, dans tous les cas de liaisons interatomiques (sauf la liaison covalente), on peut considérer un ion comme une sphère électriquement chargée et dont le rayon est constant et caractéristique.

Cette propriété facilite la représentation graphique de certaines structures cristallines (cf. chapitre 3).

La figure 1.5 compare schématiquement l'encombrement de certains ions.

FIGURE 1.5 - SCHEMA COMPARATIF DE L'ENCOMBREMENT DE CERTAINS IONS (D'après M. Karapetiantz et S. Drakine)



1.3 ISOTOPES ET RADIOACTIVITE

1.3.1 Notion d'isotopie

Nous avons vu que les atomes sont constitués de Z électrons, Z protons et de N neutrons. Or dans la nature certains atomes possèdent le même nombre Z d'électrons et de protons mais un nombre différent de neutrons. On nomme ces atomes un peu particulier des isotopes car ils occupent dans le tableau de Mendeleïv la même place (iso=même; topos=place) que les mêmes atomes à N neutrons.

Nous avons évoqué précédemment la notion d'élément chimique, nous pouvons maintenant la préciser en disant qu'un élément chimique est le mélange (dans certaines proportions) d'atomes de même nature et de ses isotopes. On remarquera ici que les nombres de masse exprimés sur le tableau de Mendeleïv en Fig. 1 ne sont pas des nombres entiers car ils tiennent compte des proportions isotopiques des éléments.

Les isotopes d'un élément ont donc des propriétés électriques identiques à celle de l'élément considéré, puisqu'ils possèdent le même nombre d'électrons. Par contre leurs nucléons présentant des masses différentes, les propriétés nucléaires sont différentes. La différence de masse des nucléons est à la base du principe des mesures effectuées au spectrographe de masse.

On distingue les isotopes stables dont les noyaux ne subissent aucune modification dans le temps (sauf apport d'énergie extérieure) et les isotopes radioactifs dont les noyaux sont instables et se transforment spontanément en d'autres noyaux par émission d'énergie (sous forme de particules ou de rayonnements).

Le phénomène de radioactivité peut être naturel : l'exemple typique pour les gemmologues est le cas du zircon métamicté dont les éléments en trace Th ou U sont radioactifs et qui, en libérant naturellement des rayonnements α , β , et γ , désorganisent la trame cristalline du zircon ce qui se traduit entr'autres par une diminution sensible de sa densité.

La radioactivité peut également être créée par l'homme, on parle alors de radioactivité artificielle. Le traitement de la couleur des diamants par irradiations est un exemple d'utilisation de la radioactivité artificielle.

1.3.2 Notion de radioactivité

Evoquons quatre modes de transformation spontanée.

-Tout d'abord l'émission α caractérisée par l'émission d'un noyau d'atome d'hélium ${}^4_2\text{He}$. Ici donc, le nombre de masse A diminue de 4 unités, et le nombre de protons diminue de 2 unités.
Exemple: ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$

-L'émission β^- est caractérisée par la capture d'un électron. Elle est illustrée par l'exemple suivant:
 ${}^{32}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\text{S} + \beta^-$

Le numéro atomique Z du noyau initial devient Z+1 tandis que le nombre de masse A est inchangé.

LA STRUCTURE DE LA MATIERE

-L'émission β^+ est accompagnée de la perte d'un électron elle est illustrée par l'exemple suivant:
 ${}^{22}_{11}\text{Na} \rightarrow {}^{22}_{10}\text{Ne} + \beta^+$

-L'émission γ correspond à la transition d'un état quantique à un autre avec émission d'un photon (cf. chapitre 2).

L'évocation de quatre types de radioactivité est incomplète, puisqu'il existe trois autres transformations nucléaires accompagnées de leur propres émissions : les citer ici dépasserait le cadre de notre sujet.

Nous souhaitons ici, évoquer l'existence des accélérateurs de particules dont l'utilisation est liée à la connaissance que nous avons aujourd'hui de la constitution du noyau atomique, mais qui, d'une manière plus concrète, peut concerner la modification artificielle de la couleur des gemmes.

Ainsi le rayonnement synchrotron (par accélération d'électrons ou de protons) produit des énergies de l'ordre de la dizaine de Gigaélectron-volt (pour les premiers) voire de l'ordre du Téraélectron-volt (pour les seconds). Ces énergies sont considérables puisque les premières sont suffisantes pour déstabiliser les couches électroniques K de la matière ciblée, et donc certains centres colorés des gemmes (quartz enfumé, améthystes, topaze brune, beryl Maxixe... d'après K. Nassau). Les énergies finales délivrées par les synchrotrons à protons sont suffisamment intenses pour déstabiliser l'agencement moléculaire de la matière ciblée.

Dans les piles atomiques ou réacteurs nucléaires, la production de neutrons lents par fission d'éléments radioactifs peut être utilisée pour modifier artificiellement la couleur des gemmes (topazes brunes irradiées, bleues irradiées puis chauffées, diamants irradiés - les noyaux de carbone bombardés peuvent être transformés en noyaux de bore ou d'azote...).

L'inconvénient majeur de ces deux types de modification de couleur est (outre sa possible instabilité à la lumière ou à la chaleur ambiante) sa possible radioactivité résiduelle. K. Nassau rapporte des doses d'irradiation de 40 000 Mrad pour certaines topazes bleues irradiées.

Parmi les 90 éléments naturels recensés une douzaine sont radioactifs. Pour certains d'entre-eux, tous leurs isotopes sont radioactifs, pour d'autres, comme le potassium (K ; Z = 19) qui possède trois isotopes (A = 39, A = 40, A = 41), seul un isotope (A = 40) se transforme spontanément.

Les noyaux des éléments radioactifs se désintégrant, on est amené à parler de périodes de désintégration. Pour appréhender aisément cette notion de temps, on définit la période T comme le temps au bout duquel, à partir d'un nombre N d'atomes, la moitié de ce nombre est transformée. Par abus de langage on parle de demi-vie d'un élément radioactif; il ne faudrait pas en conclure que "les atomes vieillissent", puisque après une ou plusieurs désintégrations successives, ils aboutissent à un isotope stable. La figure 1.6 présente les périodes de désintégration d'éléments radioactifs couramment cités en gemmologie.

FIGURE 1.6

PERIODE, MODE DE DESINTEGRATION ET RADIATIONS
DE CERTAINS ELEMENTS RADIOACTIFS

(D'après O. Kahn et al.)

| SIGNIFICATION DES SYMBOLES | | élément | nombre de masse | période | mode de désintégration et radiations obtenues | élément | nombre de masse | période | mode de désintégration et radiations obtenues |
|----------------------------|---------------------------------|---------|-----------------|---------------------|---|---------|-----------------|-----------------------|---|
| s | seconde | Br | 82 | 36 h | β^- , γ | K | 40 | 10 ⁹ a | β^+ , K, γ |
| mn | minute | C | 14 | 5 700 a | β^- | | 42 | 12,4 h | β^- , γ |
| h | heure | Ca | 41 | 8.10 ⁴ a | K | Mo | 99 | 67 h | β^- , γ |
| j | jour | | 45 | 165 j | β^- | Na | 22 | 2,6 a | β^+ , K, γ |
| a | an | | 47 | 4,5 j | β^- , γ | | 24 | 15 h | β^- , γ |
| | | Ce | 141 | 32 j | β^- , γ | Nd | 147 | 11,1 j | β^- , γ |
| | | | 143 | 33 h | β^- , γ | Ni | 59 | 8.10 ⁴ a | K |
| | | | 144 | 285 j | β^- , γ | | 63 | 125 a | β^- |
| α | particules alpha | Co | 58 | 71 j | K, β^+ , γ | Rb | 86 | 18,6 j | β^- , γ |
| β^- | particules bêta | | 60 | 5,27 a | β^- , γ | Sr | 85 | 64 j | K, γ |
| β^+ | positrons | Cr | 51 | 27 j | K, γ | | 89 | 51 j | β^- , γ |
| K | capture électronique K | Cs | 134 | 2,0 a | β^- , γ | | 90 | 28 a | β^- |
| L | capture électronique L | | 135 | 3.10 ⁶ a | β^- , γ | U | 233 | 1,6.10 ⁸ a | α , γ |
| FS | fission spontanée | | 137 | 30 a | β^- , γ | | 234 | 2,5.10 ⁸ a | α , γ , FS |
| γ | rayons gamma | Cu | 64 | 12,8 h | K, β^- , β^+ , γ | | 235 | 7,1.10 ⁸ a | α , γ , FS |
| e ⁻ | conversion électronique interne | Cl | 36 | 3.10 ⁵ a | β^- | | 238 | 4,5.10 ⁹ a | α , γ , FS |
| | | Fe | 55 | 2,6 a | K | Y | 90 | 64 h | β^- , e ⁻ |
| | | | 59 | 45 j | β^- , γ | Zr | 93 | 9.10 ⁶ a | β^- , γ |
| | | | | | | | 95 | 65 j | β^- , γ , e ⁻ |

1.4 LES LIAISONS INTERATOMIQUES

1.4.1 Forces et liaisons

D'une manière universelle la physique moderne admet qu'il existe uniquement quatre types de forces: l'interaction forte (responsable des liaisons nucléaires), l'interaction faible (radioactivité), l'interaction électromagnétique (orbitales électroniques), l'interaction gravitationnelle (poids des corps). Les cinq liaisons interatomiques que nous intéressent ici ne relèvent que des interactions électromagnétiques.

On caractérise les interactions qui unissent les atomes par l'énergie qu'il faudrait dépenser pour les séparer. Ces liaisons plus ou moins fortes, peuvent présenter des différences importantes (une liaison hydrogène est environ cent fois moins énergétique qu'une liaison ionique). Elles aboutissent toutes à un bilan énergétique négatif, dans la mesure où l'énergie du système formé par la liaison (créant la molécule ou le cristal) est moins grande que la somme des énergies des atomes séparés (cf. figure 1.7). Ce nouvel état est donc plus stable.

Nous avons vu en 1.2.5 que les atomes les plus stables sont ceux des gaz rares. Nous pouvons donc admettre que chacun des atomes participant à une liaison chimique tendra à saturer sa dernière couche électronique de façon à ce qu'elle possède autant d'électrons que celle du gaz rare le plus proche.

Parmi les cinq liaisons interatomiques que nous allons évoquer, il convient déjà de distinguer les liaisons covalentes, ioniques et métalliques des liaisons de type van der Waals et hydrogène; car les premières sont principalement les liaisons qui, à l'intérieur de la molécule, assurent le lien entre les atomes, alors que les secondes sont essentiellement responsables de liaisons faibles entre molécules.

1.4.2 La liaison covalente

La liaison covalente n'intervient qu'en présence d'atomes électriquement neutres, et identiques.

Ils mettent en commun leurs électrons pour saturer leur dernière couche électronique. Les électrons de cette couche se déplacent donc sur des orbitales communes aux atomes.

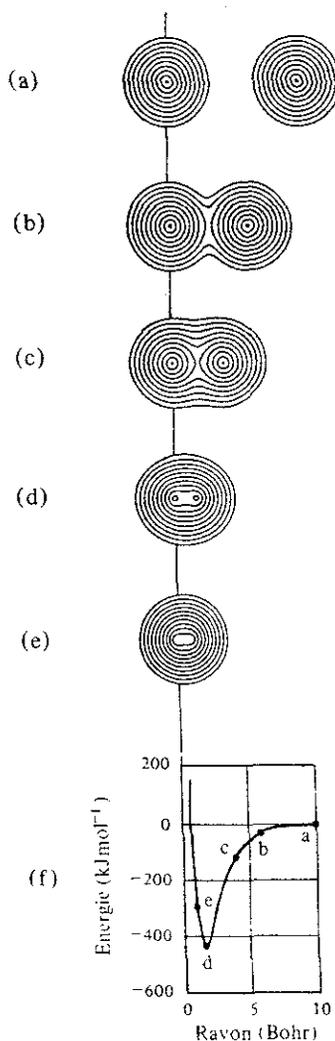
Ainsi dans le cas du diamant, l'atome de carbone (quatre électrons sur la dernière couche électronique), a besoin de quatre autres électrons pour saturer cette couche. Il les obtient en se liant avec quatre atomes de carbone voisins. Un atome met en commun quatre électrons avec quatre atomes voisins. Ceci permet de saturer les dernières couches électroniques de tous les atomes de carbone dans la structure diamant. C'est une liaison forte.

La liaison covalente pure intéresse les structures où n'interviennent que des atomes identiques comme le diamant C, le gaz hydrogène H_2 , le gaz chlore Cl_2 , etc. La figure 1.7 schématise le rapprochement de deux atomes d'hydrogène qui formera la molécule d'hydrogène.

Cette représentation graphique illustre la position d'équilibre adéquate des deux atomes d'hydrogène pour la formation de la molécule hydrogène: (a) les deux atomes sont trop éloignés pour être interactifs (énergie de liaison nulle); (b) et (c) les deux atomes sont plus proches

FIGURE 1.7 - FORMATION DE LA MOLECULE D'HYDROGENE H₂
(D'après W. Kurz et al.)

distances exprimées en unités de Bohr (0,53 10⁻¹⁰m)



mais pas suffisamment pour être en position d'équilibre puisque c'est la position (d) qui recueille l'énergie de liaison la plus élevée (en valeur absolue).

La position (e) exprime clairement que si les deux atomes sont trop près l'un de l'autre la molécule d'hydrogène n'est pas stable puisqu'elle ne recueille pas l'énergie de liaison maximum exprimée en (d).

La propriété principale de la liaison covalente est son caractère directionnel. En effet les liaisons covalentes sont orientées dans un plan ou dans l'espace à cause de la forme des orbitales p, d, f... (cf. 1.2.5). Pour le diamant on se souvient que l'angle formé par la liaison C-C est de 109° (cf. figure 1.10).

Lorsque des éléments différents sont liés fortement pour former une molécule, on parle de liaison iono-covalente car il peut y avoir apparition d'un moment dipolaire lié à leur différence d'électronégativité (eau H₂O, méthane CH₄...).

1.4.3 La liaison ionique

Contrairement à la liaison covalente la liaison ionique lie des atomes électriquement chargés : anions ou cations (cf. 1.2.6). Respectivement ces ions cèdent ou captent des électrons pour saturer leur couche électronique extérieure.

Dans la plupart des cas cet échange d'électrons a pour conséquence d'assurer la neutralité électrique de la molécule formée.

Ce type de liaison n'est pas dirigé et l'assemblage qui en résulte est parfaitement illustré par l'empilement compact de sphères dont les rayons sont ceux des ions en jeu.

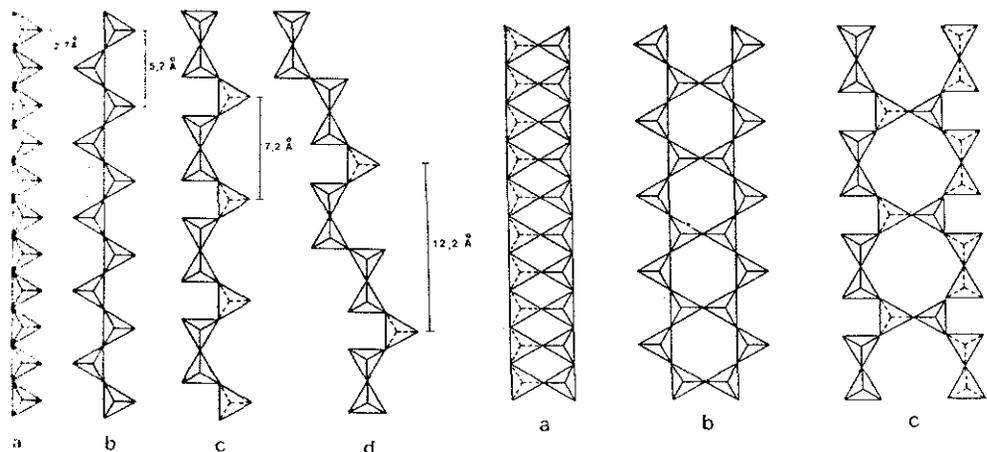
Le cas de la molécule de sel NaCl illustre la liaison ionique : l'atome de sodium (Na) possède un électron isolé sur sa couche extérieure K (cf. Tableau de Mendeleïv). A contrario il manque à la couche K de l'atome de chlore (Cl) un électron pour qu'elle soit complète. La liaison entre les deux atomes s'effectue par leur ionisation réciproque : l'atome de sodium cède son électron 3s¹ à l'atome de chlore (formation d'un cation Na⁺), celui-ci en captant l'électron devient l'anion Cl⁻. La molécule NaCl ainsi formée est donc bien électriquement neutre.

Plus proche des gemmologues (le sel gemme intéresse t-il vraiment les gemmologues ?), l'exemple de la formation de la molécule SiO₄ à la base de la formation des silicates, illustre la liaison ionique mais contrairement à l'exemple précédent, cette liaison n'aboutit pas comme nous allons le voir à une molécule électriquement neutre.

L'atome de silicium Si ne possède que quatre électrons sur sa couche M (configuration électronique 3s²3p²). Il manque à l'atome d'oxygène O deux électrons pour saturer sa couche électronique L (configuration électronique 2s²2p⁴). La formation de la molécule SiO₄ qui consiste à assembler un atome de silicium à quatre atomes d'oxygène passe par la formation d'un cation Si⁴⁺ et de quatre anions O²⁻. Le bilan électrique de cette liaison s'effectue ainsi: 4 charges positives et 8 charges négatives forment 4 charges négatives. La molécule SiO₄ est donc accompagnée de quatre charges négatives et se note: SiO₄⁴⁻. Ces charges résiduelles sont capitales et joueront un rôle déterminant dans la structure des silicates.

La figure 1.8 illustre pour le cas des inosilicates le grand nombre de combinaisons qui existent à partir d'un simple groupement SiO₄.

FIGURE 1.8 - STRUCTURES DES INOSILICATES A PARTIR DU GROUPEMENT SiO₄ (D'après P. Bariand et al.)



1.4.4 La liaison métallique

Cette liaison s'applique uniquement aux métaux (cf. définition en 1.2.4). L'évocation de cette liaison se justifie ici dans la mesure où premièrement les éléments métalliques représentent les trois quarts du tableau de Mendeleïv et deuxièmement en tant qu'éléments en trace dans les minéraux ils jouent un rôle non négligeable - par exemple comme centre chromogène (cf. 3.6.2.1).

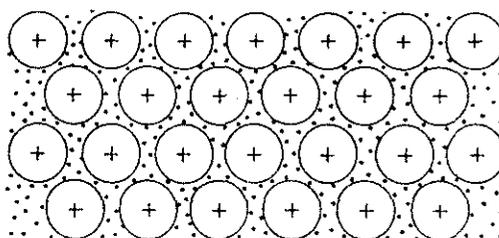
De par leur configuration électronique les métaux ont facilité à perdre les électrons de leur couche externe pour former des ions positifs (cations).

Comme le nombre d'électrons susceptibles de participer à une liaison deux par deux est insuffisant pour parvenir à compléter la couche externe ($2 \times n$ électrons ne peut aboutir à 8 si n est inférieur à 4) ; les métaux se lient entre-eux en regroupant leurs ions positifs et en s'entourant d'un nuage électronique constitué de l'ensemble des électrons libres (cf. figure 1.9).

Les électrons sont donc délocalisés (ils n'appartiennent plus à tel ou tel ion); et contrairement au cas de la liaison covalente ils assurent la cohésion de l'ensemble de manière isotrope (liaison non directionnelle). De cette dernière constatation découle la bonne conductibilité électrique des métaux, dont les électrons libres se déplacent facilement à l'intérieur du corps métallique considéré. Notons également que, du fait qu'il n'existe aucun lien entre chaque atome les métaux sont des corps malléables, ductiles et sectiles.

Mais évoquons ici deux propriétés beaucoup plus proches des gemmologues et facilement explicables par ce qui vient d'être vu : l'éclat métallique et l'opacité des métaux. En effet c'est bien le "gaz" électronique caractérisant les liaisons métalliques qui est responsable de ces deux propriétés car chaque onde lumineuse incidente se trouve réfléchiée par chaque électron qui réémet l'onde réfléchiée avec la même énergie que l'onde initiale (grand pouvoir réflecteur).

FIGURE 1.9 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA LIAISON METALLIQUE
(D'après W. Kurz et al.)



(.) représente les électrons. (+) représente les ions positifs

1.4.5 La liaison de type van der Waals

On l'appelle également liaison résiduelle, car elle est en quelque sorte ce qu'il reste de lien disponible entre les molécules iano-covalentes (par exemple : liaisons entre feuillets silicatés du talc -stéatite- ou de la pyrophyllite, Bariand et al.), ou entre un atome et le site inter-moléculaire qu'il habite (hélium dans un béryl - JULG)

Pour appréhender la nature de cette liaison entre atomes neutres (elle est responsable en particulier des liaisons entre atomes de gaz rares), il nous faut admettre que la structure des atomes (même neutres) est susceptible de générer des interactions très faibles, mais suffisantes pour que le lien existe.

1.4.6 La liaison hydrogène

De même que la liaison précédente, la liaison hydrogène est secondaire (elle est strictement intermoléculaire dans les composés minéraux) et, sans que son énergie de liaison soit proche de celle des liaisons interatomiques, elle est nettement plus forte que la liaison van der Waals.

Lorsque l'atome hydrogène d'une extrémité de molécule est lié à un atome fortement électronégatif (O, N, C ou S) son unique électron se déplace vers celui-ci, ceci le rend suffisamment électronégatif pour attirer à son tour un autre atome d'oxygène (cas de la glace), d'azote ou d'halogène.

On cite l'exemple du diasprore (AlOOH) et de la goethite (FeOOH) (BARIAND op,cit).

Dans la littérature, où l'on en parle parfois comme une liaison en partie ionique, elle est schématisée par des points et non des tirets. On note donc sa forme générale: A-H...B

Dans les exemple précédents, les schémas sont: Al-O-H...O et Fe-O-H...O.

1.4.7 Liaisons chimiques dans les cristaux

Chimiquement on distingue quatre types de cristaux :

- Les cristaux métalliques dont les noeuds du réseau (cf. 3.2.1) sont occupés par des atomes métalliques, la cohésion de l'ensemble étant assurée par des liaisons métalliques décrites plus haut.
- Les cristaux ioniques dont les noeuds du réseau sont occupés par des ions et dont la cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons ioniques.
- Les cristaux covalents dont les noeuds du réseau sont occupés par des atomes liés entre-eux par des liaisons covalentes qui assurent la forte cohésion de l'ensemble.
- Les cristaux moléculaires dont les noeuds du réseau sont occupés par des molécules liées entre-elles par des liaisons faibles de types van der Waals.

Il est bien entendu que ce qui précède est une description théorique des liaisons chimiques dans les cristaux. Les cristaux naturels présentent bien souvent des liaisons mixtes (pour les gemmes la liaison iono-covalente est la plus fréquente).

1.5 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION

COMPARAISON DES STRUCTURES DIAMANT ET GRAPHITE

Comparer le diamant et le graphite ; l'un réputé pour être la pierre précieuse par excellence et l'autre utilisée par tous comme simple mine de crayon (*graphein*=écrire) présente l'avantage de mettre en opposition deux minéraux dont les chimismes sont identiques (polymorphisme). Dans le cas présent (même élément chimique), on dit du diamant et du graphite qu'ils sont des variétés allotropiques du carbone.

Mais nous verrons plus loin que leur comparaison ne se limite pas à évoquer des différences et nous mettrons en évidence quelques similitudes.

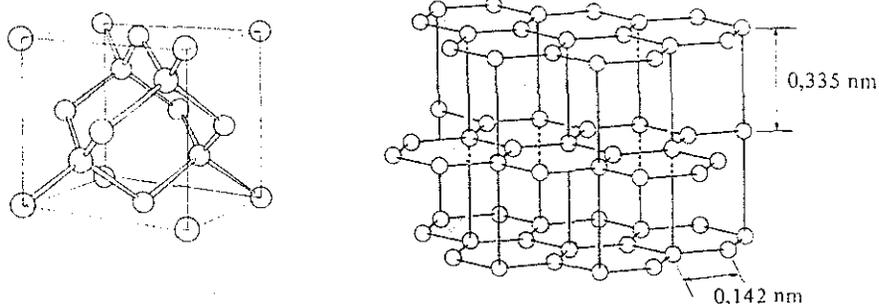
Leurs compositions chimiques étant identiques, c'est à travers les liaisons interatomiques du carbone qu'il faut chercher une interprétation des différences entre les propriétés physiques du diamant et du graphite. La figure 1.10 schématise ces liaisons interatomiques.

Nous pouvons retrouver sur le tableau de Mendéléïv la tétravalence de l'atome de carbone (colonne IVA). Celle-ci est pleinement satisfaite dans le cas du diamant puisque les quatre vides électroniques sont remplis par les quatre autres atomes de carbone (cf. la liaison covalente).

Le cas du graphite est différent car chaque atome n'est lié qu'à trois autres atomes. Reste donc un électron libre qui se trouve délocalisé sur le feuillet et qui est responsable de la conductivité électrique du carbone dans cette direction.

FIGURE 1.10

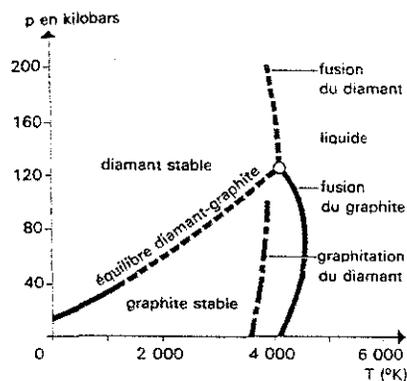
COMPARAISON DES LIAISONS INTERATOMIQUES DU DIAMANT ET DU GRAPHITE
(D'après W. Kurz et al.)



Au regard de la figure 1.11 nous constatons qu'il n'existe aucun chevauchement entre la "genèse possible" du diamant et celle du graphite. Le carbone cristallise soit dans le système cubique, et il y a formation de diamant, soit dans le système hexagonal et il y a formation de graphite. Toutes les interprétations qui suivent découlent de cette constatation.

FIGURE 1. 11

DIAGRAMME D'ETATS PHYSIQUES DU CARBONE
(D'après H. Brusset)



Le diagramme d'états physiques du carbone. Une courbe assez rectiligne dans le plan pression-température sépare le domaine de stabilité du graphite du domaine de stabilité du diamant. Il y a un point triple auquel aboutit cette courbe et qui correspond à la coexistence du graphite, du diamant et du carbone liquide avec une température de $4\ 100 \pm 200\text{ }^\circ\text{K}$ et une pression de 125 ± 10 kilobars. La courbe assez rectiligne séparant les domaines de stabilité propres du diamant et du graphite est caractérisée par les points approximatifs suivants ($T = 4\ 000\text{ }^\circ\text{K}$, $p = 125$ kilobars; $T = 3\ 000\text{ }^\circ\text{K}$, $p = 90$ kilobars; $T = 1\ 200\text{ }^\circ\text{K}$, $p = 40$ kilobars). Des catalyseurs sont nécessaires pour obtenir un changement de structure tant qu'on n'atteint pas des pressions très supérieures à celles de la limite de ces domaines et cela d'autant plus que la température est plus distante de celle du point triple de l'équilibre graphite-diamant-liquide. Le domaine de stabilité du graphite est de plus limité aux pressions relativement faibles et aux hautes températures par une courbe de sublimation aboutissant à un point triple graphite-liquide-vapeur caractérisé par une pression de l'ordre de 100 atmosphères et une température voisine de $4\ 000\text{ }^\circ\text{K}$.

Le graphite est noir, opaque et possède un éclat métallique car les rayons lumineux incidents sont réfléchis sur le champ électronique créé par ses électrons libres (cf. 1.4.4). En contrepartie dans la structure du diamant rien ne s'oppose au passage inaltéré de la lumière, sauf cas d'impuretés abondantes (défauts structuraux, inclusions diverses, décollements ou éléments en trace suffisamment présents pour absorber une partie du spectre lumineux et créer une coloration de la pierre).

La dureté 10 du diamant est due à la grande cohésion de la liaison covalente ; en revanche la dureté 1 à 1,5 du graphite s'explique par la faiblesse des liaisons interfeuillettes (liaisons de type Van der Waals). Les feuillets peuvent glisser les uns sur les autres. Chaque feuillet est lui même très dur mais beaucoup trop mince pour garder à l'échelle macroscopique une dureté appréciable.

Prenons maintenant pour point de repère la densité du diamant : 3,52. Pourquoi la densité du graphite n'est-elle que de 2,25?

La liaison métallique (cf. 1.4.4) nous autorise à assimiler chaque feuillet du graphite à autant de molécules électriquement positives. Ceux-ci se repoussent donc entre-eux et on constate alors une distance entre feuillets de 0,335 nm, distance qui, comparée à la liaison C-C du diamant (0,154nm), entraîne une densité inférieure à celle du diamant.

A l'état pur à 100% le diamant est un isolant électrique. La conductivité électrique du graphite présente une anisotropie exceptionnelle. En effet, perpendiculairement aux plans des feuillets elle est 10^5 fois plus faible que dans le plan des feuillets.

Outre un clivage parfait pour les deux minéraux, nous pouvons terminer cette comparaison en mentionnant qu'ils sont tous deux inattaquables aux acides, à l'exception de l'acide nitrique bouillant pour le graphite. Mais cette constatation n'est plus d'ordre physique, elle relève de la chimie.

Cet exposé aura servi à mettre en évidence l'intérêt que le gemmologue prête à la structure de la matière, car c'est bien par elle que les multiples propriétés des gemmes s'expliquent. Il est une notion qu'il est parfois difficile de dissocier de la structure de la matière, tant elles s'imbriquent l'une dans l'autre, c'est celle d'onde électro-magnétique. Nous allons voir dans le chapitre 2 comment, sans l'une, l'autre n'aurait peut-être toujours pas été découverte.

1.6 BIBLIOGRAPHIE

1.6.1 Citation

K.Popper. La logique de la découverte scientifique. Paris, Payot, 1973

1.6.2 Lectures

P. Bariand, F. Cesbron, J. Geffroy. Les minéraux vol. 1. Orléans, Editions du B.R.G.M., 1984.

A.Guinier. La structure de la matière. Paris, Hachette, 1980.

A. Julg. Liaisons chimiques. Encyclopaedia Universalis, Paris, E.U. France S.A, 1985.

W.Kurz, J.P.Mercier, G.Zambelli. Traité des matériaux vol.1. Presses polytechniques romandes, 1987.

B.Lasnier. Géodynamique interne DEUG 1. Faculté des Sciences et Techniques de Nantes, 1989.

C.Meyer. Structures et liaisons chimiques. Paris, Ellipses - Marketing, 1986.

K. Nassau. Les traitements des gemmes. traduit de l'américain par M. May. D.U.G. 1990.

1.6.3 Sources des illustrations

Figure 1.1: G.M.-L. Dumas, M. Gros, L. Schriver. Chimie générale, T.D., Structure cinétique thermodynamique. Paris, Hermann, 1986.

Figures 1.2 & 1.6: O. Kahn, M.F. Koenig. Données fondamentales pour la chimie. Paris, Hermann, 1972.

Figures 1.3, 1.4, 1.7, 1.9 & 1.10: W. Kurz, J-P. Mercier, G. Zambelli. Traité des matériaux vol.1. Presses polytechniques romandes, 1987.

Figure 1.5: M. Karapetiantz & S. Drakine. Constitution de la matière. Moscou, Mir, 1980.

Figure 1.8: P. Bariand, F. Cesbron, J. Geffroy. Les minéraux vol.1. Orléans, Editions du B.R.G.M., 1984.

Figure 1.11: H. Brusset. Carbone. Encyclopaedia Universalis. Paris, Encyclopaedia Universalis France S.A., 1985.

CHAPITRE 2

ONDES ÉLECTROMAGNETIQUES
ET
SPECTROSCOPIE

PLAN DU CHAPITRE 2

- 2.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

 - 2.2 LA NATURE DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES
 - 2.2.1 Longueurs d'ondes
 - 2.2.2 Fréquences
 - 2.2.3 L'énergie des ondes électromagnétiques
 - 2.2.4 Les ondes électromagnétiques et leurs propriétés respectives

 - 2.3 DE L'EFFET PHOTOELECTRIQUE A LA NOTION DE PHOTON
 - 2.3.1 Le principe de l'effet photoélectrique
 - 2.3.2 Les apports théoriques de l'effet photoélectrique

 - 2.4 VOCABULAIRE AUTOUR DE L'INTERACTION LUMIERE - MATIERE

 - 2.5 UNITES DE MESURES EN SPECTROSCOPIE

 - 2.6 NOTIONS DE SPECTROSCOPIE
 - 2.6.1 Principe de la spectroscopie
 - 2.6.2 Transitions électroniques
 - 2.6.3 Spectres d'absorption
 - 2.6.3 Spectres d'émission
 - 2.6.4 Spectroscopie des rayons X
 - 2.6.5 Spectroscopie Raman
 - 2.6.6 Spectroscopie hertzienne
 - 2.6.7 Autres applications liées à la spectroscopie

 - 2.7 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION
 - "Interprétation quantitative du spectre visible et proche U-V de l'atome d'hydrogène"

 - 2.8 BIBLIOGRAPHIE
 - 2.8.1 Citations
 - 2.8.2 Lectures
 - 2.8.3 Sources des illustrations
-

"Je ne regarde pas mon essai imparfait pour expliquer la nature de l'éther d'un point de vue chimique comme quelque chose de plus que l'expression d'une série de pensées qui ont surgi en mon esprit et auxquelles j'ai donné suite par simple désir que ces pensées, ayant été suggérées par les faits, ne soient pas tout à fait perdues (...).

Si elles contiennent quelque parcelle de la vérité naturelle que nous cherchons tous, mon effort n'aura pas été vain; il peut alors être développé, étoffé et corrigé et si ma conception se révèle fausse à la base, elle empêchera d'autres de la répéter."

Dmitri Ivanovitch Mendeleïev, 1902.

2.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

De tout temps, l'homme a cherché à percer la nature de la lumière. Avant d'être réduite par Louis de Broglie à un double concept (ondulatoire et corpusculaire) la lumière fut constamment associée à la notion d'éther, parfois support immobile de ses déplacements parfois objet même de la propagation lumineuse.

L'importance même de l'éther perdurait depuis l'antiquité (l'éther est citée par Aristote comme constituant du "diaphane"). Elle a hanté Mendeleïev au point que, plus d'une vingtaine d'années après avoir proposé et fait admettre sa loi de classification des éléments par la grande majorité des chimistes, il "faisait une place" pour l'éther dans son tableau périodique.

C'est dans les termes rapportés plus haut (cf. citation) qu'il se justifiait, mais ce qu'il est convenu aujourd'hui de reconnaître comme une erreur de la part du grand chimiste, sera balayé quelques années plus tard par le principe de la relativité énoncé par Albert Einstein.

Sa " *conception se révéla fautive à la base et elle empêcha d'autres de la répéter* ".

Bien évidemment cette nouvelle conception ne fit pas immédiatement l'unanimité et Einstein dû défendre son idée âprement. Voici un cours extrait de son Exposé des idées actuelles sur la théorie de la lumière daté de 1909 : « ... on ne peut arriver à quelque chose de satisfaisant que si l'on renonce à l'idée d'éther, le champ électromagnétique constituant la lumière n'apparaissant plus comme l'état d'un milieu hypothétique, mais comme une construction sui generis sortant de la source et analogue à une émission. »

Cette époque marque l'abandon des théories classiques pour expliquer la nature de la lumière. M. Planck écrira : « L'éther, cet enfant de chagrin de la mécanique classique... ».

Tous les problèmes véhiculés par la nature de la lumière ne sont pas tous pour autant résolus. C'est en 1924 que Louis de Broglie associant systématiquement l'onde à toutes particules matérielles nous livrera le modèle actuel des interactions lumière-matière qui nous intéresse ici. (thèse de doctorat, soumise à P. Langevin puis transmise à A. Einstein qui, après avoir pris connaissance de cette nouvelle théorie, lui répondra par courrier : « Il a soulevé un coin du grand voile. » (" *Er hat eine Ecke des grossen Schleiers gelüftet.* ").

Dans un premier temps, nous décrirons la nature des ondes électromagnétiques (2.2), puis nous évoquerons un concept fondamental concernant l'énergie des rayonnements électromagnétiques : le quantum d'énergie ou photon (2.3), en (2.4 & 2.5) nous ferons une petite mise au point sur un vocabulaire spécifique et sur les unités de mesure utilisées en spectroscopie, nous finirons enfin en traçant les grandes lignes de la spectroscopie (2.6).

2.2 LA NATURE DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES

2.2.1 Longueurs d'ondes

Il nous faut admettre ici que la lumière (visible ou non) est caractérisée par un déplacement d'ondes électromagnétiques. Bien que la notion d'onde fasse référence à l'eau (le mouvement produit à la surface d'une eau calme par le jet d'une pierre illustre le déplacement sinusoïdal des ondes électromagnétiques - référence aux fonctions mathématiques sinusoïdales qui décrivent le déplacement des ondes électromagnétiques). Contrairement aux ondes acoustiques les ondes électromagnétiques n'ont besoin d'aucun support matériel pour se propager. La longueur d'onde λ est la distance qui sépare deux crêtes de ce mouvement sinusoïdal.

L'échelle des longueurs d'onde (cf. figure 2.1) inventoriant les rayonnements électromagnétiques est extrêmement grande, puisqu'elle commence (dans le sens des énergies décroissantes) par les rayons cosmiques (λ de l'ordre de 10^{-15}m) pour se terminer par les ondes mégamétriques (λ de l'ordre de 10^{+6}m).

La lumière visible (ou encore les ondes électromagnétiques auxquelles notre vue est sensible) est, sur cette échelle une minuscule fenêtre, puisqu'elle ne couvre que les λ comprises entre 380nm et 780 nm (cf. figure 2.1).

2.2.2 Fréquences

On définit la fréquence F d'une onde électromagnétique par le nombre de ses oscillations par seconde (les fréquences s'expriment en Hertz (Hz) - $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$). La vitesse de la lumière dans le vide étant $c = 300\,000 \text{ km/s}$ (c est l'initiale de célérité), on admettra ici la relation : $c = \lambda F$.

Dans un milieu homogène différent du vide cette relation devient : $c = n F \lambda$ (on retrouve ici n , l'indice de réfraction du milieu considéré).

Remarquons alors le fait suivant : lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un milieu homogène sa vitesse de propagation et sa longueur d'onde se trouvent divisées par un facteur n ; seule sa fréquence reste inchangée, c'est pourquoi il est souvent plus commode de parler en fréquence qu'en longueur d'onde (voir également définition du nombre d'onde en 2.5)

2.2.3 L'énergie des ondes électromagnétiques

L'adjectif électromagnétique fait référence à l'électricité et aux champs magnétiques, nous ne perdrons jamais de vue que ces notions sont liées à l'énergie de rayonnement. Nous verrons plus loin que ce concept est fondamental dans la mesure ou en spectrochimie non interférométrique c'est la détermination de l'intensité du rayonnement électromagnétique émis par l'échantillon qui permet d'identifier tel ou tel élément chimique.

La relation entre l'énergie E d'un rayonnement et sa fréquence F est établie comme suit : $E = h F$ (h est la constante de Planck déterminée expérimentalement et égale à $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$).

On voit ici que la valeur de l'énergie (l'intensité) d'un rayonnement est directement proportionnelle à sa fréquence. C'est une raison supplémentaire

pour décrire un rayonnement en choisissant de l'identifier par sa fréquence plutôt que par sa longueur d'onde (l'énergie du rayonnement est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde).

Pour comprendre par quel moyen les ondes électromagnétiques véhiculent cette énergie, il faut connaître le concept de photon (ou de quantum d'énergie) qui est décrit en 2.3.

2.2.4 Les ondes électromagnétiques et leurs propriétés respectives

C'est maintenant en parcourant l'échelle des rayonnements électromagnétiques que nous allons poursuivre.

Commençons par une vue d'ensemble de cette échelle (figure 2.1). En haut de l'échelle les rayons cosmiques et les rayons γ (ceux qui véhiculent le plus d'énergie), plus bas les rayons X (suffisamment énergétiques pour traverser des parois matérielles importantes), ensuite l'ultraviolet (éthimologiquement "au-delà du violet"), la lumière visible (du violet au rouge), l'infrarouge (en dessous du rouge), les micro-ondes (domaine exploité depuis peu de temps), enfin les ondes radio, ou radiofréquences, ou encore ondes hertziennes (dont les propriétés s'accordent avec les émissions à longue distance).

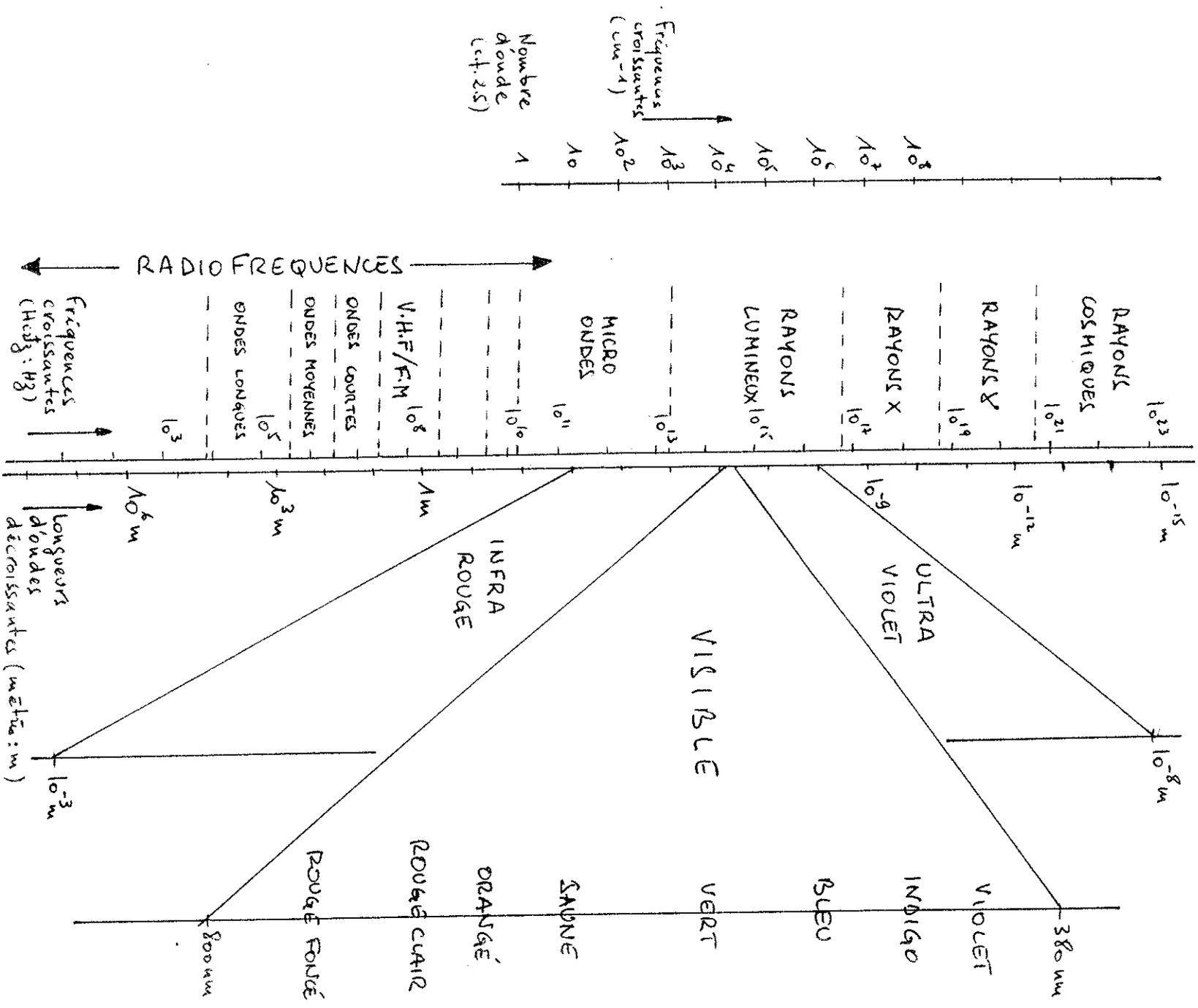
Les rayonnements d'intensité supérieure à la lumière visible sont classés en fonction de leurs propriétés en interaction avec les particules atomiques. Si tel n'était pas le cas, la partie la plus énergétique des ultraviolets courts (les plus proches des rayons X), qui recouvre une partie du domaine des rayons X dits "mous", prêterait à confusion.

On définit donc les rayons **ultraviolets** comme ceux qui en interaction avec la matière, intéressent les électrons externes des atomes (électrons optiques). Cette définition établit une distinction théorique entre ultraviolets et rayons X (dont on donnera une définition plus loin).

Le domaine de l'ultraviolet s'étend donc de la limite violette de la lumière visible (400 nm) à une zone qui chevauche les rayons X mous (30 nm). S'intéressant aux électrons externes des atomes les ultraviolet sont les rayonnements spécifiques de l'ionisation de la matière. Pour mémoire on peut citer la limite extrême atteinte par la technologie actuelle en matière d'ionisation : émission de raies optiques à 0,15-0,20 nm attribuées à celle du Fer XXVI (l'atome de fer est 25 fois ionisé : sa configuration électronique est alors la même que celle de l'atome d'hydrogène). En se reportant sur l'échelle des ondes électromagnétiques on vérifie que cet exemple illustre parfaitement le recouvrement des domaines U-V et X.

ONDES ELECTROMAGNETIQUES ET SPECTROSCOPIE

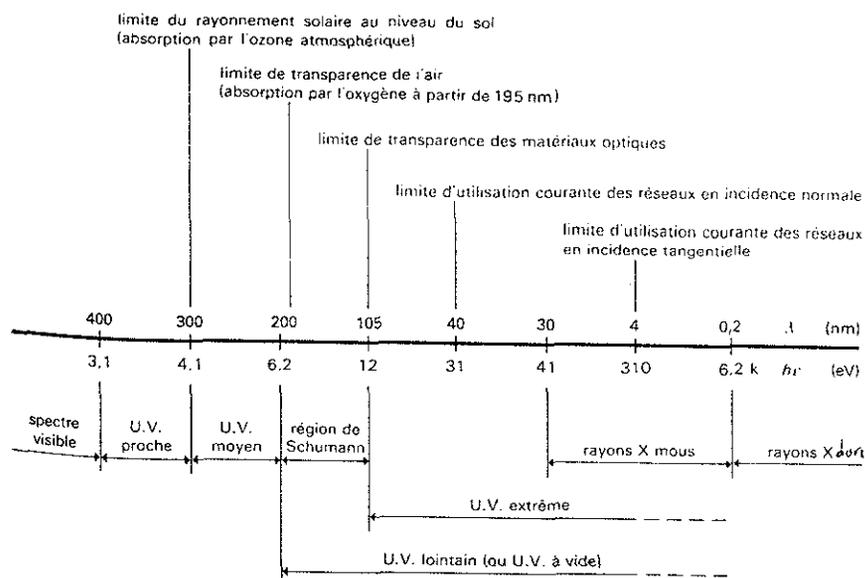
FIGURE 2.1 - ECHELLE DES RAYONNEMENTS ELECTROMAGNETIQUES (d'après cours DUG B. Lasnier - modifié)



ONDES ELECTROMAGNETIQUES ET SPECTROSCOPIE

D'une manière plus conventionnelle rappelons que le domaine des ultraviolets est subdivisé en plusieurs zones : U-V courts, U-V moyens, U-V longs (cf. figure 2.2). Les rayonnements dont la longueur d'onde est inférieure à 195 nm sont absorbés par l'oxygène (donc ne se propagent pas dans l'air). Cette propriété fixe la limite qui sépare U-V moyens et U-V lointains à 195 nm.

FIGURE 2.2 - SUBDIVISIONS DE L'ULTRAVIOLET ET POSITION DANS L'ECHELLE DES LONGUEURS D'ONDES ET DANS CELLE DES ENERGIES (d'après J. Romand et B. Vodar)



La définition que l'on retiendra ici pour les **rayons X** diffère de la précédente dans la mesure où l'on classe les rayons X dans la catégorie des rayonnements dus à des sauts d'électrons appartenant aux couches électroniques internes de l'atome. Nous avons vu plus haut que ces rayonnements sont plus énergétiques que les U-V, ils disposent donc d'une énergie suffisante pour affecter les couches les plus profondes de l'atome. Ces deux propriétés sont à la base de la spectroscopie X. Inversement, dans certaines conditions, la perturbation des couches électroniques internes peut engendrer une émission de rayonnements X. Nous verrons plus loin une autre approche de définition des rayons X (cf. 2.6.4)

Les longueurs d'ondes propres aux rayons X (entre 0,01 nm et 5.nm) sont du même ordre de grandeur que les distances séparant les atomes des cristaux. Or toute particule touchée par les rayons X émet un rayonnement secondaire (dont la longueur d'onde est soit égale - diffusion cohérente - soit légèrement différente au rayonnement primaire - effet Compton). Les deux conditions précédemment évoquées sont donc très favorables à la détermination graphique des réseaux cristallins (position des atomes dans les cristaux), qui par la suite peut indirectement nous renseigner sur la nature exacte des cristaux. Ce principe de détermination lié à la fois à la diffusion des rayons X et à la diffraction des réseaux cristallins, prend le nom de spectrographie X ou diffractométrie X.

Pour les rayons X nous finirons par évoquer une troisième propriété : l'absorption des rayons X par la matière. Cette propriété est à l'origine de la découverte des rayons X (Röntgen, 1896), elle a pour application pratique la radiographie surtout utilisée, dans le cas de la gemmologie, pour différencier perles fines et perles de culture (le greffon de la perle de culture et la matière perlée n'ayant pas les mêmes coefficients d'absorption, on observe une différence d'opacité sur l'émulsion photographique).

Le domaine de l'infrarouge couvre la région des ondes électromagnétiques dont les longueurs d'ondes sont comprises entre $0,7 \mu\text{m}$ et une zone située aux environs de $100 \mu\text{m}$. Cette limite supérieure n'est pas définie avec précision. De même les subdivisions de l'infrarouge sont assez arbitraires (elles sont plutôt liées à la technologie associée à l'infrarouge qu'à leur propriétés intrinsèques) : on distingue l'infrarouge proche ($0,7 \mu\text{m} < \lambda < 3 \mu\text{m}$), l'infrarouge moyen ($3 \mu\text{m} < \lambda < 25 \mu\text{m}$) et l'infrarouge lointain (au-delà de $25 \mu\text{m}$). De même que l'on dispose d'une définition théorique des U-V et des rayons X (grâce à leurs propriétés en interaction avec la matière) on peut définir l'infrarouge comme l'ensemble des rayonnements dont l'énergie affecte la matière à un niveau moléculaire. Cette énergie met les molécules dans un état vibratoire assimilable aux états vibratoires thermiques.

La spectrométrie associée à l'infrarouge permet donc de mettre en évidence la structure de certaines molécules.

Finissons ce paragraphe en évoquant les deux extrémités de l'échelle des ondes électromagnétiques : les **rayons γ** émis par les corps radioactifs donc par les noyaux atomiques, et les **radiofréquences** (ou ondes hertziennes) dont les limites ne sont pas encore clairement définies, mais dont on peut situer les valeurs minimales des longueurs d'ondes autour du centimètre (la limite supérieure des rayonnements optiques est le millimètre). Les applications spectroscopiques liées à ce dernier type de rayonnement sont la R.M.N. (résonance magnétique nucléaire) et la R.P.E. (résonance paramagnétique électronique).

Nous pouvons conclure le survol de cette échelle des ondes électromagnétiques en mettant en évidence une corrélation entre les énergies croissantes des rayonnements et les parties les plus intimes qui constituent la matière.

Ainsi les rayons γ sont associés aux noyaux atomiques ; les rayons X aux électrons les plus proches du noyau atomique ; les U-V aux électrons externes de l'atome ; la lumière visible et les infrarouges aux molécules (respectivement excitation moléculaire et vibration moléculaire).

2.3 DE L'EFFET PHOTOELECTRIQUE A LA NOTION DE PHOTON

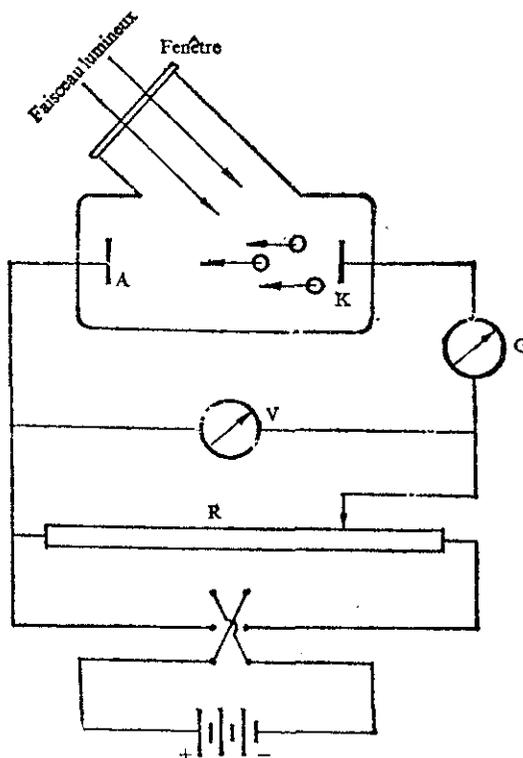
2.3.1 Le principe de l'effet photoélectrique

Pour introduire le concept de quantum d'énergie et de photon (notions fondamentales à la bonne compréhension de la spectroscopie) nous allons décrire l'effet photoélectrique ; ensuite nous examinerons les conclusions qu'il faut dégager de cette expérience. Ceci nous conduira à envisager la nature de la lumière d'une manière plus complète que par la simple expression de son caractère ondulatoire.

L'expérience qui met en évidence l'effet photoélectrique consiste à mettre en place un circuit électrique alimenté mais ouvert (le courant ne passe pas), aux bornes duquel on place dans le vide deux plaques métalliques. On a pris la précaution grâce à un matériel adéquat de pouvoir contrôler l'intensité, la différence de potentiel et la résistance électrique du circuit (cf. figure 2.3).

Par une fenêtre en regard d'une des deux plaques on projette un faisceau lumineux sur celle-ci (la plaque K dans le cas de la figure 2.3). On constate alors que le courant électrique est rétabli dans le circuit. On en déduit que le faisceau lumineux a apporté suffisamment d'énergie aux électrons libres de la plaque métallique pour les en arracher. La différence de potentiel existant entre les deux plaques prend alors ces électrons en charge pour les "injecter" dans le circuit électrique. Lorsque l'on interrompt l'émission du faisceau lumineux le courant ne circule plus.

FIGURE 2.3 - SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL PERMETTANT LA MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET PHOTOELECTRIQUE (d'après L. Wugang)



2.3.2 Les apports théoriques de l'effet photoélectrique

En évoquant deux propriétés caractéristiques de l'effet photoélectrique, nous allons dégager deux conclusions intéressantes.

Premièrement : que se passe-t-il si l'on intensifie le faisceau lumineux ? Contrairement à ce que la théorie ondulatoire de la lumière prévoit, l'intensité électrique dans le circuit n'augmente pas.

C'est Einstein qui fournit le premier une explication à cette contradiction apparente. La lumière se comporte du point de vue énergétique de manière discontinue. L'énergie du rayonnement électromagnétique est concentrée dans des "paquets" de particules appelées photons (ou quanta lumineux).

Cette notion est une étape capitale vers la connaissance de la lumière : la seule théorie vibratoire est insuffisante pour expliquer pleinement la nature de la lumière ; le concept quantique (ou corpusculaire) lui est complémentaire.

Il est intéressant de noter ici que pour la première fois dans l'histoire des sciences, l'avènement d'une nouvelle théorie ne consiste pas en un élargissement du concept antérieur mais est totalement différent et malgré tout complémentaire.

Deuxièmement : on constate que l'effet photoélectrique ne se produit (pour une plaque métallique donnée) que si la fréquence du faisceau lumineux dépasse un certain seuil F_0 . Sans entrer plus dans les détails, tout se passe comme si les plaques métalliques étaient sensibles à certaines fréquences et pas du tout à d'autres (même si, pour une fréquence inadaptée, on intensifie énormément la puissance du faisceau l'effet photoélectrique n'a pas lieu).

De cette deuxième constatation retenons que les électrons libres des plaques métalliques ne s'en extraient que pour une valeur bien déterminée de l'énergie du rayonnement incident. Or cette énergie est bien le fait des photons puisque grâce à leur présence le courant électrique est rétabli à travers le circuit. On attribue à un photon une fréquence qui lui est propre. Nous concluons en disant qu'un atome donné ne peut recevoir l'énergie d'un photon que pour une valeur adéquate de la fréquence du rayonnement. La formule $E = h F$ (vue en 2.2.3) s'applique ici pour chaque photon.

Nous retiendrons à propos de la nature du photon que c'est une particule sans masse et non chargée électriquement qui introduit en physique une notion de discontinuité (physique quantique).

2.4 VOCABULAIRE AUTOUR DE L'INTERACTION LUMIERE - MATIERE

Avant d'aborder les notions de spectroscopie, il nous a semblé opportun de redéfinir ici un vocabulaire spécifique à ce sujet.

Lumière : devant l'immensité de l'échelle des longueurs d'onde électromagnétiques nous admettons que le terme "lumière" s'applique aux rayonnements compris entre les rayons U-V inclus et les infrarouges lointains, soit les rayonnements dont les longueurs d'ondes sont comprises entre l'angström et un million d'angströms. Rappelons que l'oeil humain est sensible aux rayonnements dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 3800 Å et 7800 Å .

Diffraction : le phénomène de diffraction concerne la modification de la propagation d'une onde électromagnétique en la présence d'un obstacle dont

ONDES ELECTROMAGNETIQUES ET SPECTROSCOPIE

les dimensions sont de même grandeurs que la longueur d'onde du rayonnement considéré. C'est ainsi que la diffraction des rayons X s'applique parfaitement à l'analyse géométrique des cristaux.

Absorption : tout comme un faisceau de lumière blanche subit une dispersion plus ou moins grande en fonction des longueurs d'ondes qui le constitue lorsqu'il émerge d'un prisme ; ce même faisceau est plus ou moins absorbé par la matière dans laquelle il se propage. Cette absorption est proportionnelle à la fréquence des rayonnements qui constituent le faisceau. Nous verrons en spectroscopie que le phénomène d'absorption est lié à l'émission.

Emission : Lorsqu'on chauffe la matière suffisamment elle émet un rayonnement dit incandescent. Dans d'autres conditions d'apport énergétique la matière peut émettre des rayonnements appelés alors luminescents. On rappelle ici que la fluorescence est une émission concomitante à l'apport d'énergie (excitation) et que la phosphorescence est une émission qui continue après l'excitation. Selon la nature de l'énergie fournie on distingue l'électroluminescence si l'énergie est fournie par un champ électrique ; la triboluminescence si l'énergie fournie est due à des frottements mécaniques ; la photoluminescence si l'énergie est fournie par un rayonnement lumineux, la cathodoluminescence si l'apport d'énergie est le fait d'électrons accélérés dans le vide et d'énergie suffisante ... (il existe de nombreuses autres formes de luminescence). Nous évoquerons à nouveau le phénomène d'émission en 2.6.

2.5 UNITES DE MESURES EN SPECTROSCOPIE

Nous avons vu plus haut l'importance de la mesure de l'énergie des rayonnements électromagnétiques. L'unité de mesure la moins équivoque est certainement l'électron volt (eV). Un électron volt est l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel de un volt ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). Le Joule (J) correspond l'énergie qu'il faut dépenser pour accélérer d'un mètre par seconde carré une masse de un kilogramme sur une distance d'un mètre.

En spectroscopie il est courant de rencontrer d'autres unités de mesure de l'énergie. Par commodité, les spectroscopistes assimilent souvent les fréquences des rayonnements à leur énergie (une fréquence multipliée par la constante de Planck a les dimensions d'une énergie). Pour les radiofréquences il est pratique de parler en Hertz, mégahertz ou gigahertz mais au delà, cette unité de mesure s'avère inadéquate.

Pour évoquer des énergies plus grandes les spectroscopistes ont recours au centimètre moins un (cm^{-1}) appelé aussi le Kayser (K). Le centimètre moins un est l'unité de mesure du nombre d'onde ν défini comme la fréquence du rayonnement électromagnétique divisé par sa célérité (c). $\nu = c^{-1} F$. Ce qui donne $1 \text{ cm}^{-1} = 3 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$.

On peut remarquer que le nombre d'onde est aussi l'inverse de la longueur d'onde dans le vide exprimée en centimètre. Le nombre d'onde de la raie verte de l'Argon ionisé (Ar^+) est :

$$\delta (514,5 \text{ nm}) ; \frac{1}{0,000\ 0514\ 5 \text{ cm}} \text{ soit } 19\ 435 \text{ cm}^{-1}.$$

Les correspondances entre les unités de mesure de l'énergie sont :

$$1 \text{ eV} = 8065,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{et } 1 \text{ cm}^{-1} = 1,23978 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

On utilise parfois certains multiples ou sous-multiples d'unités de mesure, citons par exemple :

l'attomètre (am) ; $1 \text{ am} = 10^{-18} \text{ m}$.
 le femtomètre (fm) ; $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$.
 le picomètre (pm) ; $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$.
 l'angström (Å) ; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$.
 le nanomètre (nm) ; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.
 le micromètre (µm) (ou micron) ; $1 \text{ µm} = 10^{-6} \text{ m}$.

le mégahertz ; $1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz}$.
 le gigahertz ; $1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ Hz}$.
 le térahertz ; $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$.

2.6 NOTIONS DE SPECTROSCOPIE

2.6.1 Principe de la spectroscopie

La spectroscopie signifie stricto sensu "observer" (du grec *skopein*) "les images colorées résultant de la décomposition de la lumière blanche" (de l'anglais *spectrum*. Newton, 1671. Petit Robert). Certes cette définition sonne bien aux oreilles des gemmologues rompus à l'utilisation du spectroscope à main ; mais il faut ajouter que, par extension les physiciens considèrent un spectre comme la distribution des fréquences d'un domaine continu et étendu. Cette dernière précision élargit considérablement le domaine des investigations spectroscopiques que nous limiterons pour les seules fins de la gemmologie au domaine compris entre les rayons γ et les radiofréquences.

Avant d'aller plus loin dans ce paragraphe rappelons ici que les spectres obtenus en lumière blanche à l'aide d'un spectroscope sont observables grâce à trois propriétés distinctes de la lumière : la diffusion, les interférences (spectroscopes à réseau), la réfraction (spectroscopes à prisme).

L'analyse chimique en spectroscopie (spectrochimie) consiste par contre à soumettre un échantillon à un rayonnement incident (visible ou non) et à interpréter la nature du rayonnement qu'il réémet, diffuse (spectroscopie Raman) ou transmet, afin d'en déduire directement ou indirectement sa composition chimique totale ou partielle.

On peut énoncer deux principes ; soit la lumière est directement analysée après interaction sur l'échantillon : des cellules photoélectriques diversement sensibles aux rayonnements émis par l'échantillon sont excitées ou non et génèrent, en réponse à cette excitation, un courant électrique traité informatiquement (dispersion d'énergie pour une analyse qualitative, dispersion angulaire pour une analyse quantitative - microsonde électronique) ; soit le rayonnement issu de l'échantillon est comparé au rayon incident (par exemple : interférométrie par transformée de Fourier

utilisée - spectrométrie infrarouge). Dans le premier cas évoqué, l'appareil utilisé est un spectromètre ; dans le second cas c'est un spectrophotomètre.

Nous avons vu plus haut que les interactions lumière-matière intéressent selon la nature du rayonnement analysé diverses parties discrètes de la matière. Les analyses spectroscopiques par les rayons X (spectroscopie des rayons X), par les U-V, et par la lumière visible s'intéressant à la nature électronique de l'atome nous allons évoquer maintenant le principe des transitions électroniques.

2.6.2 Transitions électroniques

Rappelons pour commencer, qu'au repos un atome non ionisé est dans un état dit fondamental ou de plus basse énergie (cf. 1.2.5). Cet état stable est le résultat des forces qui équilibrent le noyau et les électrons qui gravitent autour.

Pour le cas qui nous intéresse ici, nous ne considérons que des énergies susceptibles de déstabiliser l'agencement électronique de l'atome (de l'ordre de l'électron-volt).

Il est donc possible de perturber cet état fondamental par un apport d'énergie adéquat. L'énergie fournie par un rayonnement exciteur est absorbé par la matière (un atome n'absorbe qu'un seul photon). L'énergie véhiculée par un photon (de longueur d'onde λ) modifie l'état énergétique des orbitales électroniques de l'atome dans la mesure où les électrons (et donc l'atome dans sa globalité) sont portés à un potentiel énergétique plus élevé (transitions électroniques). On caractérise alors l'atome déstabilisé par son nouvel état d'énergie, dit "stationnaire". Dès que l'apport d'énergie cesse, il tend à revenir à l'état fondamental en émettant un ou plusieurs photons dont la (ou les) fréquence(s) corresponde(nt) à l'énergie absorbée par l'atome.

Cette libération s'effectue selon les cas en une ou plusieurs étapes, car lors de l'absorption d'énergie toute la population atomique de l'échantillon n'a pas réagi de manière identique. En effet, les électrons regagnent leurs niveaux d'énergies de départ (par de nouvelles transitions électroniques) soit directement et dans ce cas les atomes ne libèrent qu'un seul type de photon (de longueur d'onde λ), soit indirectement et les atomes libèrent plusieurs types de photons (de longueurs d'ondes $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$). Ce dernier type d'émission explique pourquoi il arrive que certains échantillons excités par une lumière monochromatique réémettent malgré tout plusieurs raies spectrales.

Dans tous les cas de figure, le phénomène de transitions électroniques est lié à la relation de Bohr (cf. 2.2.3) : $E_2 - E_1 = hF$ où E_2 représente l'énergie de l'atome dans son état stationnaire, E_1 représente l'énergie de l'atome dans son état fondamental, h est la constante de Planck et F est la fréquence du rayonnement libéré par la matière. (cf. exemple illustratif en guise de conclusion)

2.6.3 Spectres d'absorption

Le cas du spectre d'absorption est simple et peut être décrit comme suit.

Par définition la matière inerte (au repos) ne rayonne aucune énergie (à la température du zéro absolu : -273°C), elle est dans un état fondamental (niveaux d'énergie minimum).

Par contre, en présence d'un rayonnement lumineux, la matière peut absorber une partie de l'énergie de ce rayonnement (les atomes absorbent l'énergie des photons incidents). Manquent alors certaines longueurs d'ondes dans le spectre transmis par l'échantillon (celles qui ont été absorbées par l'échantillon).

En gemmologie traditionnelle on peut illustrer ce propos par la mise en évidence du spectre du fer dans le saphir (une bande d'absorption très large dans le violet, une fenêtre entre 4350 et 4500 Å puis une bande plus marquée mais moins large autour de 4500 Å).

En règle générale les spectres d'absorption sont caractérisés par des raies noires et/ou des bandes sombres sur un fond continu.

On mesurera des spectres d'absorption en spectroscopie optique à l'aide des appareils suivants : spectromètres en lumière visible, infrarouges et ultraviolets

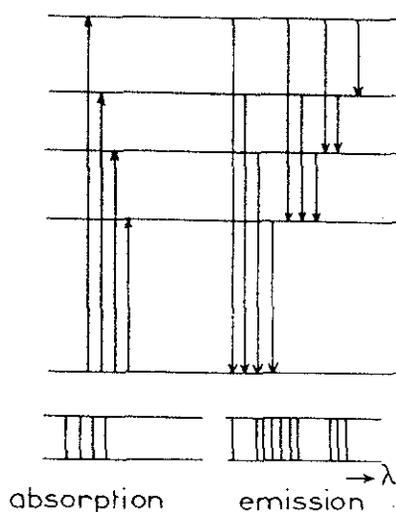
2.6.3 Spectres d'émission

Nous avons vu plus haut le principe de l'émission spectrale. Nous ajouterons ici que absorption et émission sont très liées et nous retiendrons qu'un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre.

Contrairement aux spectres d'absorption qui nécessitent une comparaison avec le rayonnement incident pour déduire l'analyse de l'échantillon, le spectre d'émission d'un élément est caractéristique de l'élément et donc l'analyse de l'échantillon se fait directement par l'interprétation du spectre.

FIGURE 2.4

TRANSITIONS QUANTIQUES AVEC ABSORPTION ET
EMISSION DE RAYONNEMENT (d'après C. Meyer)



2.6.4 Spectroscopie des rayons X

Nous pouvons donner ici une nouvelle définition des rayons X (voir une première définition en 2.2.4). En effet on peut définir les rayonnements X comme ceux émis lors de l'interaction de la matière avec un faisceau d'électrons accéléré par une tension de l'ordre de 10^3 à 10^6 volts. Ce nouveau concept nous conduit directement à évoquer le mode de production des rayons X.

Le canon à électrons ou tube de Crookes (cf. figure 2.5) est une enceinte sous vide à l'intérieur de laquelle un filament de tungstène chauffé au rouge constitue une source d'électrons (les électrons libres du métal sous l'effet de l'agitation thermique sont facilement libérés).

Cette source d'électron (cathode) est en face d'une anticathode (receptrice des électrons) soumise à un potentiel électrique élevé (couramment 10 000 à 30 000 volts). Cette haute tension a pour effet d'arracher les électrons de la cathode et de les accélérer jusqu'à ce qu'ils viennent heurter l'anticathode.

FIGURE 2.5

TUBE DE CROOKES OU CANON A ELECTRONS (d'après J-J. Trillat)

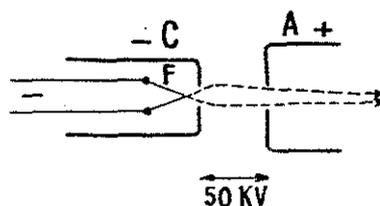


Fig. 19. — Canon à électrons.

- A. Anode percée d'un orifice où le faisceau d'électrons pénètre dans le corps du microscope.
 - F. Filament de tungstène en forme de V centré dans l'ouverture du cylindre C.
 - C. Cylindre de Wehnelt, porté à un potentiel légèrement négatif par rapport au filament F.
- Entre A et C est appliquée la différence de potentiel constante, accélératrice des électrons (30.000 à 100.000 volts).

La vitesse des électrons libres dans la cathode est de l'ordre de 1000 km/s (vitesse des électrons libres dans un métal). La vitesse des électrons lorsqu'ils arrivent sur l'anticathode est de l'ordre de 100 000 km/s. Or la profondeur de pénétration des électrons à l'intérieur de l'anticathode est de l'ordre du micron. La matière soumise à une telle énergie de freinage émet alors divers rayonnements (rayonnements de freinage) parmi lesquels des rayons X. On facilite leur évacuation du tube par une fenêtre sélective (en verre pour les rayons durs ; en béryllium pour les mous).

Lors de la production des rayons X on observe deux spectres d'émission totalement distincts : le spectre continu (fond continu) et les raies caractéristiques de l'anticathode (plus intenses que le spectre continu). On retiendra de ces phénomènes que le premier ne dépend que de la

tension appliquée alors que le second est caractéristique de la nature de l'anticathode. Cette dernière propriété est fondamentale puisqu'il suffira d'utiliser l'échantillon comme anticathode pour obtenir une analyse de sa composition chimique à l'aide du spectromètre à rayons X.

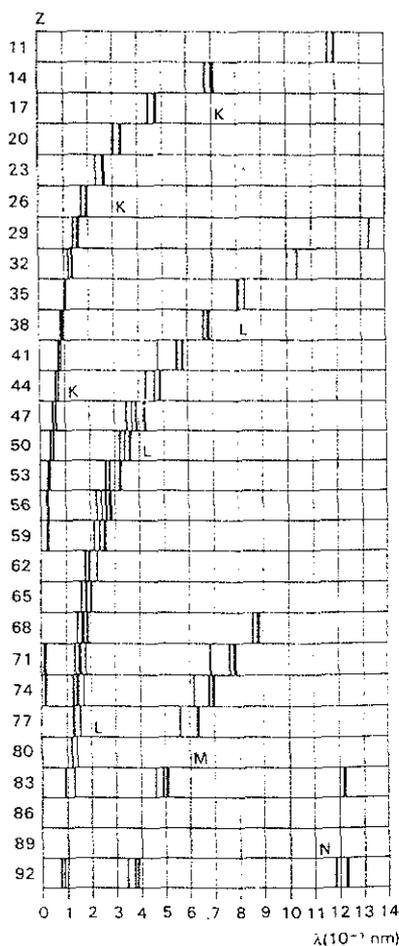
L'émission des raies caractéristiques est d'une telle importance pour la spectrométrie X qu'il convient ici de détailler ce phénomène (voir également 6.2).

Le jeu des transitions électroniques prend ici toute son importance : en effet lorsque le faisceau électronique heurte l'anticathode certains atome sont ionisés au niveau de la couche la plus interne (couche K). La perte de cet électron déclenche alors une cascade de sauts électroniques : de la couche L vers la K puis de la M vers la L ...

Chaque saut électronique étant accompagné de l'émission d'un photon dont l'énergie est caractéristique de l'atome ionisé, les spectromètres mesurent sélectivement ces énergies, de là on peut déduire la composition chimique de l'échantillon (cf. figure 2.6).

FIGURE 2.6

SPECTRES DES RAIES CARACTERISTIQUES DES DIVERS ELEMENTS EN FONCTION DE LEUR NUMERO ATOMIQUE (d'après A.Guinier)



Contrairement à la spectrométrie U-V et la spectrométrie dans le visible qui font intervenir les couches électroniques externes des atomes (donc les couches électroniques utilisées dans la liaison chimique) la spectrométrie X est d'une excellente fiabilité dans la mesure où l'analyse de l'atome est faite dans l'ignorance totale des liaisons chimiques qui l'affecte.

Les spectromètres X sont montés sur divers appareils : le M.E.B (en analyse qualitative - dispersion d'énergie - voire semi-quantitative), la microsonde électronique de Castaing (en analyse quantitative - dispersion angulaire - puisque sa particularité est de comparer l'énergie émise par l'échantillon avec les étalons de la plupart des éléments chimiques). Les M.E.B. et microsondes électroniques analysent de faibles quantité de matière.

Par contre, le spectromètre à fluorescence X où l'échantillon est directement frappé par les rayonnements X, mesure un volume important (l'ensemble de l'échantillon) avec une précision suffisante pour mettre en évidence les éléments à l'état de traces. De plus l'échantillon n'étant pas placé dans le vide (c'est l'anticathode), la préparation est inexistante.

2.6.5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman présente deux particularités : premièrement elle est dédiée à l'étude des molécules (spectroscopie moléculaire) et non à celle des atomes (spectroscopie atomique) ; deuxièmement la source excitatrice utilisée est constituée par un faisceau de lumière dite cohérente (rayon LASER) alors que toutes les autres formes de spectroscopie que nous étudierons sont réalisées en lumière non cohérente.

Nous ne détaillerons pas ici le principe de l'effet Raman (cf. Chapitre 6) ; par contre nous pouvons introduire la notion de lumière cohérente.

Les initiales LASER signifient Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (amplification de la lumière par stimulation de l'émission du rayonnement). Les rayonnements LASER diffèrent des émissions de lumière étudiées jusqu'à présent qui sont dites spontanées (par opposition à stimulées).

Le principe de la stimulation de l'émission repose sur le jeu des transitions électroniques évoquées plus haut. On retiendra que l'émission est dite stimulée lorsque le photon est émis (en général par un gaz ou un corps luminescent) dans la même direction, en phase, et possède la même fréquence, que le photon excitateur. L'amplification du rayonnement a pour conséquence : un rayonnement lumineux très puissant et très peu dispersif. Ces propriétés sont utilisées dans les spectromètres LASER à effet Raman.

Pour information on peut ajouter que les radiations cohérentes du domaine hertzien sont appelées MASER.

2.6.6 Spectroscopie hertzienne

Tout comme la spectroscopie atomique, la spectroscopie hertzienne repose sur le principe de la relation de Bohr : $E_2 - E_1 = h\nu$. Les rayonnements utilisés ici appartiennent simplement à une partie de l'échelle des rayonnements électromagnétiques que nous avons déjà évoquée : les radiofréquences. La qualité de ces rayonnements est de fournir une énergie

faible (champ magnétique) capable d'induire une résonance des moments magnétiques ou paramagnétiques de l'atome ou des molécules.

Deux cas de figure sont à considérer en spectroscopie hertzienne : premièrement le moment magnétique étudié est d'origine électronique (cas des corps dits paramagnétiques) et l'on a recours aux expériences de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) ; deuxièmement le moment magnétique électronique du corps étudié est nul et on peut observer le moment magnétique des noyaux atomique (mille fois plus faibles) on parle alors de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.).

2.6.7 Autres applications liées à la spectroscopie

Aujourd'hui les développements technologiques ont atteint un niveau qui permet aux spectroscopistes d'utiliser la quasi totalité des rayonnements électromagnétiques. La seule gamme des rayonnements que nous n'ayons pas encore évoquée est celle des rayons γ (émis par les corps radionactifs) qui, associés à l'effet Mössbauer, peuvent dans quelques cas contribuer à des analyses en gemmologie.

Nous avons déjà évoqué des principes de visualisations directement associés à la spectroscopie. Ainsi les Microscopes Electroniques à Balayage à l'origine simplement dédiés à la visualisation à très fort grossissement (pouvoir de résolution maximum sur le M.E.B. utilisé à la Faculté des Sciences et Techniques de Nantes : 10 Å) se trouvent aujourd'hui souvent dotés d'un spectromètre X, ce qui permet d'obtenir sur un même échantillon un enregistrement photographique (en général) et une analyse qualitative (ou semi-quantitative). Dans des conditions optimales la résolution de l'imagerie est bien plus poussée en Microscopie Electronique à Transmission (les M.E.T. utilisés au Centre d'Armorique d'Etude Structurale des Socles et à l'Institut des Matériaux de la Faculté des Sciences de Nantes peuvent obtenir une résolution de 0,005 Å) elle permet alors de mettre en évidence des agencements réticulaires cristallins (cf. 3.2.3).

Pour que l'évocation des techniques mises à la disposition des étudiants en préparation de D.U.G. soit complète, nous pouvons encore citer : la cathodoluminescence, la spectrographie de masse et la microsonde ionique (cf. Chapitre 6).

2.7 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION

Cet exemple est inspiré du paragraphe 2 du chapitre 1 du livre de R. Prunet et al. "Structure de la matière. Chimie inorganique" Théorie et applications, Paris, Dunod, 1986.

INTERPRETATION QUANTITATIVE

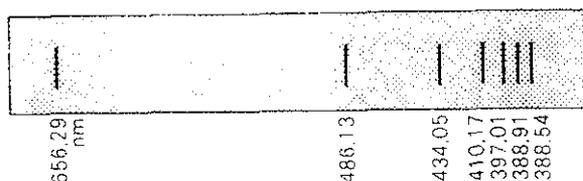
DU SPECTRE VISIBLE ET PROCHE U-V

DE L'ATOME D'HYDROGENE

Les faits : Le spectre de l'atome d'hydrogène obtenu dans la gamme des rayonnements électromagnétiques située entre les U-V proche et le visible est celui de la figure 2.7 :

FIGURE 2.7

SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE (d'après R. Prunet et al.)



On note: la raie à 656,25 nm : raie A.
 la raie à 486,13 nm : raie B.
 la raie à 434,05 nm : raie C, etc.

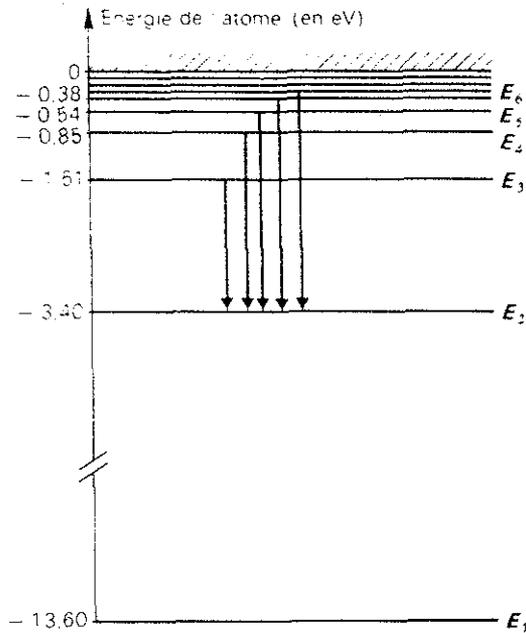
Nous allons établir le lien qui existe entre la position de ces raies sur l'échelle des ondes électromagnétiques et les valeurs des niveaux d'énergie connus pour l'atome d'hydrogène.

Par convention l'énergie d'ionisation (cf. chapitre 1) et les autres niveaux possibles sont des valeurs négatives. Les valeurs absolues des différents niveaux sont arrondis à la deuxième décimale.

Les valeurs connues des niveaux d'énergie possible de l'atome d'hydrogène sont présentées par la figure 2.8 :

FIGURE 2.8

NIVEAUX D'ENERGIE DE L'ATOME D'HYDROGENE (d'après R. Prunet et al.)



E₁ représente l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

On rappelle la formulation de l'équation de Bohr : $\Delta E = hF$.

On calcule l'énergie du photon émis pour la première transition électronique E₃-E₂ (notée ΔE_{3-2}) :

$$\Delta E_{3-2} = -1,51 + 3,40 = 1,89 \text{ eV}$$

On vérifie par la relation de Bohr que la transition E₃-E₂ correspond à l'émission de la raie A :

$$\Delta E_{3-2} = hF \quad ; \quad \text{on a } h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s (cf.2.2.3) avec } 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J (cf.2.5) et } F = c \div 656,279 \cdot 10^{-9} \text{ Hz (cf.2.2.2)}$$

$$\text{d'où } hF = 4,14125 \cdot 10^{-15} \times 3 \cdot 10^8 \div 656,279 \cdot 10^{-9} \text{ eV ; soit } \Delta E_{3-2} = 1,89 \text{ eV.}$$

Vérification identique pour la raie B :

$$\Delta E_{4-2} = 4,14125 \cdot 10^{-15} \times 3 \cdot 10^8 \div 486,13 \cdot 10^{-9} \text{ eV} = 2,55 \text{ eV}$$

Vérification identiques pour les autres raies, les résultats sont consignés figure 2.9 :

FIGURE 2.9

VALEURS EN ENERGIES ET EN LONGUEURS D'ONDES DES TRANSITIONS QUANTIQUES FORMANT LE SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE DANS LE VISIBLE ET LE PROCHE ULTRAVIOLET (d'après R. Prunet et al.)

| λ (en nm) | ΔE (en eV) | Transition | |
|----------------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| 656,279 | 1.89 | $\Delta E = E_3 - E_2$ | |
| 486,13 | 2,55 | $\Delta E = E_4 - E_2$ | domaine |
| 434,05 | 2,86 | $\Delta E = E_5 - E_2$ | visible |
| 410,17 | 3,02 | $\Delta E = E_6 - E_2$ | |
| 397,01 | 3,12 | | |
| 388,91 | 3,19 | | domaine |
| 383,54 | 3,23 | | ultra-violet |

2.8 BIBLIOGRAPHIE

2.8.1 Citations

M.Serres (sous la dir. de). Eléments d'histoire des sciences. Paris : Bordas, 1989. (citation tirée de l'ouvrage de D.I.Mendeleïv : "Towards of Chemical Conception of Ether" trad. de l'éd. russe de 1902. Londres : Kamensky,1904)

G.Lochak (textes réunis et présentés par). Louis de Broglie un itinéraire scientifique. Paris 5^e : Editions la découverte, 1987.(citation tirée de l'ouvrage de L.de Broglie : "Exposé des idées actuelles sur la théorie de la lumière" où il cite A.Einstein dans "Das Physikalische Zeischift" - 1909).

Encyclopaedia Universalis : éther (par M.-A. Tonnelat).

2.8.2 Lectures

Encyclopaedia Universalis (articles) :

Compton (effet.) (par **M.Baubillier**) ; Couleur (par **P. Fleury & C.Imbert**) ; Infrarouge (par **P.Barchewitz, P.Pinson & A.Hadni**) ; LASERS (P.Fleury et al.) ; Lumière (par **M-A.Tonnelat** et al.) ; Métallographie. microscopie électronique (par **B.Thomas et G.Henry**) ; Raman (effet.) (par **M.Delhaye**) ; Solides (physique des.) (par **J-P.Burger**) ; Spectrochimie (analyse.) (par **A. Gaudemer & J-E.Guerchais**) ; Spectrophotométrie (par **G.Bertrand**) ; Spectroscopie (par **P.Bouchareine** et al.) ; Ultraviolet (par **J.Romand & B.Vodar**) ; X (rayons.) (par **A.Guinier**). Paris : Encyclopaedia Universalis France S.A.,1985.

A.C.S.van Heel et C.H.F.Velzel. Qu'est-ce que la lumière? trad.C.J.C.Gruijs-Faucher. Paris : Hachette,1967.

C.Meyer. Structures et liaisons chimiques. Paris : Ellipses-Marketing,1986.

M.Pinta (avec la collaboration de G.Baudin, R.Bourdon, F.Burelli, A.Condilys et al.). Spectrométrie d'absorption atomique, tome 1. Deuxième édition, Paris : Masson 1979-1982.

R.Prunet, D.Crocombette, D.Prevoteau. Structure de la matière, chimie inorganique, théorie et application. Paris : Dunod 1986.

D.H.Whiffen. Spectroscopie. 2^e édition. Trad. J.Livage. Paris 6^e : Flammarion sciences, 1973.

Luo Wugang. La lumière. Trad. Z.Zhengyan et L. Pielong. Beijing : Edition des sciences et techniques de Chine, 1987.

A. Guinier. Les rayons X. Collection Que sais-je ? P.U.F Paris : 1984.

2.8.3 Sources des illustrations

Figure 2.1 : d'après les Travaux Pratiques du cours de gemmologie de B.Lasnier (préparation au D.U.G.)

Figure 2.2 : J. Romand et B. Vodar. Ultraviolet, *Encyclopaedia Universalis*, Paris, Encyclopaedia Universalis France S.A., 1985.

Figure 2.3 : L.Wugang. La lumière. Trad. Z.Zhengyan et L. Pielong. Beijing : Edition des sciences et techniques de Chine, 1987.

Figure 2.4 : C.Meyer. Structures et liaisons chimiques. Paris : Ellipses-Marketing, 1986.

Figure 2.5 : J.J. Trillat. Découverte de la matière. Paris : Albin Michel, 1956.

Figure 2.6 : A. Guinier. X (rayons). *Encyclopaedia Universalis*, Paris, Encyclopaedia Universalis France S.A., 1985.

Figure 2.7, 2.8 & 2.9 : R.Prunet, D.Crocombette, D.Prevoteau. Structure de la matière, chimie inorganique, théorie et application. Paris : Dunod 1986.

CHAPITRE 3

L'ETAT CRISTALLIN

PLAN DU CHAPITRE 3

- 3.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

 - 3.2 NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE STRUCTURALE
 - 3.2.1 Quelques définitions consacrées
 - 3.2.2 Les quatorze réseaux de Bravais
 - 3.2.3 Symétrie de position et translation

 - 3.3 NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE MORPHOLOGIQUE
 - 3.3.1 Symétries d'orientations
 - 3.3.2 Description des sept systèmes cristallins
 - 3.3.2.1 système cubique
 - 3.3.2.2 système hexagonal (ou sénaire)
 - 3.3.2.3 système quadratique (ou tétragonal ou quaternaire)
 - 3.3.2.4 système rhomboédrique (ou ternaire)
 - 3.3.2.5 système orthorhombique (ou rhombique ou terbinaire)
 - 3.3.2.6 système monoclinique (ou clinorhombique ou binaire)
 - 3.3.2.7 système triclinique
 - 3.3.2.8 méridrie et holoédrie

 - 3.4 L'INDEXATION DE MILLER

 - 3.5 DU CRISTAL IDEAL AU CRISTAL REEL
 - 3.5.1 Cristal idéal et cristal réel
 - 3.5.2 Défauts dans les cristaux
 - 3.5.2.1 défauts ponctuels et centres chromogènes
 - 3.5.2.2 défauts linéaires ou dislocations
 - 3.5.2.3 défauts bidimensionnels, joints de grains et macles
 - 3.5.3 Imperfections dans les cristaux : inclusions fluides, solides et zonations

 - 3.6 EXEMPLES ILLUSTRATIFS EN GUISE DE CONCLUSION
 - 1/ "Projections stéréographiques illustrées (logiciel ENSCP-Polymac)".
 - 2/ "Calcul du nombre maximum de faces cristallines d'un minéral"

 - 3.8 BIBLIOGRAPHIE
 - 3.8.1 Citation
 - 3.8.2 Lectures
 - 3.8.3 Sources des illustrations
-

"La cristallisation doit être regardée comme le principe
fondamental des plus grands phénomènes de la nature."

J.C. de Lamétherie
(journal de physique 1781)

3.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

On sait que la matière existe sous forme gazeuse, liquide ou solide. Bien que les cristaux se présentent sous la forme solide, ce seul concept n'est pas satisfaisant pour décrire l'état cristallin. Par contre les notions d'ordre et de désordre qui peuvent tout aussi bien décrire les trois états de la matière (gaz, liquide, solide) seront d'un précieux secours pour parvenir à définir l'état cristallin.

Dans le solide amorphe, l'ordre n'existe qu'à courte distance. Par exemple dans un verre (structure amorphe) les atomes constituant les molécules SiO_2 sont bien ordonnés (cf. figure 4.1) alors que sur une échelle à longue distance les molécules SiO_2 sont totalement désordonnées. L'état cristallin, quant à lui, jouit d'un ordre total aussi bien à courte qu'à longue distance. C'est donc une approche macroscopique de la matière qui nous permet de différencier l'état cristallin de l'état amorphe.

L'existence de faces cristallines et de clivages (cf. 3.2.1) est l'expression du caractère hétérogène de l'agencement cristallin. Cette hétérogénéité rend elle-même compte de l'anisotropie discontinue des cristaux (par exemple : dureté du diamant). L'anisotropie continue et l'isotropie (par exemple : propriétés optiques du diamant) sont simplement des cas particuliers.

Les verres ayant une énergie interne supérieure à celle des cristaux de même composition chimique, ils tendent naturellement à la dévitrification (cristobalite dans les verres) car la nature privilégie toujours à long terme les systèmes dont les énergies internes sont les plus basses.

Ceci nous amène à mieux apprécier le point de vue de J.C. de Lamétherie qui au dix-huitième siècle présentait déjà que la nature tend irrémédiablement à favoriser les structures ordonnées et par suite les formes cristallines.

La cristallographie est une méthode descriptive reposant essentiellement sur l'existence de symétries dans la périodicité cristalline. Sachant que cette périodicité est présente à la fois dans l'agencement atomique (mis en évidence par l'emploi des rayons X) et dans un agencement macroscopique (directement observable à l'oeil nu), on peut distinguer la cristallographie structurale (méthode descriptive de l'agencement atomique) et la cristallographie morphologique (méthode descriptive de l'agencement macroscopique).

La première méthode nous renvoie à des lois physiques qui n'ont pas toutes leur place dans la deuxième méthode (la mécanique quantique n'intervient pas dans l'étude macroscopique des cristaux). Il n'existe donc pas deux cristallographies différentes, mais bien deux moyens d'appréhender la matière cristalline.

L'évocation de la cristallographie structurale (3.2) nous permettra de nous familiariser avec les notions de réseaux, noeuds, mailles... On évoquera simplement les raisons d'être des symétries de positions sans réellement les étudier car elles font appel à des notions de mathématiques qui s'écartent trop de notre sujet.

En cristallographie morphologique (3.3) nous aborderons l'étude des symétries d'orientations, ce qui nous conduira en toute logique à la description des sept systèmes cristallins (3.3.2). Suivra l'évocation de l'indexation de Miller (3.4).

Autant que faire se peut, nous mettrons en évidence les liens (parfois peu évidents) qui unissent les descriptions cristallines à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique.

Nous aborderons enfin le dernier paragraphe de ce chapitre "du cristal idéal au cristal réel" (3.6) où les notions que nous introduirons alors, nous permettront de quitter la théorie pour approcher de plus près les cristaux naturels qui passionnent les gemmologues.

3.2 NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE STRUCTURALE

3.2.1 Quelques définitions consacrées

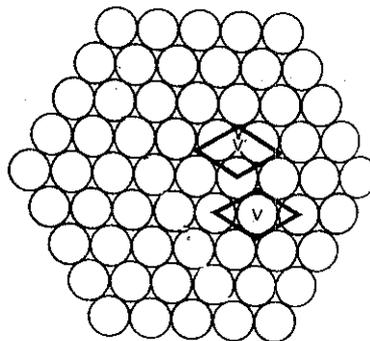
Nous avons vu dans l'introduction de ce chapitre que l'objet de la cristallographie structurale est de décrire l'agencement atomique du cristal. Un cristal est un solide limité par des faces planes naturelles faisant entre-elles des angles constants (voir en 3.6.1 cristaux automorphes et xénomorphes). La compréhension de cette structure bien que supputée très tôt, n'a été établie scientifiquement que depuis la découverte des rayons X.

Le but de la cristallographie structurale est essentiellement de donner une explication à des phénomènes physiques tel que l'anisotropie de dureté du diamant. De tels phénomènes ne trouvent d'explications qu'en envisageant la description atomique du cristal.

La structure cristalline est caractérisée par sa périodicité tridimensionnelle. Pour la décrire, le cristallographe a recours à un vocabulaire assez simple que nous allons définir.

Définissons maintenant la notion la plus générale qui est celle de motif. En effet lorsqu'il s'agit de décrire la périodicité d'une figure, il convient de définir un motif élémentaire dont la répétition forme l'ensemble de la figure. La figure 3.1 montre sur un espace à deux dimensions que pour décrire une figure, il existe plusieurs motifs possibles.

FIGURE 3.1 (d'après J-L. Robert et E. Makovicky)



En collant de plus près à la réalité atomique des cristaux, la notion de maille est plus rigide.

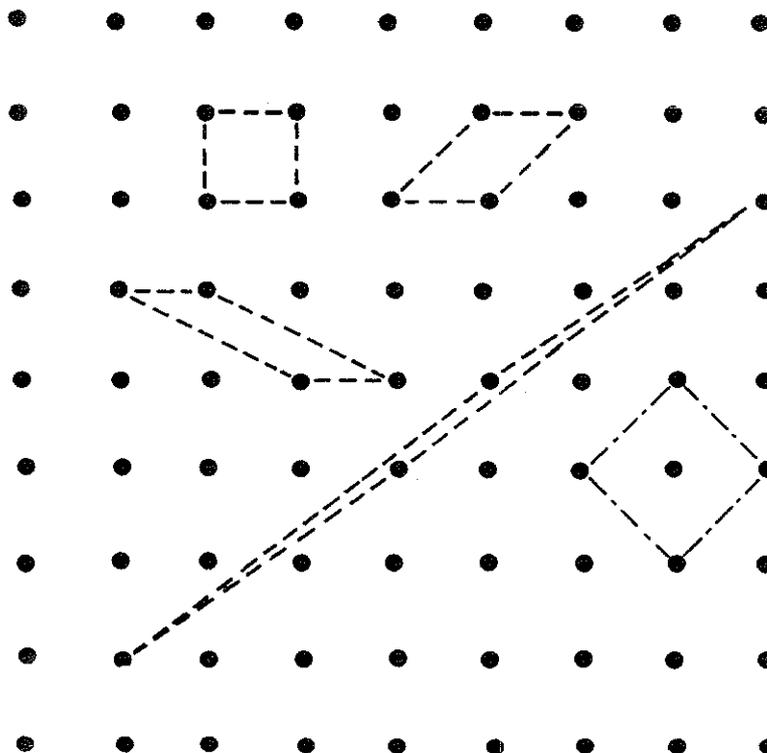
On définit une maille élémentaire comme le plus petit parallélogramme caractéristique du cristal et dont les huit sommets sont

occupés par un atome, un groupe d'atomes, ou une molécule. On appelle maille simple celle dont uniquement les huit sommets sont occupés et maille multiple celle dont en plus des huit sommets le volume interne est occupé.

On donne le nom de noeuds aux sommets des mailles. Il n'est pas nécessaire de définir les noeuds du motif comme des points matériellement occupés par un ou plusieurs atomes ; en effet on passe d'un motif cristallin à l'autre par simple translation.

La figure 3.2 montre (sur une figure à deux dimensions) qu'il existe plusieurs mailles élémentaires possibles pour décrire un agencement cristallin. L'ensemble de ces noeuds forme dans l'espace à trois dimensions le réseau cristallin.

FIGURE 3.2 (d'après A. Guinier)



Le réseau cristallin ou réseau spatial est un ensemble infini de points (noeuds) décrit à la fois par un parallépipède élémentaire (la maille) et la répétition de ce parallépipède dans les trois dimensions de l'espace défini par trois vecteurs de base non coplanaires a, b, c ayant pour origine commune un noeud de la maille (cf. figure 3.15).

3.2.2 Les quatorze réseaux de Bravais

Il n'existe que quatorze types de réseaux cristallins dits réseaux de Bravais ou encore systèmes de Bravais. Ils sont respectivement définis par les sept mailles simples - (P) pour primitive (R) pour rhomboédrique - et sept mailles multiples - (I) pour un noeud supplémentaire au centre de la maille ; (F) pour toutes faces centrées ; (C), (A) ou (B) pour deux noeuds au centre de deux faces opposées selon que respectivement ils se situent sur les faces (a,b) , (b,c) ou (c,a) .

FIGURES 3.3₁ à 3.3₄ : d'après M. van Meerssche et al.

FIGURE 3.3₁ : Cubique (P)

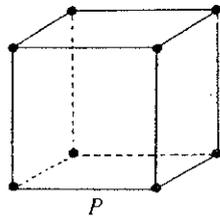


FIGURE 3.3₂ : Cubique centrée (I)

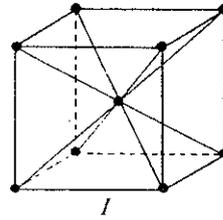


FIGURE 3.3₃ : Cubique faces centrées (F)

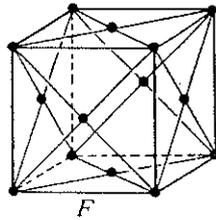


FIGURE 3.3₄ : Hexagonale (P)

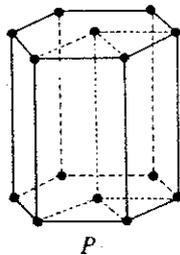


FIGURE 3.3₅ : Rhomboédrique (R)

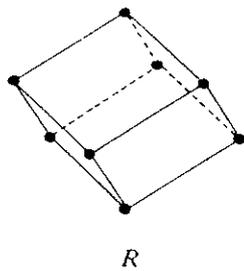


FIGURE 3.3₅ : Les formes F et I sont réduites à la maille primitive (R) par un choix judicieux des axes.

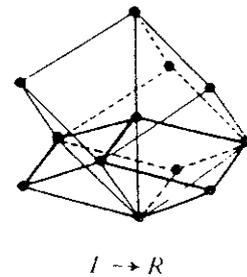
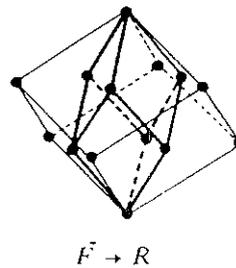
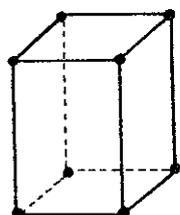
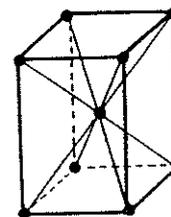


FIGURE 3.3₆ : Quadratique (P)



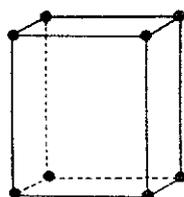
P

FIGURE 3.3₇ : Quadratique (I)



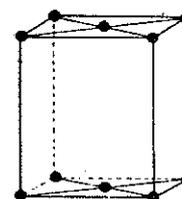
I

FIGURE 3.3₈ : Orthorhombique (P)



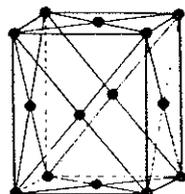
P

FIGURE 3.3₉ : Orthorhombique (C)



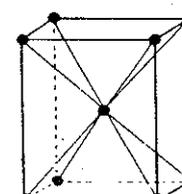
C

FIGURE 3.3₁₀ : Orthorhombique (F)



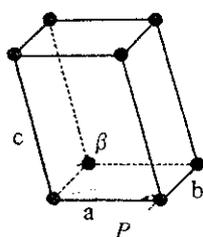
F

FIGURE 3.3₁₁ : Orthorhombique (I)



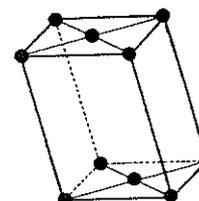
I

FIGURE 3.3₁₂ : Monoclinique (P)



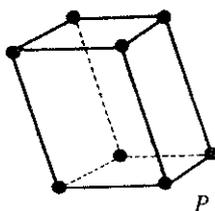
P

FIGURE 3.3₁₃ : Monoclinique (C)



C

FIGURE 3.3.4 : Triclinique (P)



Il est important ici de ne pas faire l'amalgame entre ce qui vient d'être cité et les sept systèmes cristallins que nous connaissons déjà et dont nous verrons ultérieurement la description complète. En effet, les 14 types de réseaux de Bravais sont des références pour l'*agencement atomique des cristaux*, tandis que les sept systèmes cristallins sont des groupes d'orientations qui servent de référence à la *description macroscopique des faciès cristallins*.

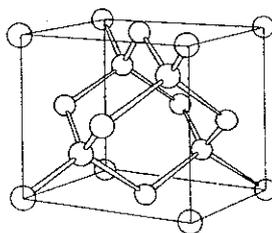
Illustrons maintenant ce qui vient d'être défini par une structure que tous les gemmologues connaissent bien : celle du diamant.

Ici le motif est simple : c'est le fameux tétraèdre ; la maille cristalline est définie par le parallélépipède élémentaire, en l'occurrence le cube, le type de réseaux est la maille cubique faces centrées (F) (cf. figure 3.4). On notera que les noeuds sont les huit sommets de la maille occupés par un atome de carbone à chaque sommet.

Cette structure est identique à celle de la sphalérite (ZnS).

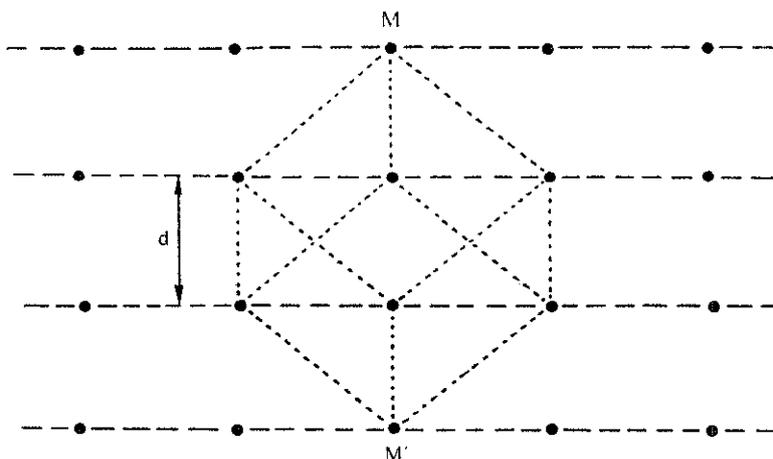
FIGURE 3.4

MAILLE CRISTALLINE DU DIAMANT (d'après W. Kurz et al.)



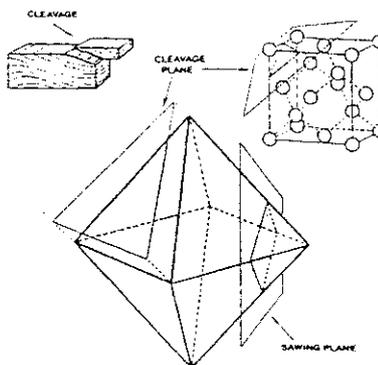
Pour simplifier une description du réseau cristallin, il arrive que le cristallographe regroupe certains noeuds coplanaires en plans dits plans réticulaires. La création de tels sous-ensembles (au sens mathématique) permet parfois de mettre en évidence des propriétés qui dans l'espace n'apparaissent pas immédiatement (cf. figure 3.5).

FIGURE 3.5, - FAMILLE DE QUATRE PLANS RETICULAIRES DANS UNE MAILLE CUBIQUE (d'après A. Guinier)



Il apparaît que ces plans sont équidistants (de d dans le cas de la figure 3.5) parallèles et identiques. Ils constituent le réseau cristallin en s'entrecroisant à l'infini. On distingue les plans à forte densité atomique (plans parallèles aux faces du motif cristallin) et les plans à faible densité atomique perpendiculaires aux précédents (cf. figure 3.5₂).

FIGURE 3.5₂ (d'après cours B. Lasnier)



Pour faire le lien avec la cristallographie morphologique disons que l'expression des faces naturelles des cristaux est conditionnée par la géométrie de la maille puisqu'elles sont parallèles à certaines familles de plans réticulaires. Les plans de clivages sont eux aussi parallèles à certaines familles de plans réticulaires, mais de plus faible densité atomique.

De la même manière, on peut regrouper le réseau cristallin en un sous-ensemble de **rangées réticulaires** constituées d'alignements de noeuds. Une rangée réticulaire est toujours l'intersection de deux plans réticulaires. Pour établir à nouveau un lien avec la cristallographie morphologique disons qu'une rangée réticulaire peut constituer un axe cristallin de référence (par

exemple : rangée parallèle à l'arête d'un prisme naturel formé par l'intersection de deux faces naturelles).

Lorsque deux rangées réticulaires sont suffisamment écartées l'une de l'autre elles délimitent un vide appelé canal structural. De tels canaux lorsqu'ils sont suffisamment nombreux et rapprochés et bien orientés sont responsables du chatoiement des aigues-marines dûment taillées en cabochon.

3.2.3 Symétrie de position et translation

Nous avons décrit en 3.2.1 la maille élémentaire du diamant. Nous savons que chaque huitième du cube élémentaire est occupé par un tétraèdre constituant le motif cristallin. Nous avons remarqué qu'à l'intérieur de la maille les orientations des tétraèdres sont différentes. Pour décrire la position des atomes de carbone à l'intérieur de la maille, les mathématiciens ont recours aux mêmes opérations de symétries que celles qui sont utilisées en cristallographie morphologique, plus un opérateur spécifique à la cristallographie structurale : la translation.

D'une manière plus générale, pour décrire tous les arrangements atomiques des cristaux, les mathématiciens ont combiné entre elles toutes les opérations de symétrie de positions possibles. Chaque combinaison constitue un groupe (au sens mathématique) dit "groupe de symétrie de position". Il en existe 230. On les nomme encore groupes spatiaux. Quelques groupes spatiaux ne sont pas encore représentés par des cristaux existants, ceci illustre le caractère théorique des 230 groupes spatiaux, mais espérons qu'un jour la nature comblera cette prévision mathématique !

Revenons à l'opération de translation évoquée plus haut. La translation est une opération spécifique à la cristallographie structurale. En effet celle-ci repose sur le postulat de Bravais : *étant donné un point P quelconque du milieu cristallin, il existe dans ce milieu une infinité discrète, illimitée dans les trois directions de l'espace, de points autour desquels l'arrangement atomique est le même qu'autour de P, avec la même orientation.*

Ce postulat (accepté comme une définition) introduit implicitement dans la notion de réseau cristallin l'opération de translation qui permet à un point P de passer à un point P' qui lui est congruant.

Il est important de retenir ici, que cette opération est d'ordre microscopique et qu'elle n'a aucun sens d'un point de vue macroscopique car à cette échelle elle devient imperceptible.

Ceci constitue la distinction essentielle que l'on doit faire entre cristallographie structurale et cristallographie morphologique.

3.3 NOTIONS DE CRISTALLOGRAPHIE MORPHOLOGIQUE

3.3.1 Symétries d'orientations

Nous avons vu plus haut que le réseau cristallin est constitué par la répétition de sa maille élémentaire à l'infini, chaque maille présentant la même orientation, la description morphologique du cristal (faciès cristallin) repose sur la notion d'orientation. Cette notion caractéristique en

cristallographie morphologique exclut l'opération de translation fondamentale en cristallographie structurale. De même l'aspect ponctuel répété à l'infini est abandonné au profit d'une morphologie limitée par les faces externes du cristal et donc d'un caractère fini.

Nous dirons que si une figure de l'espace cristallin reste inchangée dans son ensemble après une opération de symétrie, elle admet le centre, l'axe ou le plan de symétrie pour élément de symétrie.

Symétrie par rapport à un point: on dit d'un point M' qu'il est symétrique à un point M par rapport à un point C lorsque C est le centre du segment MM' . Chacune des formes holoèdres des sept systèmes cristallins possède un centre de symétrie C appelé également centre d'inversion (cf. figure 3.6)

FIGURE 3.6



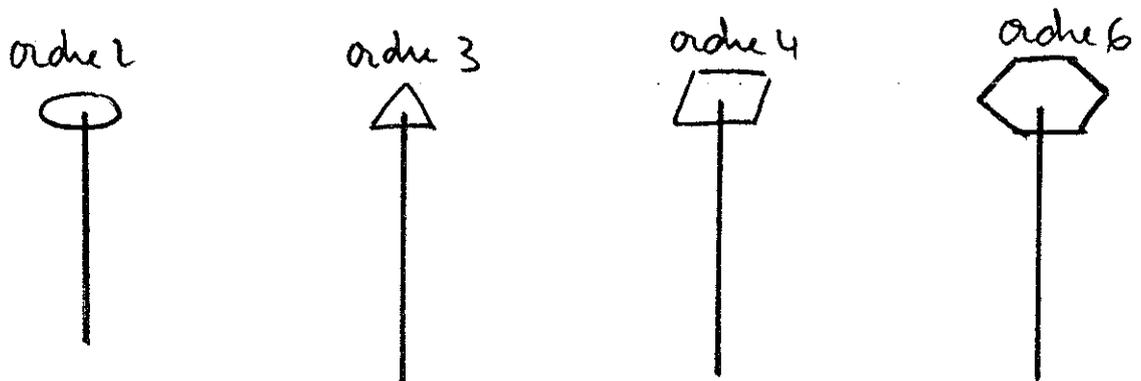
Symétrie par rapport à un axe : On l'appelle encore rotation. On dit d'un axe qu'il est un axe de symétrie d'ordre n lorsque une figure se retrouve dans une position identique après avoir tourné autour de cet axe d'un angle égal à $2\pi/n$ - n prend alors les valeurs 2, 3, 4, ou 6.

Pour une symétrie d'ordre 2 (symétrie binaire) la rotation est de 180° ; pour une symétrie d'ordre 3 (symétrie ternaire) la rotation est de 120° ; pour une symétrie d'ordre 4 (symétrie quaternaire) la rotation est de 90° ; pour une symétrie d'ordre 6 (symétrie sénaire) la rotation est de 60° .

A chaque axe d'ordre pair est associé un plan qui lui est perpendiculaire.

Les axes sont respectivement notés A^2 , A^3 , A^4 , A^6 , et sont respectivement représentés comme suit :

FIGURE 3.7



Symétrie par rapport à un plan : On dit de deux figures qu'elles sont symétriques par rapport à un plan P lorsque les points des deux figures sont tous équidistants par rapport à un plan P (réflexion miroir).

Observer les deux paumes des mains illustre cette symétrie.

Partant des concepts plus vastes de cristallographie structurale où l'on connaît 230 groupes de symétries, si pour passer à la cristallographie morphologique on exclut l'opération de translation les 230 groupes sont réduits à 32 groupes dits groupes ponctuels. Ces 32 groupes représentent 32 combinaisons de symétrie directes ou inverses que l'on peut regrouper en sept systèmes cristallins.

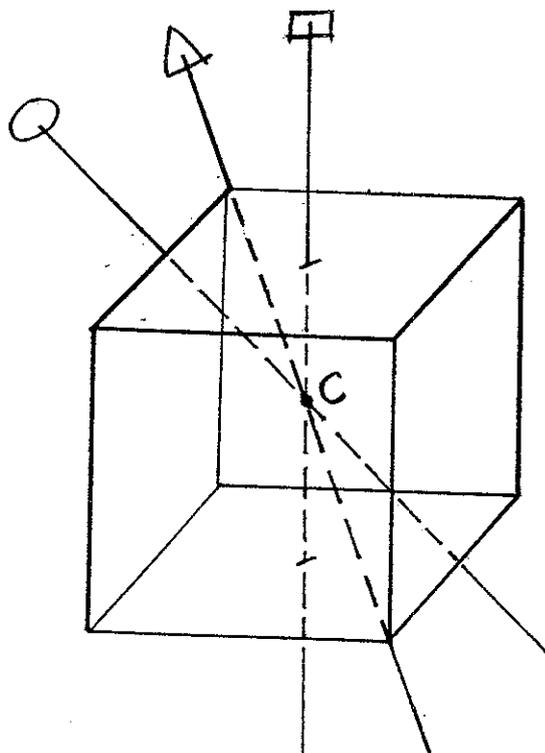
3.3.2 Description des sept systèmes cristallins

3.3.2.1 système cubique

La forme holoèdre (qui présente toutes les symétries) du système cubique est définie par : 3 axes d'ordre 4 passant par les milieux des faces (le nombre d'axes est égal à la demi-somme des six faces), 4 axes d'ordre 3 passant par les 8 sommets (le nombre d'axes est égal à la demi-somme des sommets), six axes d'ordre 2 passant par le milieu des arêtes (le nombre d'axes est égal à la demi-somme du nombre d'arêtes), nous avons vu en 3.3.1 qu' à chaque axe d'ordre pair est associé un plan de symétrie, il existe donc 3 plans associés aux axes A^4 et 6 plans associés aux A^2 , enfin il existe un centre d'inversion C. On condense la description de l'holoédrie du système cubique par la formule

suivante : $\frac{3 A^4}{3 P}$, $4 A^3$, $\frac{6 A^2}{6 P}$, C .

FIGURE 3.8

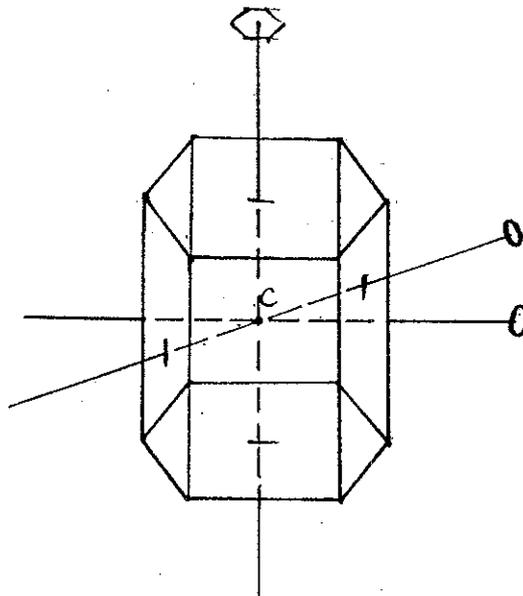


3.3.2.2 système hexagonal (ou sénnaire)

Il est décrit par un prisme droit à base hexagonale. Sa forme holoédrique est définie par : 1 axe A^6 passant par le centre des hexagones, 3 axes A^2 passant par les milieux des arêtes des faces rectangulaires, 3 axes A^2 passant par les milieux des faces rectangulaires; plus un centre d'inversion C. On condense la description de l'holoédrie du système hexagonale par la formule

$$\text{suivante : } \frac{A^6}{P}, \frac{3 A^2}{3 P}, \frac{3 A^2}{3 P'}, C .$$

FIGURE 3.9



3.3.2.3 système quadratique (ou tétragonal ou quaternaire)

Il est décrit par un prisme droit à base carrée. Sa forme holoédrique est définie par : un A^4 passant par le centre des deux faces du carré, 2 A^2 passant par le milieu des arêtes du prisme, 2 autres A^2 passant par les milieux des faces du prisme, plus un centre d'inversion.

On condense la description holoédrique du système quadratique par la formule suivante : $\frac{A^4}{P}, \frac{2 A^2}{2 P}, \frac{2 A'^2}{2 P'}, C$.

FIGURE 3.10

SYSTEME QUADRATIQUE

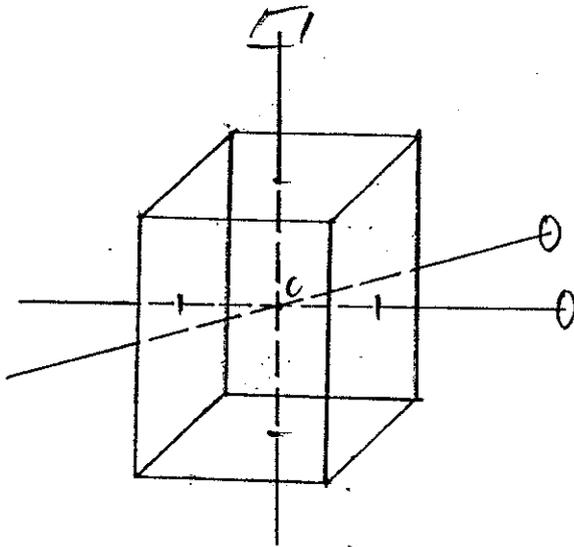
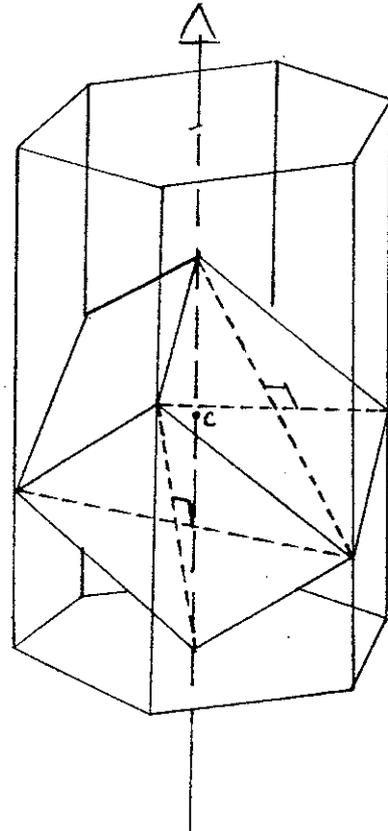


FIGURE 3.11

SYSTEME RHOMBOEDRIQUE



3.3.2.4 système rhomboédrique (ou ternaire)

C'est une forme hémédrique du système hexagonal, décrite par un prisme à face losange. Sa forme holoédrique est définie par : un A^3 passant par les deux sommets du rhomboèdre et les centres des faces de l'hexagone basale du système hexagonal, 3 A^2 passant par le milieu des 6 faces losanges du rhomboèdre plus un centre d'inversion (cf. figure 3.11). On condense la description holoédrique du

système rhomboédrique par la formule : $A^3, \frac{3 A^2}{3 P}, C$.

3.3.2.5 système orthorhombique (ou rhombique ou terbinaire)

Il est décrit par un prisme droit à base rectangle ou losange. Trois axes A^2 passent par les milieux des 6 faces du prisme. La formule condensée décrivant le système orthorhombique dans sa forme holoédre est la suivante : $\frac{A^2}{P}$, $\frac{A'^2}{P'}$, $\frac{A''^2}{P''}$, C .

FIGURE 3.12

SYSTEME ORTHORHOMBIQUE

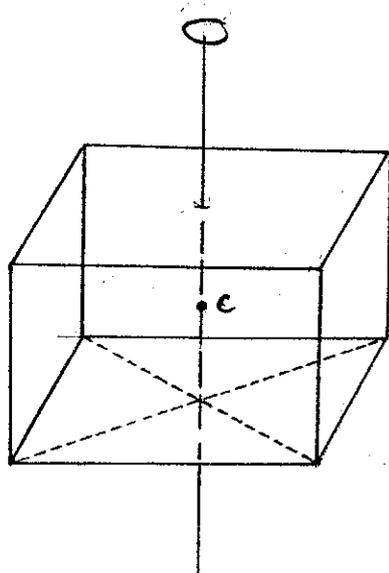
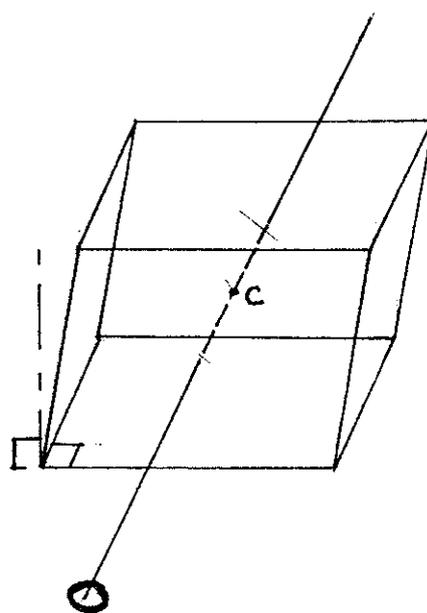


FIGURE 3.13

SYSTEME MONOCLINIQUE



3.3.2.6 système monoclinique (ou clinorhombique ou binaire)

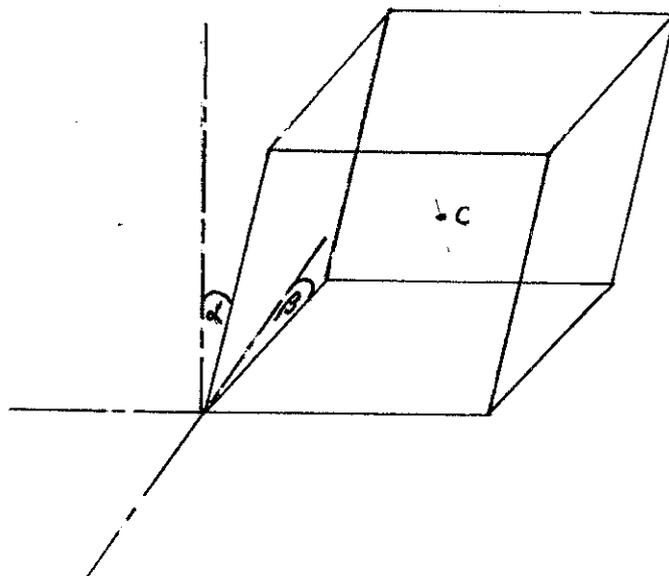
Il est décrit par un prisme incliné à base rectangle. Un axe A^2 joignant deux sommets des rectangles et un centre C d'inversion définissent le système monoclinique dans sa forme holoédrique. La formule

est la suivante : $\frac{A^2}{P}$, C. (cf. figure 3.13).

3.3.2.7 système triclinique

Il est décrit par un prisme parallélépipédique quelconque. Il possède uniquement un centre d'inversion C .

FIGURE 3.14



3.3.2.8 méridrie et holoédrie

Les sept systèmes que nous venons de décrire sont des formes parfaites qui ne reflètent pas toujours la réalité. En effet, dans la nature certains minéraux ne présentent pas toutes les symétries du système cristallin auxquels ils appartiennent : ce sont des formes dites "mériédres" (par opposition à holoédres). Lorsque des cristaux mériédres ne possèdent que la moitié des symétries du système cristallin auxquels on les rattache, ils sont dits hémihédres, s'ils ne possèdent que le quart des symétries du système ils sont dits tétartoédres, si enfin ils ne possèdent que le huitième des symétries ils sont dits ogdoédres. L'antihémihédrie est une forme d'hémihédrie, la parahémihédrie en est une autre dans laquelle on retrouve des faces parallèles aux faces de la forme holoédre correspondante. Une forme holoaxe conserve tous les axes de symétrie de la forme holoédre correspondante (cf. fig. 3.32).

L'ensemble formé par les sept systèmes cristallins et leurs formes mériédres forme les 32 groupes ponctuels évoqués plus haut.

3.4 L'INDEXATION DE MILLER

Le but de l'indexation de Miller est de repérer la position de figures cristallines par rapport à un repère dont le centre est le point C (centre d'inversion) de la maille cristalline.

Sauf pour le cas du système hexagonal, les adresses de ces figures sont données par trois indices (quatre pour le système hexagonal).

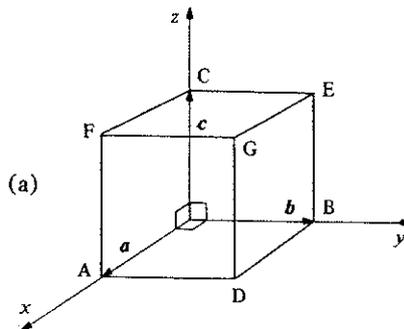
Lorsqu'on souhaite repérer des points (noeuds de la maille par exemple) leurs coordonnées sont notées simplement : 100. L'indexation de Miller dépend de cette notion de coordonnées.

Lorsqu'il s'agit de repérer une direction, une rangée réticulaire, ou encore l'arête d'un prisme les indices sont notés entre crochets : [1,0,0]. Par contre l'ensemble des directions équivalentes est noté entre crochets obliques : <1,0,0>.

Enfin, pour indexer un plan réticulaire, ou une face cristalline les indices sont mis entre parenthèses : (1,0,0). l'ensemble des plans équivalents est noté entre accolades : {1,0,0}.

Pour exprimer les coordonnées des noeuds d'un réseau, on positionne par convention, le centre du repère sur un noeud du réseau choisi arbitrairement. Le repère est constitué par trois axes orthogonaux Ox, Oy, Oz nommés encore h,k,l. On définit respectivement sur chacun des axes trois vecteurs unitaires a, b, c dont les normes (longueurs) sont égales aux distances séparant le centre C de chaque premier noeud du réseau pour chaque axe considéré (cf. figure 3.15).

FIGURE 3.15 (d'après W. Kurz et al.)



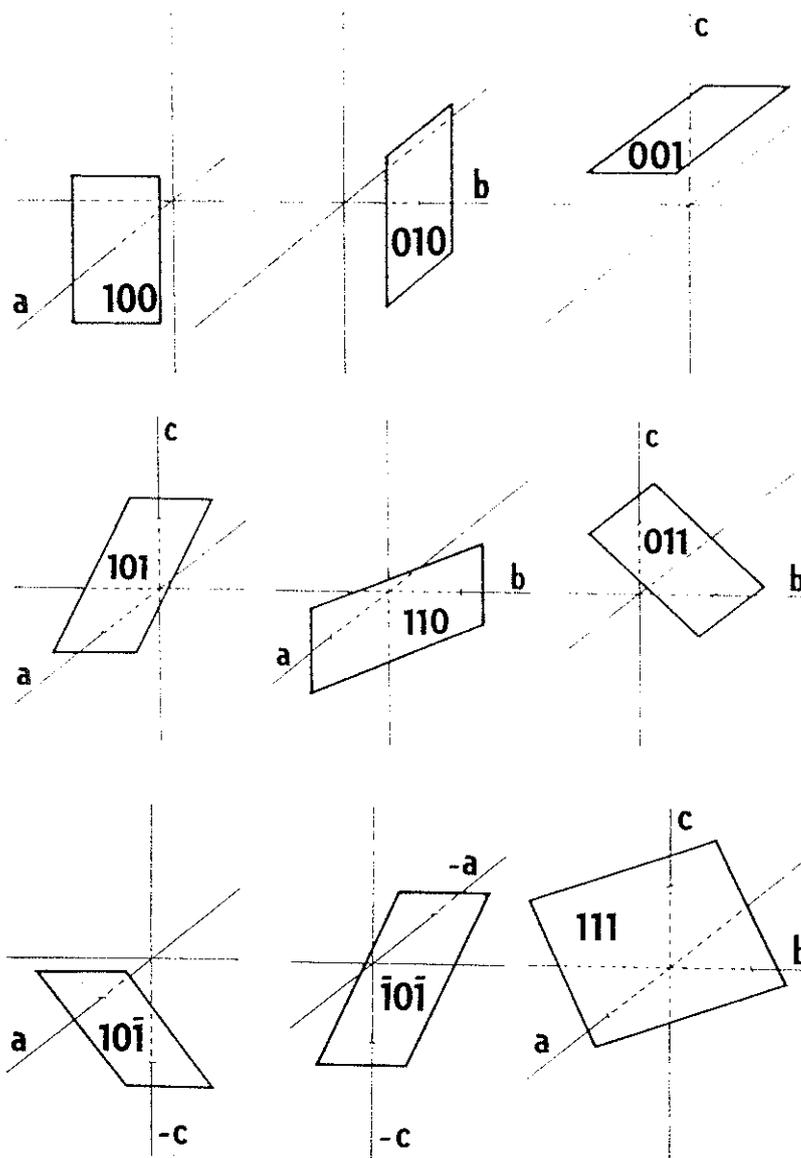
Ainsi donc, les points A, B, C ont respectivement pour coordonnées 100, 010, 001, et les points D, E, F et G 110, 011, 101 et 111.

Les coordonnées négatives sont indiquées par un chiffre surligné.

Nous expliquerons le principe de l'indexation de Miller en prenant pour exemple l'indexation de faces cristallines. Chaque face cristalline est un plan qui coupe un, deux ou trois axes du repère. Les coordonnées de quelques plans particuliers sont données dans la figure 3.16.

Pour exprimer les coordonnées d'un plan, il est plus pratique de faire coïncider le centre du repère avec le centre C de symétrie du cristal.

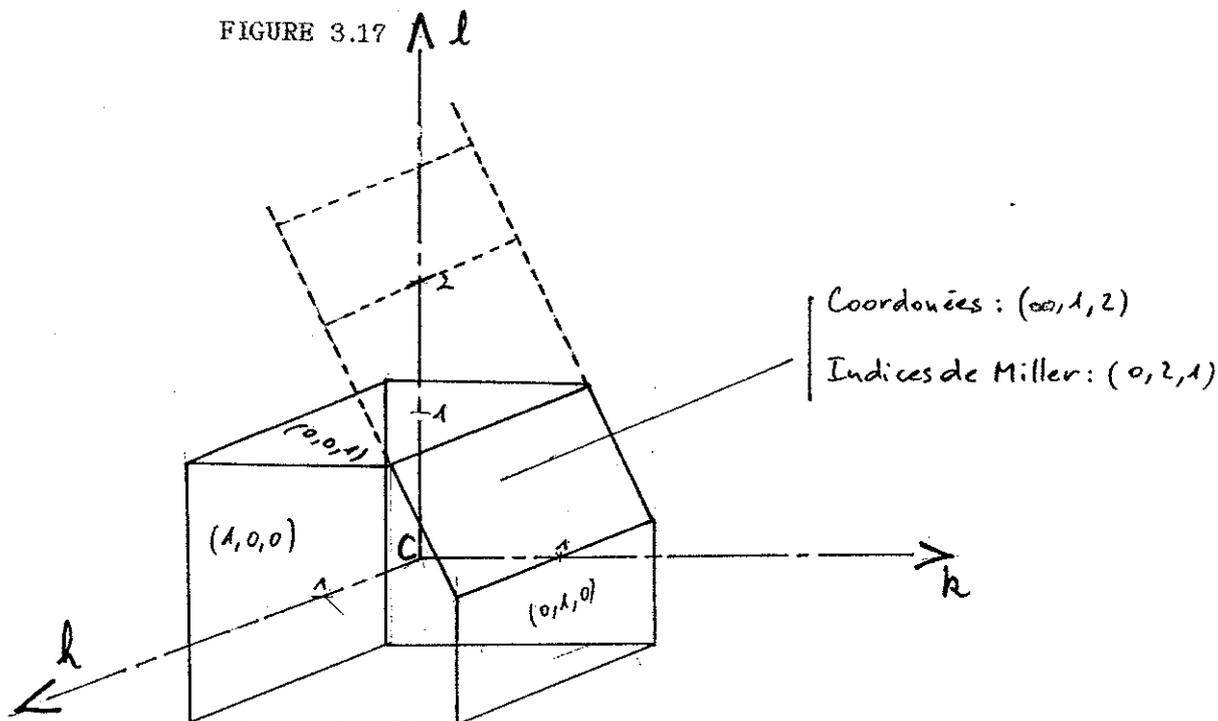
FIGURE 3.16 (d'après R. Dud'a et al.)



Les axes marqués d'une lettre sont ceux coupés par le plan cristallographique représenté.

Ces plans, dont les coordonnées ne sont exprimées que par un ou zéro, ont la particularité de posséder les mêmes coordonnées et les mêmes indices de Miller.

La figure 3.17 montre que pour un cas usuel, les coordonnées sont différentes de l'indice de Miller. Le calcul des coordonnées de la face considérée (troncature d'un cube interceptant le plan $(0,0,1)$ d'un quart d'unité et le plan $(0,1,0)$ d'une demi-unité) s'obtient en imaginant sa projection dans l'espace jusqu'à l'intersection des axes du repère. Il est clair que cette face est parallèle à l'axe h : donc son ordonnée en h est l'infini : ∞ . La projection de cette face sur l'axe l intercepte celui-ci à une unité tandis que sa projection sur l'axe k intercepte celui-ci à deux unités : les ordonnées en k et l sont donc respectivement 1 et 2. Ce qui donne pour coordonnées de la face : $(\infty, 1, 2)$.



Pour simplifier les calculs cristallographiques l'indexation de Miller est largement admise comme plus pratique que celle de Fouqué - Michel Lévy - Lacroix.

On passe des coordonnées d'une face à son indexation selon Miller en calculant les inverses de ses coordonnées.

L'inverse de l' ∞ est : 0, ainsi donc, les coordonnées de la face considérée deviennent $(0, 1/1, 1/2)$ ou encore $(0, 1, 1/2)$. Ce résultat n'étant pas satisfaisant car les indices de Miller sont toujours des entiers, on multiplie chacun des inverses par le Plus Petit Commun Multiple (PPCM), soit ici par 2.

L'indice selon Miller de la face considérée est donc : $(0, 2, 1)$.

L'indexation de Miller présente l'avantage immédiat de donner à toutes les faces parallèles une indexation identique (quel que soit leur développement cristallin).

Des exemples d'indexations sont donnés figure 3.30.

Les notions de cristallographie que nous venons d'évoquer sont très théoriques. Elles s'appliquent à l'étude des cristaux métalliques, organiques et minéralogiques en fournissant à chaque fois un modèle cristallographique sans toutefois prétendre décrire la réalité plus complexe des cristaux réels.

3.5 DU CRISTAL IDEAL AU CRISTAL REEL

3.5.1 Cristal idéal et cristal réel

On entend par cristal idéal celui dont l'ordre à longue distance est aussi parfait que l'ordre à courte distance.

Jusqu'à l'avènement de l'électronique, le cristal idéal était un concept qui servait surtout les théories de la cristallographie structurale et morphologique. Or depuis que les chimistes savent fabriquer des monocristaux de silicium de plusieurs dizaines de centimètres, le cristal idéal est devenu réalité (réalité synthétique !!!). Dans la nature, il est exceptionnel, voire impossible (ceci est relatif à notre degré d'exigence), de rencontrer ce type de cristaux.

La nature polycristalline des cristaux naturels est certainement l'écart du cristal idéal qui vient à l'esprit en premier, mais il n'est pas le seul et nous allons maintenant tenter d'énoncer les autres.

Tout d'abord en minéralogie, on distingue les cristaux automorphes ou idiomorphes (dont les limites macroscopiques sont définies par des faces cristallines planes connues et parfaitement définies - par exemple le cristal de roche) et les cristaux xénomorphes (dont le faciès quelconque ne permet pas de déterminer l'appartenance à tel ou tel réseau cristallographique. Le faciès de ces derniers est quelconque car à notre échelle les faces cristallines ne sont pas exprimées. Par clivage on pourrait en faire apparaître certaines. Le quartz présent dans les granites, étant le dernier minéral à cristalliser, ne peut occuper dans cette roche qu'un volume imposé par la place disponible. De ce fait, le quartz dans les granites est toujours xénomorphe.

Les minéraux amorphes (minéraux métamictes, gels et verres de silices) sont certainement ceux qui s'éloignent le plus de la définition du cristal idéal puisque l'absence d'ordre à longue distance qui les caractérise s'oppose à l'agencement ordonné de leurs atomes ou molécules (cf. 3.1).

La structure des minéraux métamictes est désorganisée par la radioactivité naturelle de certains éléments entrant dans leur composition chimique, ce qui déstabilise progressivement le réseau cristallin. Dans les cas extrêmes de tels minéraux sont dits minéralogiquement morts (diffractogramme de rayons X plat !).

Les gels que nous pouvons recenser en gemmologie sont l'opale (solidification d'un gel siliceux hydraté) et le chrysocolle (solidification d'un gel silicaté).

Par analogie au cristal idéal défini en cristallographie, nous évoquerons ici, des écarts au cristal chimiquement idéal. Ceci nous conduira à envisager les cas de polymorphisme, d'isomorphisme, de pseudomorphose, de solution-solide, d'exsolution et d'éléments en trace.

Les minéraux polymorphes ont une formule chimique identique mais des structures cristallographiques différentes. Citons : aragonite et calcite (CaCO_3), et surtout andalousite, sillimanite et disthène (Al_2SiO_5). Au cours d'une cristallisation, une même substance chimique peut former différents polymorphes qui seront autant de témoins des conditions de pression et température qui régnaient à ce moment. Une pression élevée favorisera la genèse d'une structure cristalline plus compacte, donc d'un minéral plus dense, plus réfringent, plus dur... (cf. 1.5). Le passage d'un polymorphe à l'autre est appelé transition. Les températures de transition sont en pétrographie d'excellents points de repère pour comprendre la genèse de certaines roches.

L'ETAT CRISTALLIN

Des minéraux isomorphes ont une structure chimique identique mais échangent selon des règles dites "diadochiques" (encombrement ionique et bilan des électrovalences compatible) un ou plusieurs éléments (ex. : pyrope $(\text{SiO}_4)_3 \text{Mg}_3 \text{Al}_2$ - almandin $(\text{SiO}_4)_3 \text{Fe}_3 \text{Al}_2$ - spessartite $(\text{SiO}_4)_3 \text{Mn}_3 \text{Al}_2$). Les échanges s'effectuant généralement de manière partielle, il ya constitution d'une série dite isomorphe (par ex. : la série dite "pyralspite"). Ceci explique l'existence des minéraux dits "mixtes" dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre plusieurs termes extrêmes.

On appelle la solution-mère des minéraux mixtes (donc capable de syncristalliser entre deux composés isomorphes) des solutions-solides. Ainsi le péridot (minéral mixte compris entre forstérite $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ et fayalite $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$) peut-il être considéré comme cristallisant à partir d'une solution-solide dont la composition chimique est intermédiaire entre celle de la forstérite et celle de la fayalite.

Lorsqu'une solution-solide de haute température ($t > 700^\circ\text{C}$) cristallise suite à un abaissement de température, elle précipite (changement de phase, chimisme différent) en une nouvelle solution dite "d'exsolution" qui après cristallisation sera à l'origine d'un nouveau minéral (ex. : aiguilles de rutile en exsolution dans les corindons). Tout comme les températures de transition, les températures d'exsolution sont d'excellents indicateurs de la genèse des minéraux. Bariand et al. précisent que, dès lors qu'un minéral d'exsolution prend l'orientation du cristal hôte on parle de topotaxie (à comparer à épitaxie en 3.5.2.3).

La pseudomorphose est le phénomène qui consiste pour un minéral donné (ex. la pyrite Fe S_2) à se transformer en un autre minéral (la pyrite se transforme en goethite $\text{FeO}(\text{OH})$) tout en conservant sa forme cristalline initiale (pyrite pseudomorphosée en goethite).

On appelle éléments en trace ceux qui n'entre dans la composition chimique d'un minéral que pour une valeur inférieure à 1%. Ils sont surtout présents dans les microfissures, défauts et inclusions et sont donc rarement dans le réseau cristallin du minéral hôte (C.Guillemin).

D'une manière plus gemmologique, nous pouvons illustrer l'idée "cristal idéal - cristal réel", en présentant le tableau des différents types de diamants où sont classées les diverses imperfections cristallines des cristaux réels de diamants. Ceci en comparaison de ce que serait le cristal théoriquement idéal de diamant (figure 3.18).

FIGURE 3.18 (d'après E. Parthé)

| | Pureté | Propriétés optiques | Propriétés électriques | Imperfections de structure |
|----------|--|---|------------------------|--|
| Type I | Azote toujours présent, jusqu'à 10^{18} atomes N par cm^3 | Bande d'absorption à 8μ due à l'excitation de la liaison C-N | Isolant | Contraintes à longue distance. Peu de dislocations |
| Type IIa | Pas d'azote | Pas de bande d'absorption à 8μ | Isolant | Pas de contraintes à longue distance. Beaucoup de dislocations |
| Type IIb | Pas d'azote | Pas de bande d'absorption à 8μ | Semi-conducteur | Pas de contraintes à longue distance. Beaucoup de dislocations |

3.5.2 Défauts dans les cristaux

L'étude des défauts dans les cristaux est intéressante, puisqu'elle débouche sur leur propriétés physico-chimiques. Les déformations plastiques dans les cristaux sont possibles grâce à la propagation de glissements eux-mêmes favorisés par la présence de défauts linéaires appelés dislocations. De même la conductibilité électrique des cristaux n'est possible que grâce à la présence d'un désordre réticulaire : atome interstitiel, lacune ...

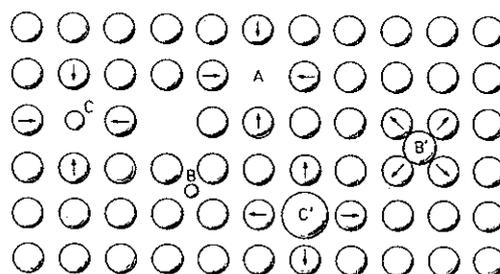
Les cristallographes distinguent les défauts dans les cristaux selon qu'ils sont ponctuels, à une ou à deux dimensions. L'énumération (et à fortiori la description) complète de tous les types de défauts dépasse le cadre de notre entreprise, notre but est simplement de situer un acquis gemmologique par rapport aux connaissances cristallographiques.

3.5.2.1 Défauts ponctuels et centres chromogènes

Les dimensions des défauts ponctuels sont de l'ordre de grandeur de l'atome. Ils sont de trois types : la lacune cristalline caractérisée par l'absence d'un atome en un site normal du réseau cristallin (cf. fig. 3.19 (A)) ; l'atome interstitiel formé par la présence d'un atome normalement étranger au réseau inséré dans un espace vide du réseau (cf. fig. 3.19 (B,B')) et enfin ; l'atome en substitution formé par la présence d'un atome normalement étranger au réseau mais inséré en un site normalement occupé par un atome du réseau (cf. fig. 3.19 (C,C')).

Une simple source de lumière peut exciter un ou plusieurs électrons situés autour de tels défauts. Ce centre occupant donc un état d'énergie excité tend naturellement à retrouver son état fondamental (cf. chapitre 3). Quand la différence entre les deux états d'énergie correspond à une longueur d'onde du domaine visible ce centre devient un centre chromogène.

FIGURE 3.19 (d'après W. Kurz et al.)



Types de défauts ponctuels dans un cristal: (A) lacune; (B) atome étranger interstitiel; (B') atome auto-interstitiel; (C) atome étranger en substitution.

Certains cristaux doivent simplement leur coloration à la présence d'ions colorés, par exemple les sels de manganèse roses, les sels de cuivre bleus, ou verts (selon le degré d'oxydation du cuivre)... On rappelle ici que les minéraux idiochromatiques présentent une couleur caractéristique de leur structure cristallochimique (contraire : allochromatique).

3.5.2.2 Défauts linéaires ou dislocations

Ce type de défaut, à une dimension (linéaire), ne présente pas de rapport immédiat avec la gemmologie (sauf pour les pierres chauffées - aimable communication de J-P. Poirot), l'existence de tels défauts explique surtout des propriétés mécaniques de métaux comme leurs comportements après écrouissage, après recuit ou encore en déformation plastique. Citons simplement l'existence de la dislocation vis (cf. figure 3.20 et 3.21), et de la dislocation coin (cf. figure 3.22 et 3.23).

FIGURE 3.20
(d'après W. Kurz et al.)

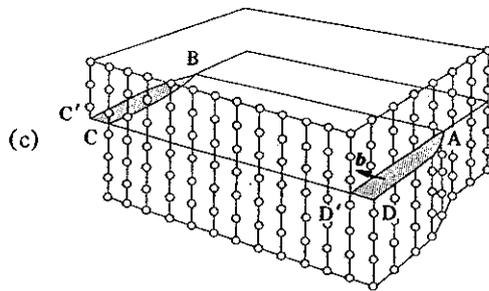
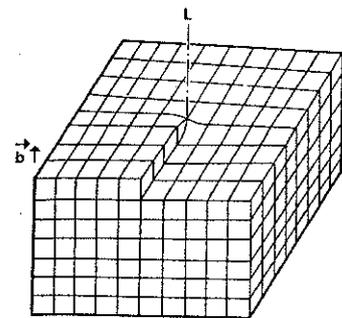


FIGURE 3.21
(d'après W. Kurz et al.)



L'association des deux types de dislocations est appelée dislocation mixte. Les dislocations constituent des pièges pour lacunes et atomes interstitiels.

FIGURE 3.22
(d'après W. Kurz et al.)

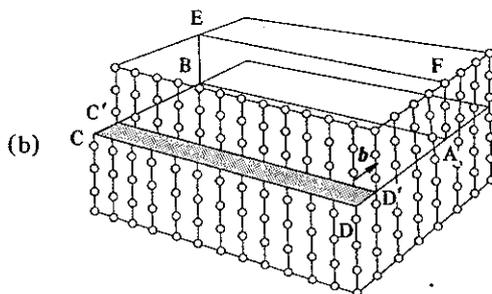
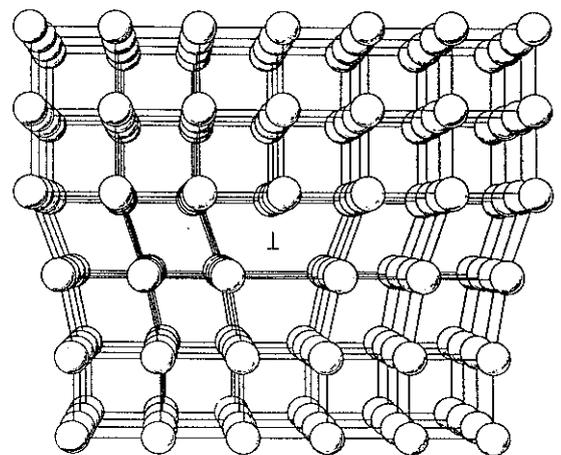


FIGURE 3.23
(d'après Kittel, 1976)



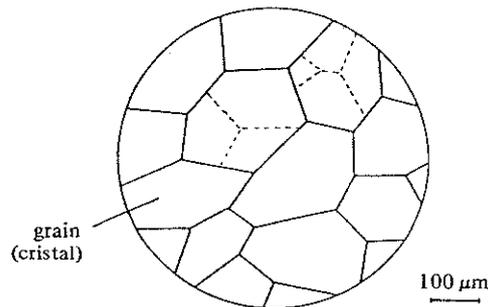
Vue en perspective de la structure d'une dislocation-coin dans un cristal à réseau cubique (d'après Kittel, 1976). La ligne de dislocation se trouve au centre du dessin. Elle est entourée de 5 atomes.

3.5.2.3 défauts bidimensionnels, joints de grains et macles

Nous avons évoqué plus haut la nature polycristalline des cristaux naturels. On appelle grains chacun de ces cristaux unitaires et joints de grains la zone qui sépare chaque grains (cf. figure 3.24). On distingue les joints de torsion et des joints de flexion (cf. figure 3.25).

Pour information, ajoutons que si l'angle de rotation θ est inférieur à 10 degrés, on est en présence d'un sous joint dans le cas contraire on est en présence d'un joint.

FIGURE 3.24 (d'après W. Kurz et al.)

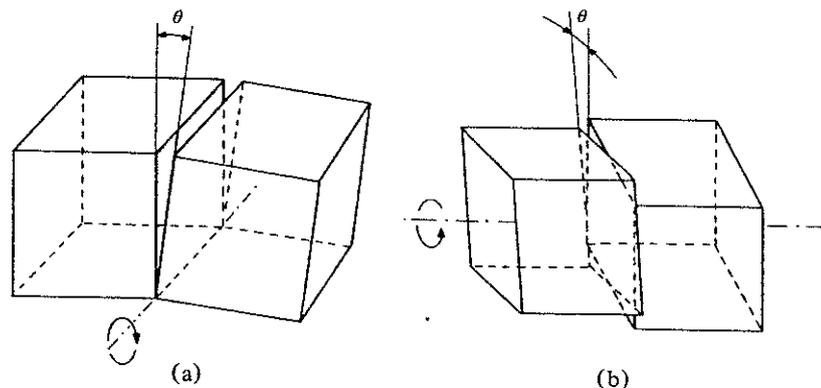


Vue schématique au microscope optique d'une coupe effectuée dans un matériau polycristallin après polissage et attaque chimique. Les joints de grains sont indiqués en trait continu et les sous-joints en tireté à l'intérieur de deux grains.

La macle est définie par l'association de deux cristaux (macle simple) ou plusieurs cristaux (macle multiple) de même nature ; cette association respecte strictement des lois géométriques qui nous interdisent de faire l'amalgame entre une macle et une association de plusieurs cristaux accolés les uns aux autres par simple proximité accidentelle.

On distinguera la macle par accollement dont la surface de séparation est plane et la macle par pénétration où la surface de séparation est quelconque (les givres en zébrures dans l'améthyste sont des plans de macles).

FIGURE 3.25 (d'après W. Kurz et al.)



Types de joints: (a) joint de flexion; (b) joint de torsion.

La macle polysynthétique (dont le gemmologue sait apprécier les plans dans les rubis Siam) est caractérisée par sa répétition affectant un grand nombre d'individus parfois très petits.

La genèse des macles peut s'expliquer soit dès la formation du germe cristallin, soit suite à un abaissement de température, soit par une contrainte mécanique.

A contrario de ce qui vient d'être décrit, l'épitaxie est la syncristallisation en surface de deux espèces cristallines différentes l'une dans l'autre. L'épitaxie respecte donc les règles de symétries des réseaux des deux espèces cristallines. Lorsque les symétries ne sont pas respectées, on parle simplement de syncristallisation. Ces cristallisations particulières ne doivent pas être confondues avec les macles.

Les imperfections dans les cristaux (3.5.3) constituent une approche du cristal réel à laquelle le gemmologue est habitué, puisqu'il s'agit des inclusions fluides, solides et des zonations.

3.5.3 Imperfections dans les cristaux : inclusions fluides, solides et zonations

Les gemmologues sont habitués à observer et décrire des imperfections macroscopiques dans les gemmes. Ils les regroupent en général sous le terme d'inclusions.

Lorsque l'inclusion est une cavité fermée et qu'elle enferme une solution-mère, elle est d'origine primaire (formation contemporaine à la croissance cristalline) ; les libelles sont des inclusions primaires à deux phases ; les fameuses trois phases des émeraudes de Colombie sont aussi des inclusions primaires.

Si l'inclusion dessine des fissures dont les cicatrices ultérieures ont empêché le départ des fluides, les inclusions sont d'origine secondaire (ailes de papillon dans les saphirs de Sri Lanka).

La figure 3.25_{BIS} (d'après Roedder, 1962) présente quatre étapes d'un type de formation d'inclusions secondaires.

On distinguera deux types d'inclusions solides.

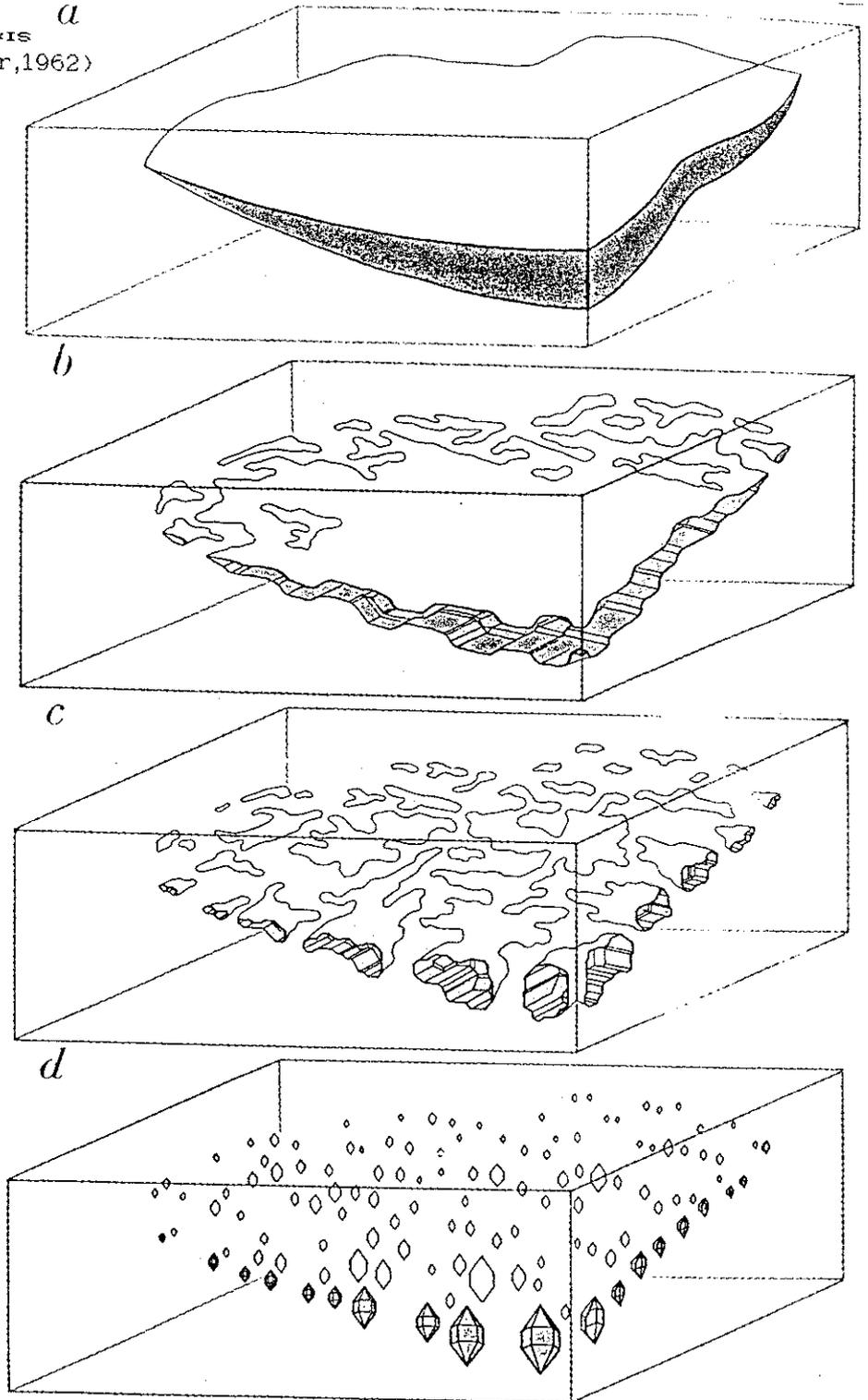
Premièrement le minéral emprisonné dans le cristal hôte lors de sa croissance (aiguille de rutile dans quartz, fibre de bissolyte dans grenat démantôide, olivine dans diamant...).

Deuxièmement les cristaux en exsolution dans un cristal hôte. Il s'agit ici de cristaux formés grâce un abaissement de température et/ou de pression (cf. 3.5.1)

Alors qu'à la température initiale leurs éléments étaient en solution-solide, l'abaissement de température et/ou de pression a favorisé leur exsolution (exemple : rutile dans les corindons et dans les grenats). Les cristaux en exsolution sont toujours orientés dans le réseau du cristal hôte (topotaxie).

Les zonations, principalement connues en gemmologie pour les zones de couleurs, sont dues à des variations de composition chimique (zones de couleur dans les agates) ou à des défauts (lacunes) en proportion variable et susceptible de migrer par traitement thermique (exemple : la fluorite).

FIGURE 3.25^{BIS} *a*
(d'après Roedder, 1962)



- (a) la solution-mère du cristal est piégée dans une fissure.
 (b) le liquide et le dépôt de matière évoluent en progression dendritique.
 (c) cette évolution aboutie à un cloisonnement de volumes de plus en plus réduits.
 (d) graduellement, les volumes prennent des contours cristallins (cristaux négatifs en blanc, cristaux positifs en gris).

3.6 EXEMPLES ILLUSTRATIFS EN GUISE DE CONCLUSION

Premier exemple :

Lorsqu'ils représentent une étude minéralogique (voire même géologique), les cristallographes ont recours à une méthode que nous avons vue jusqu'à présent car elle n'est pas légion en gemmologie. Cette méthode est celle des projections stéréographiques. Il nous a semblé opportun de la présenter ici car, présente dans de nombreux ouvrages de minéralogie elle est incompréhensible pour les gemmologues non avertis alors qu'elle peut être expliquée très simplement.

Des membres de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris ont réalisé un logiciel de représentations cristallographiques que nous avons utilisé ici pour la plupart des schémas. La première version de ce logiciel ne permet pas de reporter symétriquement les troncatures des cristaux, mais sa conception alliant puissance de calcul et ergonomie, en fait un outil didactique très intéressant.

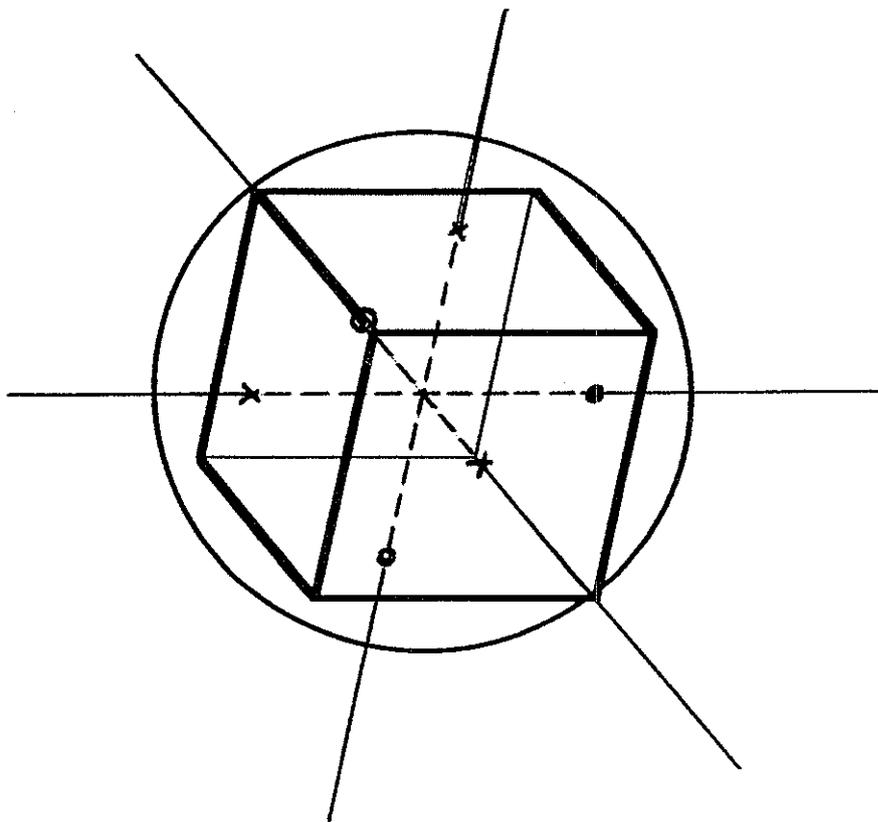
PROJECTIONS STEREOGRAPHIQUES illustrées grâce au logiciel ENSCP programme polymac

Nous avons largement évoqué l'importance des symétries et des faces cristallines en cristallographie. Les représenter sur une feuille de papier pose à priori problème puisque il faut passer d'un espace à trois dimensions à un espace à deux dimensions. Le principe de la projection stéréographique appliquée aux faces cristallines est le suivant.

On enveloppe mentalement le cristal à représenter dans une sphère dont le centre coïncide avec celui du cristal (cf. figure 3.26). On trace les normales à chacune des faces du cristal (en pointillé à l'intérieur du cube, en trait plein à l'extérieur du cube). La première étape de la projection stéréographique consiste simplement à représenter les points d'intersection entre chaque normale et la sphère (elle-même schématisée par un cercle). Ces points d'intersection sont appelés pôles.

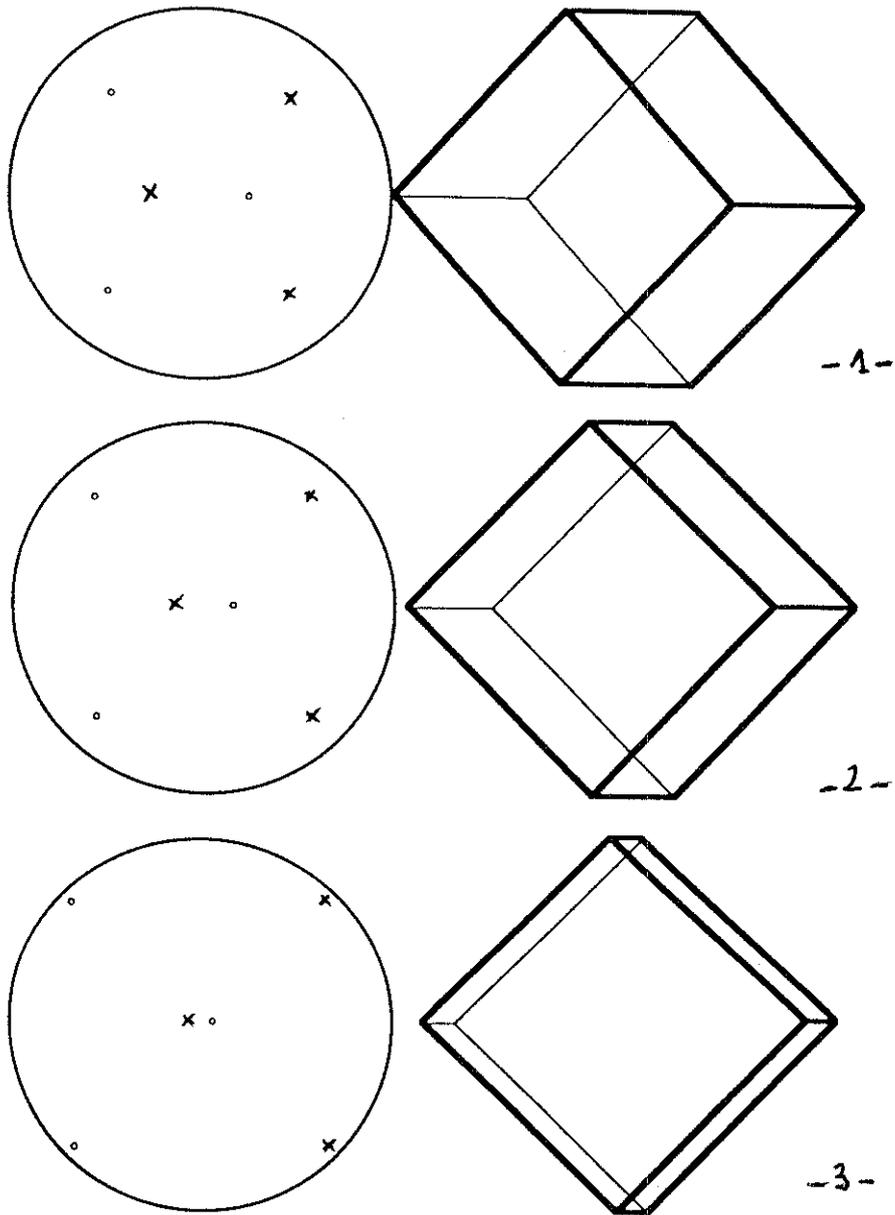
Les six faces du cube sont représentées (en trait gras : les faces visibles, en trait fin : les faces cachées). Par convention les pôles issus des faces cachées du cristal sont représentés par des petits cercles et les pôles issus des faces visibles sont représentés par des petites croix. Il est à noter dans la position particulière du cube choisi pour cette figure, qu'une normale est confondue avec un A^3 .

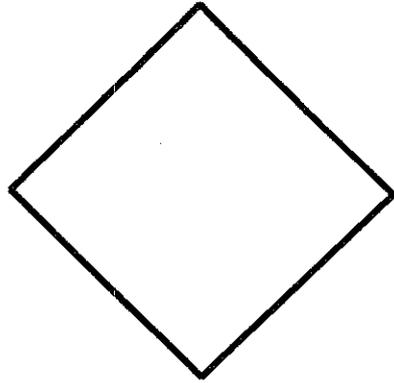
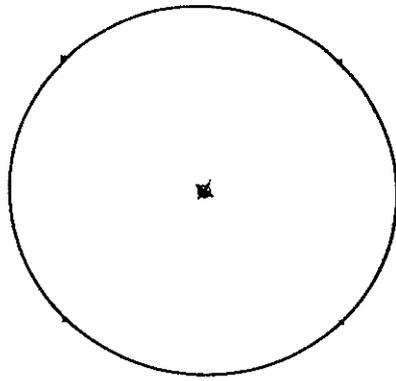
FIGURE 3.26 (POLYMAC/E.N.S.C.P.)



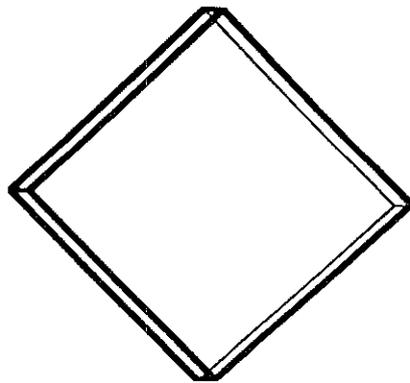
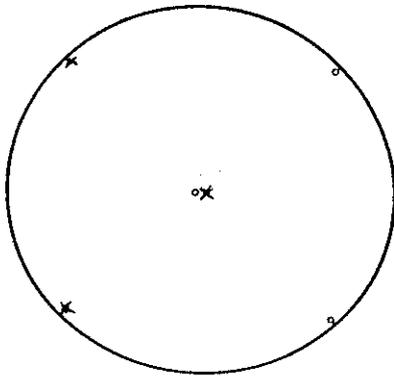
Grâce au programme polymac, on peut présenter les pôles en sortant le cristal de la sphère, les placer côte à côte et mettre le cristal en mouvement. Nous avons choisi ici d'illustrer cette première étape de la projection stéréographique en disposant un cube de manière à ce qu'un A^2 soit un axe vertical. Nous avons fait pivoter celui-ci autour de l' A^2 ensuite nous avons imprimé sept positions différentes autour de la position où le cube ne laisse plus apparaître qu'une face (position 4). Ces sept positions illustrent l'évolution des positions des pôles en fonction de la position du cristal (cf. figure 3.27).

FIGURE 3.27 (POLYMAC/E.N.S.C.P.)

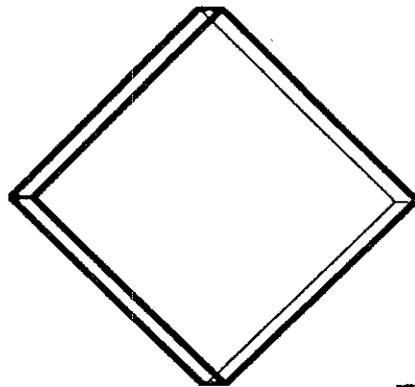
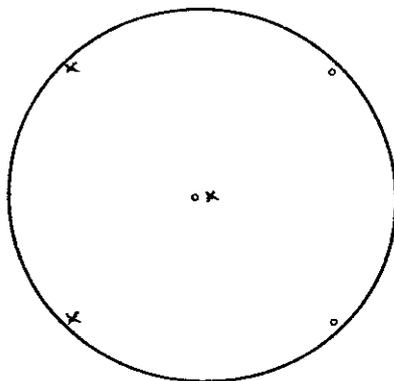




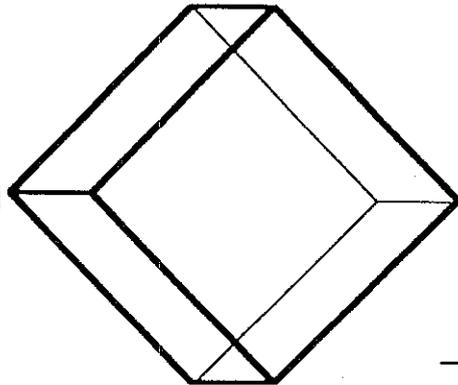
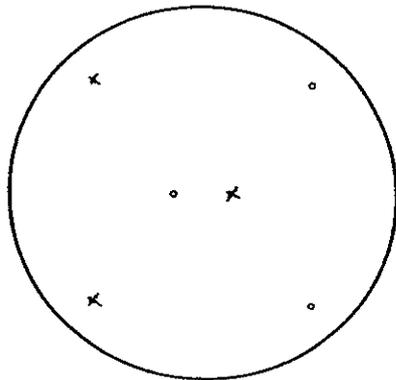
-4-



-5-



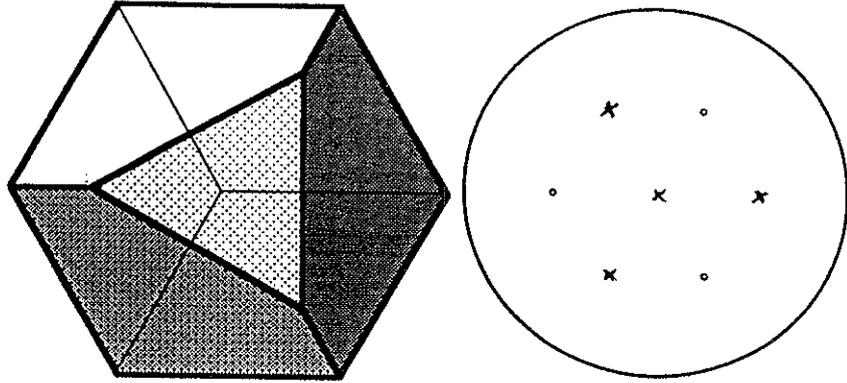
-6-



-7-

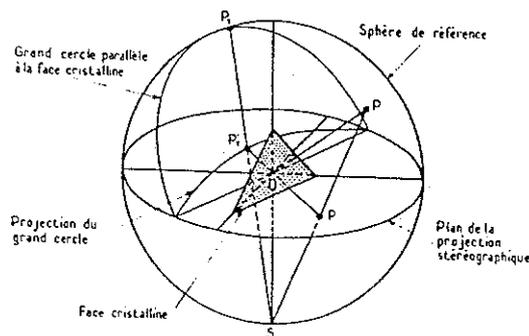
La figure 3.28 présente les pôles des faces d'un cube sur lequel on a effectué une troncature (1,1,1).

FIGURE 3.28 (POLYMAC/E.N.S.C.P.)



La deuxième et dernière étape de la projection stéréographique est la projection des pôles sur le plan équatorial de la sphère selon la droite passant par le pôle à projeté et le point S de la sphère (pôle sud de la sphère). Les pôles projetés sont appelés pôles stéréographiques (cf. figure 3.29).

FIGURE 3.29 (d'après J. Fabriès et al.)



Les projections stéréographiques permettent de représenter les faces cristallines comme nous venons de l'évoquer, les axes cristallo-graphiques (dans ce cas on utilise les notations exposées figure 3.7), les axes optiques et les plans cristallographiques.

Ainsi les cristallographes peuvent aisément représenter les caractéristiques fondamentales des cristaux sur une feuille graduée en degrés appelée canevas de Wulff (cf. figure 3.31). L'acquisition de telles mesures se fait à partir d'un microscope polarisant et d'une platine universelle à quatre axes.

L'ETAT CRISTALLIN

Pour illustrer cet exemple, la figure 3.30 présente la description des classes $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$, $6/mmm$, $6/m$, $3m$, $\bar{3}m$, $4/mmm$, $4/m$, $\bar{3}$ et 32.

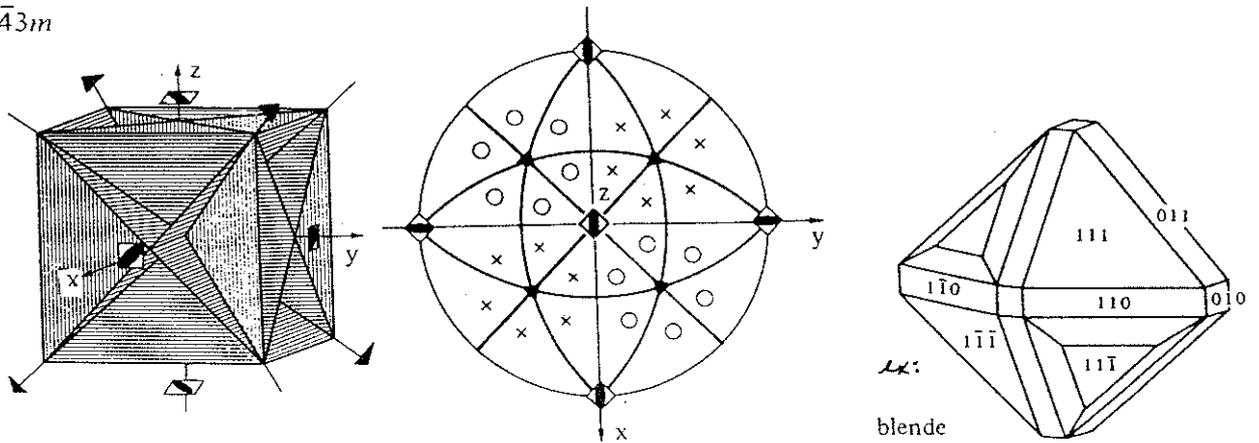
Pour chacune de ces classes est indiqué successivement:

- 1/ le repère et les éléments de symétrie en perspective cavalière,
- 2/ les mêmes repères et éléments de symétrie plus la forme générale en projection stéréographique,
- 3/ un dessin de cristal (représentatif en gemmologie) appartenant à la classe, avec les indices de Miller des principales faces.

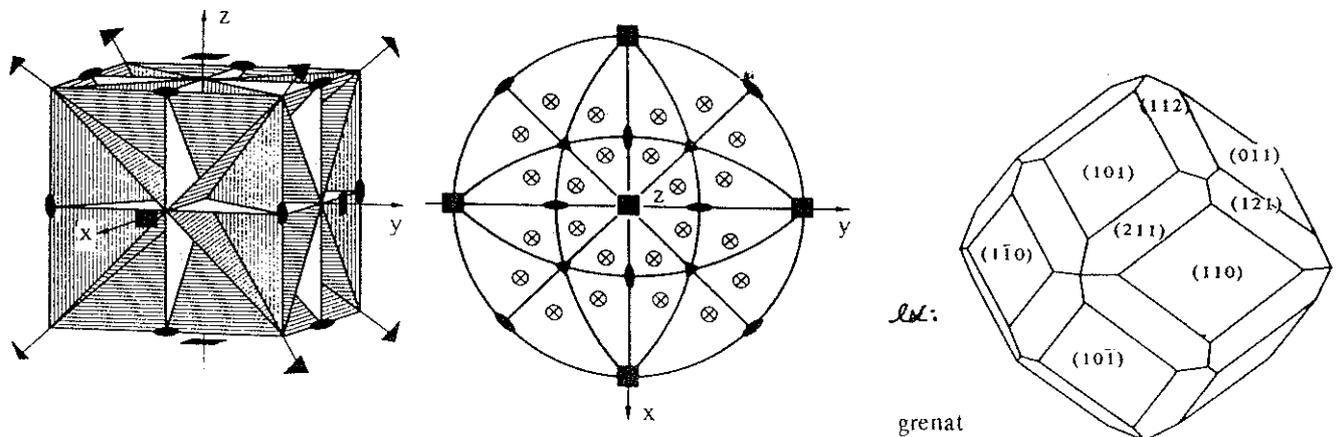
La figure 3.32 présente un tableau récapitulatif des dénominations des 32 classes de symétries.

FIGURE 3.30 (d'après M. van Meerssche et al.)

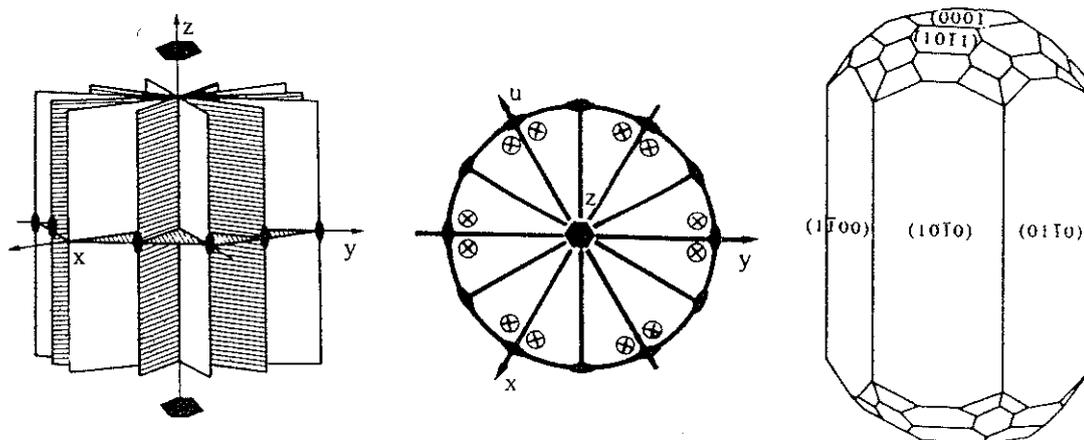
Classe $\bar{4}3m$



Classe $m\bar{3}m$

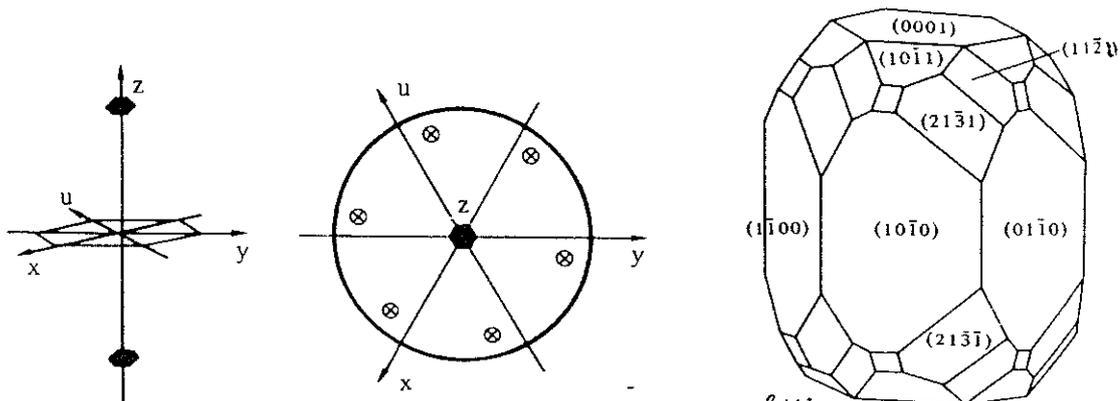


Classe $6/m\bar{m}m$



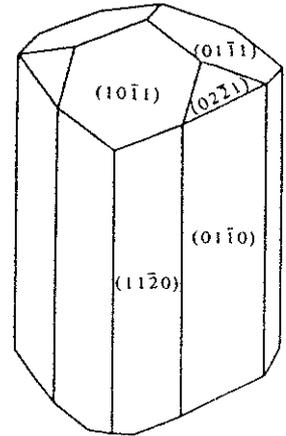
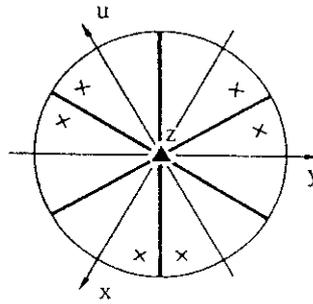
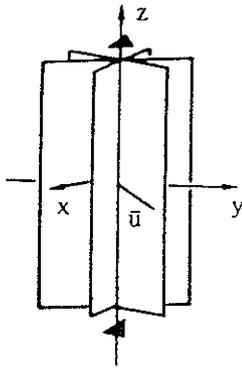
ex: béryl

Classe $6/m$



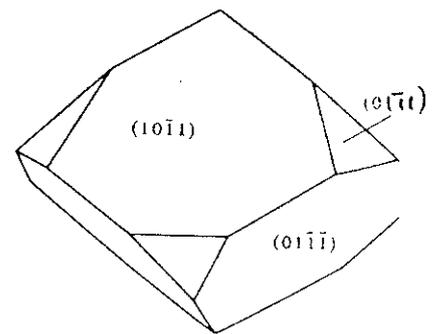
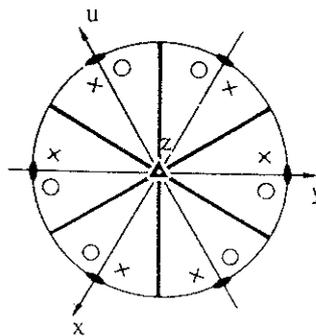
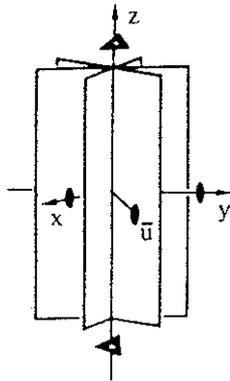
ex:
apatite

Classe $3m$



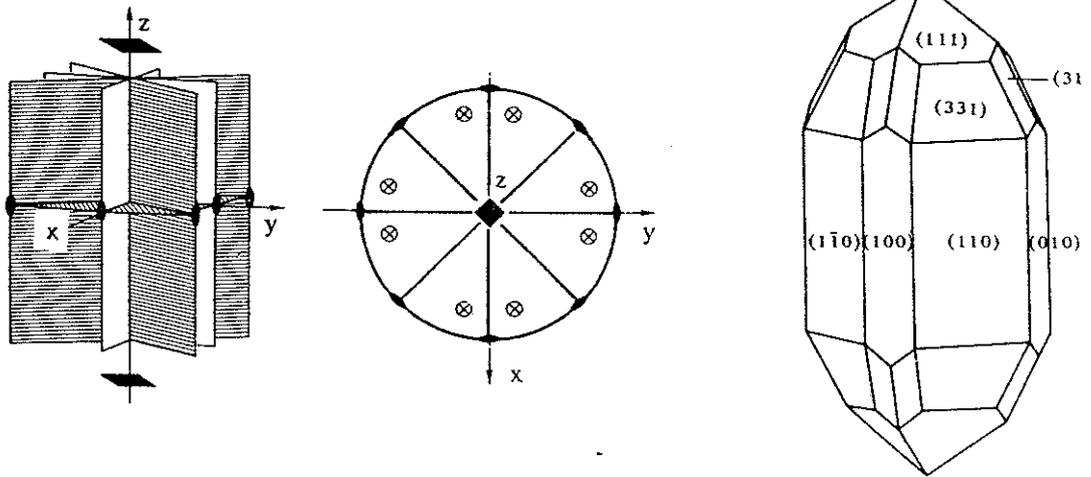
ex: tourmaline

Classe $\bar{3}m$



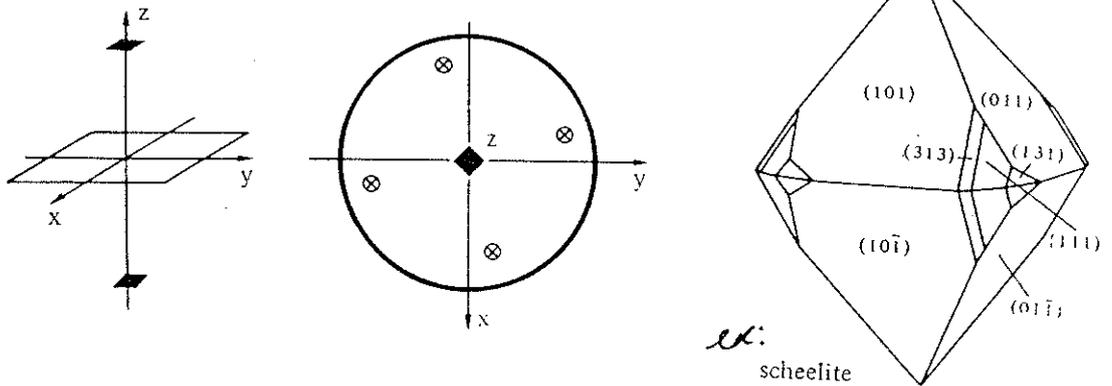
ex: calcite

Classe $4/m\bar{3}m$



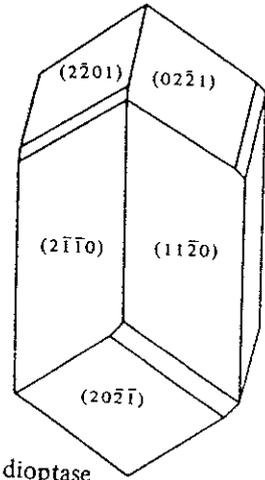
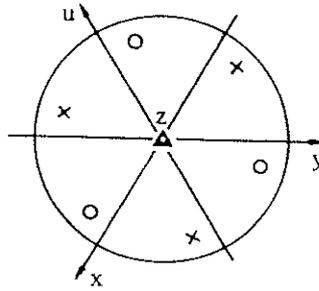
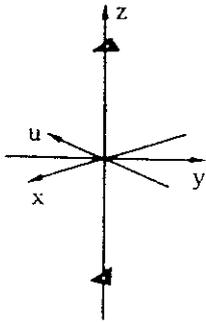
ex: zircon

Classe $4/m$



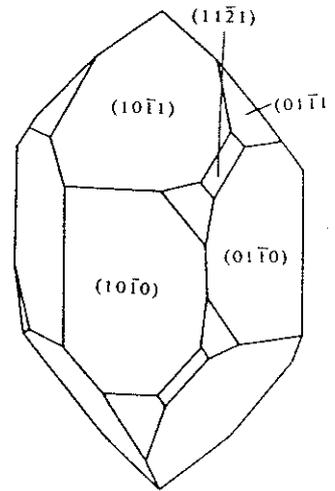
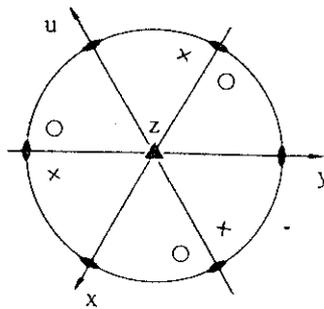
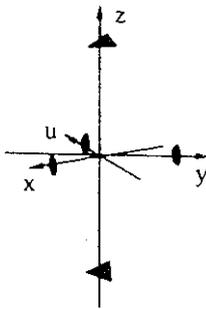
ex: scheelite

Classe $\bar{3}$



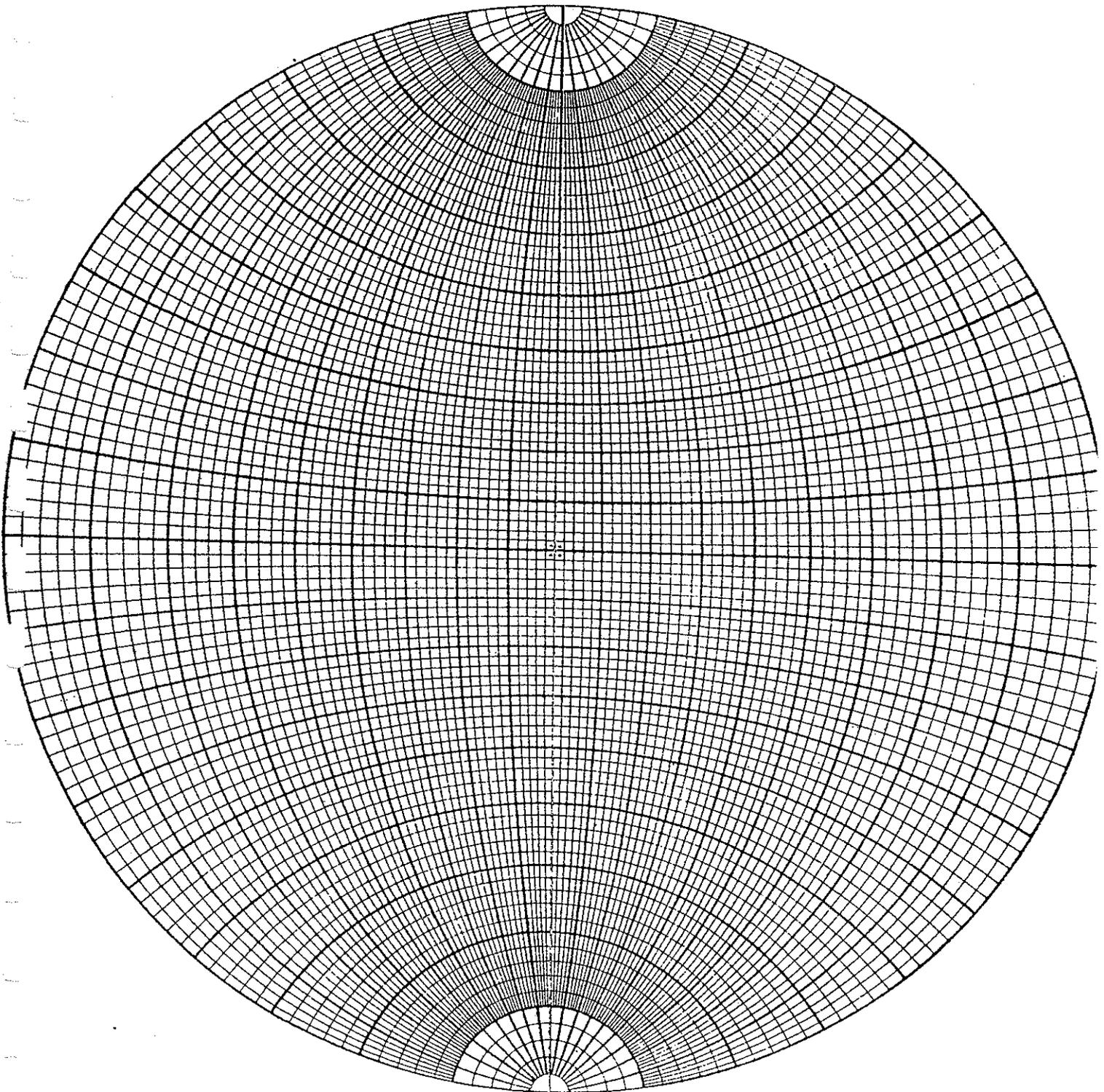
u: diopside

Classe 32



ek: quartz α (d)

FIGURE 3.31 (d'après J. Fabriès et al.)



Canevas de Wulff

L'ETAT CRISTALLIN

FIGURE 3.32 (d'après M. van Meerssche et al. - modifié.)

Correspondance entre les dénominations des 32 classes et leur symétries respectives

| | | |
|----------|---------------|--|
| C_i | $= \bar{1}$ | = triclinique holoèdre ... C ou $\bar{1}$ |
| C_1 | $= 1$ | = triclinique hémihèdre ... I |
| C_{2h} | $= 2/m$ | = monoclinique holoèdre ... $\frac{A^2}{P}, C$ |
| C_s | $= m$ | = monoclinique antihémihèdre ... P |
| C_2 | $= 2$ | = monoclinique hémihèdre holoaxe ... 2 |
| D_{2h} | $= mmm$ | = orthorhombique holoèdre ... $\frac{A^2}{P}, \frac{A^2}{P'}, \frac{A^2}{P''}, C$ |
| C_{2v} | $= 2mm$ | = orthorhombique antihémihèdre ... A^2, P', P'' |
| D_2 | $= 222$ | = orthorhombique hémihèdre holoaxe ... A^2, A'^2, A''^2, P'' |
| D_{3d} | $= \bar{3}m$ | = trigonal holoèdre ... $\bar{A}^3, \frac{3A^2}{3P}, C$ |
| D_3 | $= 32$ | = trigonal hémihèdre holoaxe ... $A^3, 3A^2$ |
| C_{3v} | $= 3m$ | = trigonal antihémihèdre ... $A^3, 3P$ |
| C_{3i} | $= \bar{3}$ | = trigonal parahémihèdre ... \bar{A}^3 |
| C_3 | $= 3$ | = trigonal tétrartoèdre ... A^3 |
| D_{4h} | $= 4/mmm$ | = quadratique holoèdre ... $\frac{A^4}{P}, \frac{2A^2}{2P'}, \frac{2A^2}{2P''}, C$ |
| D_{2d} | $= \bar{4}2m$ | = quadratique antihémihèdre sphénoédrique ... $\bar{A}^4, 2A^2, 2P''$ |
| D_4 | $= 422$ | = quadratique hémihèdre holoaxe ... $A^4, 2A^2, 2A^2$ |
| C_{4v} | $= 4mm$ | = quadratique antihémihèdre ... $A^4, 2P', 2P''$ |
| C_{4h} | $= 4/m$ | = quadratique parahémihèdre ... $\frac{A^4}{P}$ |
| S_4 | $= \bar{4}$ | = quadratique tétrartoèdre sphénoédrique ... \bar{A}^4 |
| C_4 | $= 4$ | = quadratique tétrartoèdre ... A^4 |
| D_{6h} | $= 6/mmm$ | = hexagonal holoèdre ... $\frac{A^6}{P}, \frac{3A^2}{3P'}, \frac{3A^2}{3P''}, C$ |
| D_{3h} | $= \bar{6}2m$ | = hexagonal antihémihèdre ditrigonal ... $\bar{A}^6, 3A^2, 3P''$ |
| D_6 | $= 622$ | = hexagonal hémihèdre holoaxe ... $A^6, 3A^2, 3A^2$ |
| C_{6v} | $= 6mm$ | = hexagonal antihémihèdre ... $A^6, 3P', 3P''$ |
| C_{6h} | $= 6/m$ | = hexagonal parahémihèdre ... $\frac{A^6}{P}, C$ |
| C_{3h} | $= \bar{6}$ | = hexagonal tétrartoèdre trigonal ... \bar{A}^6 |
| C_6 | $= 6$ | = hexagonal tétrartoèdre ... A^6 |
| O_h | $= m\bar{3}m$ | = cubique holoèdre ... $\frac{3A^4}{3P}, 4A^3, \frac{6A^2}{6P'}, C$ |
| T_d | $= \bar{4}3m$ | = cubique antihémihèdre ... $3\bar{A}^4, 4A^3, 6P'$ |
| O | $= 432$ | = cubique hémihèdre holoaxe ... $3A^4, 4A^3, 6A^2$ |
| T_h | $= m\bar{3}$ | = cubique parahémihèdre ... $\frac{3A^4}{3P}, 4A^3, C$ |
| T | $= 23$ | = cubique tétrartoèdre ... $3A^2, 4A^3$ |

L'ETAT CRISTALLIN

Deuxième exemple :

Nous souhaitons présenter ici une méthode simple pour calculer le nombre de faces maximum qu'une forme cristalline peut présenter. Connaissant son appartenance à l'une des 32 classes de symétrie, on déduit le nombre maximum N de faces du cristal à partir de la formule suivante :

$$N = \alpha [1 + \Sigma \lambda(n-1)]$$

où $\alpha = 2$ pour toute forme holocèdre,
 $\alpha = 1$ pour toute forme hémicèdre,
 $\alpha = \frac{1}{2}$ pour toute forme tétartoèdre,
et où $\alpha = \frac{1}{4}$ pour toute forme ogdoèdre.

$\lambda(n-1)$ représente le nombre d'axe d'ordre n donné par la formule décrivant les symétries du cristal. On rappelle que n est l'ordre de symétrie d'un axe.

Illustrons cet exemple en recherchant le nombre N maximum de faces qu'une forme cubique holocèdre peut présenter. La formule décrivant les symétries d'un tel cristal est:

$$\frac{3 A^4}{3P}, 4 A^3, \frac{6 A^2}{6P}, C \quad (\text{cf. 3.3.2.1 \& fig. 3.32})$$

$N = \alpha [1 + \Sigma \lambda(n-1)]$ se résout ainsi :

pour une forme holocèdre : $\alpha = 2$,
pour 3 A^4 : $\lambda(n-1) = 3 \times (4-1) = 9$,
pour 4 A^3 : $\lambda(n-1) = 4 \times (3-1) = 8$,
pour 6 A^2 : $\lambda(n-1) = 6 \times (2-1) = 6$,

d'où : $\Sigma \lambda(n-1) = 9+8+6 = 23$ et donc,

$$N = 2 \times (1+23) = 48$$

Un forme cubique holèdre peut donc présenter au maximum 48 faces.

3.8 BIBLIOGRAPHIE

3.8.1 Citation

H. Metzger. La genèse de la science des cristaux.
Paris : Librairie Scientifique et Technique. Albert Blanchard,
1969.

3.8.2 Lectures

P. Bariand, F. Cesbron, J. Geoffroy. Les minéraux, leurs
gisements, leurs associations vol. 1,2,3. Orléans : les édi-
tions du B.R.G.M. 1984.

C. Caspari. Minéraux. adaptation française : Prof. J. Wyart
Société Française du Livre S.A. Paris :

R. Collongues. Le solide cristallin. Paris, P.U.F : 1973.

Encyclopaedia Universalis (articles) :
Cristaux - cristallographie minérale (par J-L. Robert &
E. Makovicky), cristallographie (par H. Curien), croissance
des cristaux (par R. Kern), défauts dans les cristaux (par
A. Authier) ; Häuy (par H. Curien) ; physique des solides (par
J-P. Burger) ; minéralogie (par C. Guillemin) ; optique
cristalline (par M. Rousseau & A. Authier) ; transition ordre-
désordre (par H. Curien). Encyclopaedia Universalis, Paris E.U.
France S.A. 1985

J. Fabriès, J. Touret & A. Weisbrod. Détermination des minéraux
des roches au microscope polarisant. Editions Lamarre-Poinat,
Paris : 1982.

A. Guinier. La structure de la matière. Paris : Hachette, 1980.

C. Guyot. La minéralogie. Vendôme : P.U.F. 1979.

R. Hocart. Les cristaux. Vendôme: P.U.F. 1974.

A.I. Kitajgorodskij. L'ordre et le désordre dans le monde des
atomes. Trad. du russe par I. Sokolov. Moscou : Mir, 1980.

C. Kittel. Introduction à la physique de l'état solide. Trad. de
l'américain par A. Honnart. Paris : Dunod, 1972.

W. Kurz, J-P. Mercier, G. Zambelli. Traité des matériaux vol.1.
Presses polytechniques romandes, 1987.

A. de Lapparent. Précis de minéralogie. Paris : A. Blanchard,
1965.

A. Lacroix. Minéralogie de la France tome 1. Paris : A.
Blanchard, 1962.

B. Lasnier. Géodynamique interne. DEUG B1. Faculté des Sciences
et Techniques de Nantes, 1989.

B. Lasnier. Minéralogie. DEUG B2. Module G5. Faculté des Sciences et Techniques, Nantes.

R. Prunet, D. Crocombette, D. Prevoteau. Structure de la matière, chimie inorganique. Paris : Dunod, 1986.

M. van Meerssche, J. Feneau-Dupont. Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale. 3^{ème} édit. Louvain-la-Neuve : Peeters, 1984.

3.8.3 Sources des illustrations

Figures 3.1 & 3.21 : J-L. Robert et E. Makovicky. Cristaux, Encyclopaedia Universalis, Paris E.U. France S.A. 1985

Figures 3.2 & 3.5, : A.Guinier. la structure de la matière. Paris : Hachette, 1980.

Figures 3.3, 3.30 & 3.32 : M. van Meerssche, J. Feneau-Dupont. Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale. 3^{ème} édit. Louvain-la-Neuve : Peeters, 1984.

Figures 3.4, 3.15, 3.19 à 3.22, 3.24 & 3.25 : W. Kurz, J-P. Mercier & G. Zambelli. Traité des matériaux vol.1. Presses polytechniques romandes, 1987.

Figure 3.5₂ : B. Lasnier. Géodynamique interne. DEUG B1. Faculté des Sciences et Techniques de Nantes, 1989.

Figure 3.16 : R. Dud'a et L. Rejl. La Grande Encyclopédie des Minéraux. Paris : Gründ, 1987.

Figure 3.18 : E. Parthé. Cristalochimie des structures tétraédriques. Trad. J. Coing-Boyat. Paris : Gordon & Breach, 1972.

Figure 3.23 : C. Kittel, dans : Traité des Matériaux, vol.1, Presses polytechniques romandes, 1987.

Figure 3.25_{BIS} : E. Roedder. article paru dans Scientific American. SCIENTIFIC AMERICAN INC. 1962.

Figures 3.26 à 3.28 : d'après logiciel E.N.S.C.P. Polymac.

Figures 3.29 & 3.31 : J. Fabriès, J. Touret & A. Weisbrod. Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Paris : Lamarre-Poinat, 1982.

CHAPITRE 4
CLASSIFICATION STRUCTURALE DES
GEMMES

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

PLAN DU CHAPITRE 4

- 4.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS
- 4.2 LES SILICATES
 - 4.2.1 Les silicates à tétraèdres indépendants (néosilicates)
 - 4.2.2 Les silicates à chaînes fermées (cyclosilicates)
 - 4.2.3 Le groupe des pyroxènes (inosilicates à chaînes simples $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$)
 - 4.2.4 Le groupe des amphiboles (inosilicates à chaînes doubles de maille $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$)
 - 4.2.5 Les silicates en feuillets (phyllosilicates)
 - 4.2.6 Les silicates à charpente tridimensionnelle (tectosilicates)
 - 4.2.6.1 la silice
 - 4.2.6.2 le groupe des feldspaths
 - 4.2.6.3 les feldspathoïdes
 - 4.2.6.3 le groupe des scapolites
 - 4.2.6.5 cordiérite
 - 4.2.7 Les autres silicates
- 4.3 LES MINERAUX AUTRES QUE LES SILICATES
 - 4.3.1 Élément natif
 - 4.3.2 Carbonates
 - 4.3.3 Borates
 - 4.3.4 Oxydes et hydroxydes
 - 4.3.5 Sulfates
 - 4.3.6 Phosphates
 - 4.3.7 Sulfures
- 4.4 VERRES NATURELS
- 4.5 GEMMES ET MATERIAUX DONT L'ORIGINE EST LIEE AU REGNE ANIMAL
- 4.6 GEMMES ET MATERIAUX DONT L'ORIGINE EST LIEE AU REGNE VEGETAL
- 4.7 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION

"Calcul de la formule structurale d'un minéral à partir de sa composition chimique exprimée sous forme d'oxyde"
- DOCUMENT : inventaire des gemmes présentes sur Gemdata
- 4.8 BIBLIOGRAPHIE
 - 4.8.1 Lectures
 - 4.8.2 Sources des illustrations

4.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Présenter une classification structurale des gemmes peut paraître, aux yeux des minéralogistes, un exercice vain puisque elle repose essentiellement sur une classification préexistante : celle des minéraux.

Un tel point de vue consisterait à faire fi des spécificités de la gemmologie.

En effet, pour le gemmologue il est important d'une part de choisir parmi tous les minéraux ceux qui présentent au moins un caractère gemme et d'autre part d'introduire des matériaux non minéraux (ivoire, ambre, corail...). Les critères, qui gouvernent la classification structurale des gemmes sont donc bien différents de ceux retenus pour la classification des minéraux.

Dès lors il nous faut admettre que les deux classifications sont différentes.

La classification présentée ici regroupe dans des mêmes familles cristallographiques l'essentiel des gemmes (et leurs substituts naturels), en précisant chaque fois leurs chimismes et leurs systèmes cristallins (tirés pour l'essentiel du "Glossary of Mineral Species" de M. Fleischer, 5^{ème} éd. 1987). Toutes les familles cristallographiques ne sont pas présentes, et en augmentant le nombre de gemmes à classer (cf. document en fin de chapitre) d'autres familles seraient représentées.

On pourra faire le reproche à cette classification de ne pas classer l'ensemble des gemmes évoquées. En effet, quelques gemmes sont regroupées dans un paragraphe intitulé : "les autres silicates". Mais cette présentation a été motivée par un souci didactique car les gemmologues ne sont pas souvent rompus à la minéralogie. Il nous a en effet semblé plus clair de procéder ainsi, que de présenter toutes les familles cristallographiques de la classification structurale des minéraux dont l'ampleur s'écarte trop souvent des spécificités gemmologiques et qui, par ailleurs est largement disponible dans la littérature minéralogique.

Nous sommes convaincus que le choix de cette classification simplifiée permettra une vision claire et complète de la structure des gemmes sans pour autant constituer un obstacle à l'étude plus approfondie (et souhaitable) de la classification structurale des minéraux.

Il est maintenant important de faire une mise au point sur le vocabulaire utilisé dans un tel exposé.

Ainsi considérerons-nous qu'une gemme (par exemple : le pyrope) peut appartenir à un groupe minéralogique (le groupe des grenats). La spécificité du groupe étant de rassembler des minéraux possédant une "ossature" cristallographique commune, dont les variantes essentielles forment des séries baptisées généralement du nom de son représentant le plus courant. Les minéraux de chaque groupe présentent la même structure cristalline (excepté le groupe des pyroxènes). Il arrive très souvent que le nom d'un groupe soit celui d'un minéral (cas du groupe des spinelles par exemple).

Le gemmologue fera donc la distinction entre groupes, séries, familles (strictement gemmologiques - par exemple la famille des quartz) et les variétés (améthystes, citrines, cristal de roche etc.) dont les noms ne rendent compte que de leur couleurs spécifiques.

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

4.2 LES SILICATES

Pour donner une idée de l'importance des silicates il suffit de rappeler qu'ils représentent 90% du poids de l'écorce terrestre.

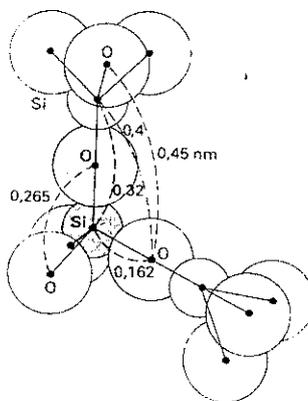
Ils sont actuellement définis par les minéralogistes comme des assemblages de tétraèdres quasi réguliers $(Si,Al)O_4$, où Si et Al ont des rayons ioniques à peu près identiques et s'inscrivent parfaitement à l'intérieur du tétraèdre formé par les quatre oxygènes.

Pour approcher les spécificités gemmologiques, sans trop nous éloigner de la classification minéralogique nous avons tout d'abord regroupé les silicates gemmes dont les tétraèdres sont SiO_4 (cf.figure 4.1) dans les familles et groupes minéralogiques suivants : néosilicates, insilicates (pyroxènes, amphiboles), cyclosilicates, phyllosilicates et tectosilicates.

Enfin, nous avons regroupé certaines gemmes silicatées dont le tétraèdre est formé par $(Al,Si)O_4$ avec "les autres silicates" (ce qui constitue un regroupement tenant compte du chimisme mais pas de la structure cristallographique).

FIGURE 4.1

STRUCTURE DE LA SILICE LAISSANT APPARAÎTRE LES TETRAEDRES SiO_4
(d'après I. Peyches)



4.2.1 Les silicates à tétraèdres indépendants (néosilicates)

Péridot, grenats, zircon, phénacite, danburite, (néosilicates vrais) ; topaze (parfois classée parmi les tectosilicates), sphène, saphirine, (néosubsilicates - présence d'ions OH^- , O^{2-} , ou F^-) et les trois polymorphes du silicate d'alumine : andalousite, sillimanite, disthène sont des minéraux à tétraèdres indépendants. Ils sont formés dans des conditions de pression et température élevées, ce qui leur confère des valeurs de dureté, densité et indice de réfraction relativement élevées.

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

Péridot : Le péridot de joaillerie est une olivine $[(Mg,Fe)_2 (SiO_4)]_2 - Mg$ prédomine (orthorhombique). Le péridot fait partie du groupe des péridots. L'olivine constituant majeur des péridotites (donc du manteau), est un terme intermédiaire entre fayalite $[(SiO_4)_2 Fe_2 - \text{minéral noir qui n'existe pas à l'état naturel et que l'on rencontre dans les hauts fourneaux sous forme de scories}]$ et forstérite $[(SiO_4)_2 Mg_2 - \text{minéral presque incolore}]$. Le péridot de joaillerie contient moins de 15% de fayalite (P. Bariand, J-P. Poirot et al.).

Le groupe des Grenats : $(SiO_4)_3 \alpha_3 \beta_3$ (cubique). α est un cation divalent, β est un cation trivalent. Le groupe des grenats est constitué d'une série alumineuse [pyrope ($\alpha=Mg, \beta=Al$), almandin ($\alpha=Fe, \beta=Al$), spessartite ($\alpha=Mn, \beta=Al$)] appelée *pyralspite* et d'une série calcique [grossulaire ($\alpha=Ca, \beta=Al$), andradite ($\alpha=Ca, \beta=Fe$), ouvarovite ($\alpha=Ca, \beta=Cr$)] appelée *ougrandite*. A l'état naturel, on trouve toujours un mélange des trois minéraux de la série et on lui donne le nom du plus représentatif. Minéralogiquement il a été recensé 27 termes extrêmes de grenats.

Zircon : $Zr (SiO_4)_2$ (quadratique).

Danburite : $Ca B_2 (SiO_4)_2$ (orthorhombique).

Phénacite : $Be_2 SiO_4$ (rhomboédrique).

Topaze : $Al_2 (SiO_4) (F,OH)_2$ (orthorhombique). Nésosubsilicate.

Sphène (titanite) : $Ca TiO SiO_4$ (monoclinique). Nésosubsilicate.

Sapphirine : $(Mg,Fe)_2 Al_4 O_6 (SiO_4)$ (monoclinique). Nésosubsilicate.

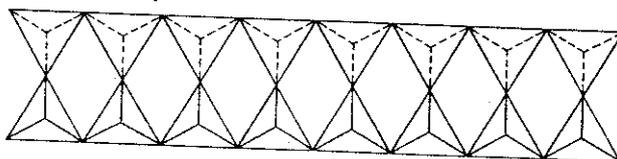
les trois polymorphes du silicate d'alumine (cf. fig.5.13). Nésosubsilicates.

Les silicates d'alumine tout comme les grenats sont très largement représentés sur Terre. Les trois polymorphes du silicate d'alumine : andalousite, sillimanite et disthène sont des témoins importants de la formation des roches métamorphiques alumineuses. En effet leur compositions chimiques sont identiques, et leur structures cristallographiques s'adaptent aux conditions de pression et température régnant au moment de la cristallisation (cf. 5.3)

Andalousite : $Al_2 SiO_5 O_3$ (orthorhombique). C'est la forme basse pression du silicate d'alumine.

Sillimanite : $Al_2 SiO_5$ (orthorhombique). Classé également dans les inosilicates. Forme de haute température et moyenne pression. Sa variété fibrolite est une forme de pression et température plus basse.

FIGURE 4.1 BIS CHAÎNE DOUBLE $(Si_2O_5)_\infty$: SILLIMANITE
(d'après J. Wyart)

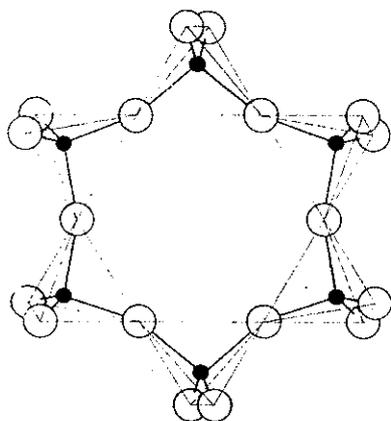


Disthène (cyanite) : $Al_2 SiO_5$ (triclinique). C'est la forme haute pression du silicate d'aluminium. Présence dans le manteau supérieur (éclogites cf. 5.4.2) et dans les roches métamorphiques (cf. 5.3.3).

4.2.2 Les silicates à chaînes fermées (cyclosilicates)

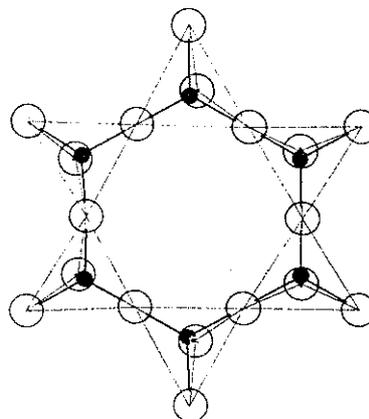
Minéralogiquement, les cyclosilicates font partie des sorosilicates (silicates constitués de groupes finis de tétraèdres), ils s'en distinguent par le fait que chaque groupe est un anneau (chaîne fermée). Parmi les cyclosilicates on peut séparer ceux mettant en commun trois tétraèdres (bénitoïte), quatre tétraèdres (axinite), et six tétraèdres (béryl, tourmaline, diopase et cordiérite - cf. également tectosilicates). Pour les raisons de simplicité évoquées plus haut les autres gemmes faisant partie des sorosilicates sont classées dans les autres silicates.

FIGURE 4.2
(d'après J. Wyart)



Anneau Si_6O_{18} du béryl

FIGURE 4.3
(d'après J. Wyart)



Anneau Si_6O_{18} des tourmalines

Bénitoïte : $Ba Ti Si_3O_9$ (hexagonal).

Le groupe des axinites : $\alpha_3 Al_2 B Si_4O_{15}(OH)$ avec $\alpha = Ca, Fe^{+2}, Mg$ ou Mn^{+2} (triclinique).

Béryl : $Be_3 Al_2 Si_6O_{18}$ (hexagonal) (cf. figure 4.2).

Le groupe des tourmalines : $\alpha\beta\gamma_6 (BO_3)_3 Si_6O_{18} (O,OH,F)_4$ (rhomboédrique). Le groupe des tourmalines est principalement constitué de la dravite ($\alpha=Na, \beta=Mg, \gamma=Al$), l'elbaïte ($\alpha=Na, \beta=(Li,Al), \gamma=Al$) et la schorlite ($\alpha=Na, \beta=Fe^{2+}, \gamma=Al$ - elle est noire n et d élevés). L'elbaïte (variétés : rubellite, indigolite, melon d'eau... est la tourmaline la plus souvent rencontrée en gemmologie. (cf. figure 4.3).

Cordiérite : $Mg_2 Al_3 (Al Si_5O_{18})$ (cf. également tectosilicates 4.2.6.5).

Diopase : $CuSiO_2(OH)_2$ (rhomboédrique).

4.2.3 Le groupe des pyroxènes (inosilicates à chaînes simples de maille $[Si_2O_6]^{4-}$)

Le groupe des pyroxènes est un ensemble de minéraux à texture fibreuse. Il ne forme pas une famille structurale minéralogique (ou cristallographique).

Par contre il est le plus représentatif de la famille des inosilicates à chaînes simples [silicates dont les tétraèdres s'associent en formant des chaînes simples - cf. FIGURE 1.8. a=chaîne simple à maillon

unique ; b=chaîne simple à maillon double (pyroxènes) ; c=chaîne simple à maillon triple ; d=chaîne simple à maillon quintuple (ex. rhodonite)].

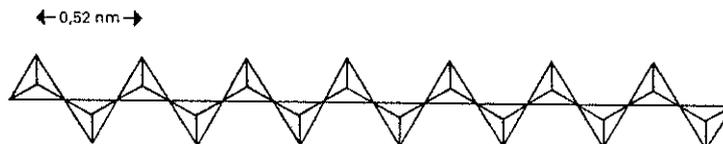
La chaîne qui définit les pyroxènes est donc constituée de maillons formés par l'association de deux tétraèdres $(Si_2O_6)^{4-}$ dont la période est de 5,2 Å.

Dans le groupe des pyroxènes nous pouvons extraire quatre minéraux fréquemment rencontrés en gemmologie : l'enstatite, le spodumène, le diopside, l'hedenbergite et la jadéite.

Il faut savoir que la rhodonite appartient également à la famille des inosilicates à chaînes simples, elle ne fait pas partie des pyroxènes car son maillon est formé par l'association de cinq tétraèdres. Nous l'avons classée en 4.2.8 ("les autres silicates") avec schéma de sa chaîne à comparer avec celle des pyroxènes.

FIGURE 4.4

CHAÎNE $(Si_2O_6)_n$ DES PYROXENES (orthopyroxènes) - (d'après J. Wyart)



Enstatite : $Mg_2 (Si_2O_6)$ (orthorhombique). Par remplacement isomorphique du magnésium par Fe^{2+} , forme une série avec l'orthoferrosilite dont l'**hypersthène** $[(Mg,Fe^{2+})_2 (Si_2O_6)]$ orthorh. est un terme intermédiaire.

Spodumène : $Li Al (Si_2O_6)$ (monoclinique).

Diopside : $Ca Mg (Si_2O_6)$ (monoclinique). Rappelons que le diopside gemmologiquement le plus apprécié est chromifère. De plus Webster indique que le fer se substitue toujours plus ou moins au magnésium, le terme extrême étant l'hedenbergite.

Hedenbergite : $Ca Fe (Si_2O_6)$ (monoclinique). Forme une série avec le diopside.

Jadéite : $Na (Al,Fe^{3+}) (Si_2O_6)$ (monoclinique). Un faible remplacement isomorphique de l'aluminium par le fer associé à une légère présence de chrome créé le jade-jadéite le plus apprécié en gemmologie (P. Bariand, J-P. Poirot et al.). La **Chloromélanite** est une jadéite où l'on signale des remplacements isomorphiques en forte proportion d'aluminium par le fer. (P. Bariand, J-P. Poirot et al.)

On peut citer pour mémoire ce que rapporte J-P Carron au sujet d'études cristallographiques effectuées sur les pyroxènes.

On doit distinguer deux sites différents pour accueillir les cations interstitiels : M_1 (limités par six atomes d'oxygène) et M_2 (limités par huit atomes d'oxygène, donc plus volumineux). Les ions de petites tailles : Mg et Fe (cf. FIGURE 1.5) occupent M_1 ou M_2 , ce qui correspond à une symétrie orthorhombique (orthopyroxènes) tandis que les ions plus volumineux : Ca et Na ne peuvent occuper que les sites M_2 , ce qui aboutit à une symétrie monoclinique (clinopyroxènes) par glissement latéral des chaînes élémentaires.

4.2.4 Le groupe des amphiboles (inosilicates à chaînes doubles de maille Si_4O_{11})

Comme le groupe des pyroxènes le groupe des amphiboles appartient à la famille des inosilicates (silicates en chaînes). Alors que les pyroxènes sont anhydres (absence d'eau) les cavités formées par les chaînes doubles des amphiboles sont remplies d'ions OH^- (cf. figure 4.5).

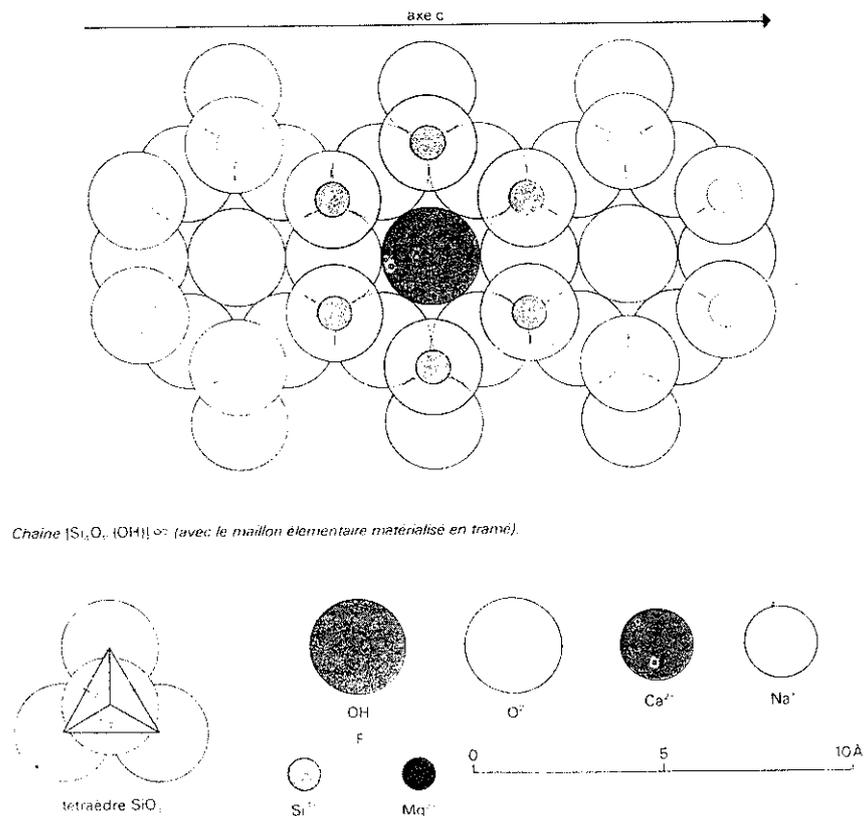
Les amphiboles constituent le groupe minéralogique le plus représentatif des inosilicates à chaînes doubles (ou ruban) [cf. fig. 1.8.a : ruban de la sillimanite (juxtaposition de deux chaînes simple à maillon simple) ; b : ruban des amphiboles (juxtaposition de deux chaînes de pyroxènes) ; c : ruban résultant de la juxtaposition de deux chaînes simples à maillons triples (pas de représentant en gemmologie)].

Le maillon caractéristique du groupe des amphiboles est : Si_4O_{11} .

Nous citerons la série actinote-trémolite, constituant essentiel du jade-néphrite et la crocidolite minéral fibreux qui, en inclusion dans les quartz, est responsable du chatoyement de l'oeil de tigre et de l'oeil de faucon.

Il faut signaler ici que la sillimanite est également un silicate à chaîne double mais ne fait pas partie des amphiboles car son maillon est Si_2O_5 . Nous avons classé cette gemme en 4.2.1 ("silicates d'aluminium") avec schéma de la chaîne double pour comparaison avec celle des amphiboles.

FIGURE 4.5 - STRUCTURE SCHEMATIQUE DES AMPHIBOLES (d'après J.-P. Carron)



Actinote : $Ca_2 (Mg, Fe^{2+})_5 (Si_6O_{22}) (OH, F)_2$ (monoclinique).

Trémolite : $Ca_2 Mg_5 (Si_6O_{22}) (OH, F)_2$ (monoclinique).

Crocidolite (Riébeckite) : $Na_2 (Fe^{2+}, Mg)_3 Fe^{3+} Si_6O_{22} (OH, F)_2$ (monoclinique).

4.2.5 Les silicates en feuillets (phyllosilicates)

Les serpentines (résultat de l'altération des olivines par hydratation) sont les représentants gemmologiques essentiels de cette famille. Ses autres membres (mica noir ou biotite, micas blanc ou muscovite, chlorite et argile) peuvent être des témoins utiles inclus dans certaines gemmes - micas dans l'aventurine par exemple.

Les phyllosilicates sont formés par une association coplanaire de plusieurs chaînes de tétraèdres. Les liaisons chimiques existantes entre chaque feuillets sont soit de nature force de Van der Waals (présence de groupements OH⁻), soit de nature électrostatiques (présence des ions Mg, Fe). Cette famille structurale est composée de trois groupes de minéraux : le groupe kaolinite-serpentine, le groupe talc-mica-montmorillonite et le groupe des chlorites.

Serpentine : $\alpha_3 \text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$ (massif).

Stéatite : variété cryptocristalline de talc (donc très tendre), considérée également comme terme intermédiaire entre la pyrophyllite (terme alumineux) et le talc (terme magnésien).

Talc : $\text{Mg}_3 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2$ (monoclinique et rhomboédrique).

Pyrophyllite : $\text{Al}_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2$ (monoclinique et rhomboédrique).

Verdite : roche ornementale essentiellement constituée de muscovite chromifère (fuchsite).

Fuchsite : variété de muscovite chromifère présente dans le quartz aventuriné vert. Constituant principal de la verdite.

Le groupe des micas : groupe minéralogique parmi lequel on peut retenir (d'un point de vue gemmologique) :

Muscovite : $\text{K Al}_2 (\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10} (\text{OH},\text{F})_2$ (monoclinique) (cf.infra).

Phlogopite : $\text{KMg}_3 \text{Si}_3\text{AlO}_{10} (\text{F},\text{OH})_2$ (monoclinique), en inclusion dans certains diamants et certains saphir de Sri-Lanka. Forme une série avec la biotite.

Biotite : $\text{K} (\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3 (\text{Al},\text{Fe}^{3+}) \text{Si}_3\text{O}_{10} (\text{OH},\text{F})_2$ (monoclinique), en inclusion dans certaines émeraudes. Forme une série avec la phlogopite.

4.2.6 Les silicates à charpente tridimensionnelle (tectosilicates)

Pour comprendre à quoi correspond une charpente tridimensionnelle il suffit d'observer la complexité du modèle de tectosilicate (cf. figure 4.6). Il est évident qu'un tel arrangement n'a rien de comparable avec les charpentes à une ou deux dimensions que nous avons étudié plus haut.

Cette famille de silicates comprend la silice (quartz et opale), le groupe des feldspaths (constitué par deux séries : orthose-albite et albite-anorthite), les feldspathoïdes (leucite, sodalite et lazurite), le groupe des scapolites (marialite et méionite), le groupe des zéolites (les rares exemplaires gemmes présentent un intérêt réservé au collectionneurs) et la cordièrite (cf. 4.2.2 et 4.7).

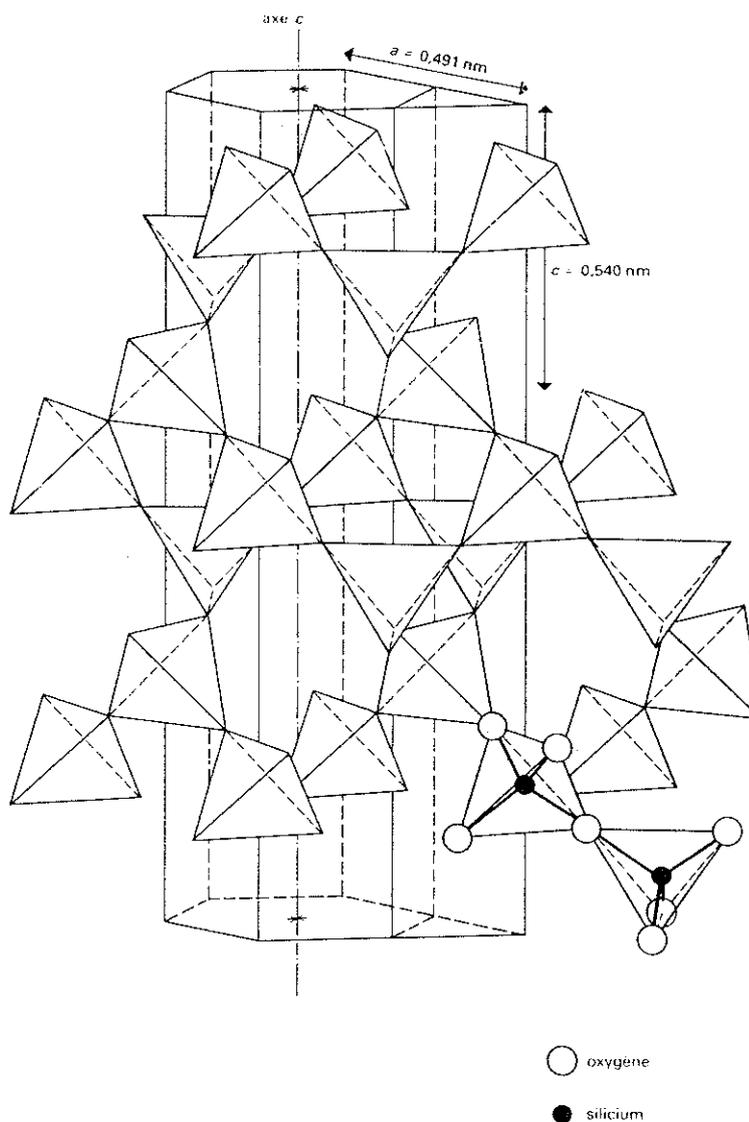
4.2.6.1 Silice

La silice SiO_2 pourrait être considérée comme un oxyde, mais par sa genèse et ses propriétés cristallographiques elle s'apparente aux tectosilicates dont elle constitue le représentant le plus simple.

Quartz : SiO_2 (rhomboédrique). La coesite est un polymorphe de haute pression du quartz. Cité en inclusion dans le diamant, dans certaines éclogites et dans certaines roches métamorphiques de hautes pressions - Meteor Crater, Arizona par exemple).

Opale : $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (amorphe). Forme hydratée et amorphe de la silice

FIGURE 4.6 - MODELE DE TECTOSILICATE (d'après Berry et Mason)



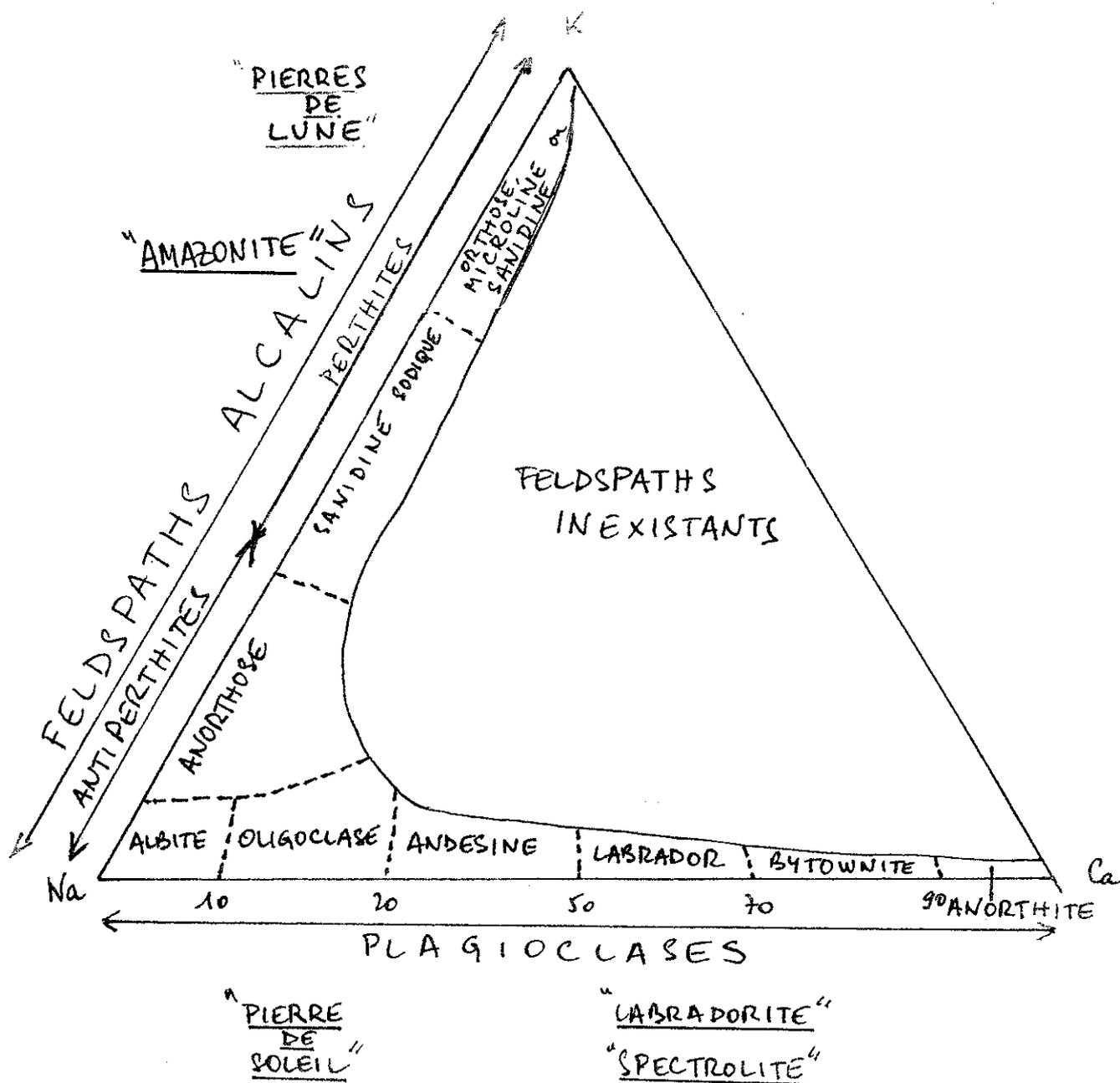
Modele de tectosilicate : le quartz à basse température. L'arrangement peu compact des atomes d'oxygène dans les tectosilicates rend compte des faibles densités et des faibles biréfringences des minéraux de ce groupe (d'après Berry et Mason)

4.2.6.2 Le groupe des feldspaths

Les feldspaths sont les minéraux les plus répandus dans les roches éruptives et métamorphiques (ils représentent à eux-seuls 60% de l'écorce terrestre). Chimiquement on peut considérer tous les feldspaths comme le mélange homogène de trois feldspaths de base : l'albite (feldspath sodique : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), l'anorthite (feldspath calcique : $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et l'orthose (feldspath potassique : KAlSi_3O_8). On reporte sur un diagramme ternaire (cf. figure 4.7) les compositions chimiques de trois cents feldspaths et l'on observe qu'ils se séparent en deux catégories : les feldspaths calcosodiques ou plagioclases (base du triangle) et les feldspaths alcalins (pauvres en calcium).

FIGURE 4.7

POSITION SCHEMATIQUE DES FELDSPATHS DANS UN DIAGRAMME TERNAIRE



CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

Orthose : $(\text{Si}_3\text{AlO}_8)_2 \text{K}$ (monoclinique).

Pierre de lune : variété d'orthose microperthitisée (composition intermédiaire entre albite et feldspath potassique).

Amazonite : variété de microcline dont l'origine de la couleur reste à définir. Son moirage est dû à la présence de plagioclases en exsolution.

Microcline : $(\text{K,Na}) \text{Si}_3\text{AlO}_8$ (triclinique).

Pierre de soleil : variété d'oligoclase à exsolutions d'hématite. L'hématite est disposée de manière épitaxiale.

Oligoclase : Plagioclase dont la composition varie entre 10% et 30 % d'anorthite.

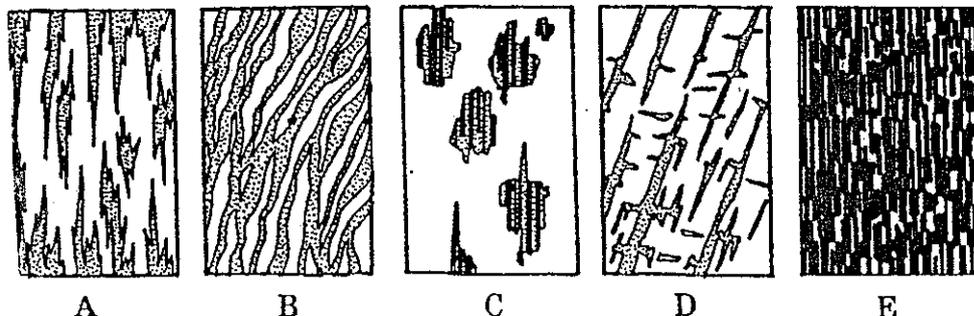
Plagioclase : Ensemble des feldspaths tricliniques formant une série continue entre albite et anorthite.

Spectrolite : variété gemmologique de labradorite iridescente à reflets métalliques sur fond noir ou gris.

Labrador / Labradorite : Ce minéral connu sous le nom de labrador par les minéralogistes français est appelé (à tort) labradorite par les gemmologues pour désigner un plagioclase dont la teneur en albite varie entre 30 et 50% et dont la teneur en anorthite varie entre 50 et 70% (d'après R. Webster). Labradorite est le nom anglo-saxon désignant ce minéral. Les géologues français utilisent *labradorite* pour désigner un type de basalte.

Les perthites (cf. fig. 4.7 & 4.7 bis) sont des exsolutions de plagioclases dans de l'orthoclase. Selon la dimension des exsolutions, on distingue les cryptoperthites, les microperthites et les macroperthites (cf. fig. 4.7 bis). Les antiperthites ont des exsolutions de feldspaths alcalins dans des plagioclases principalement sodiques.

FIGURE 4.7 BIS - HABITUS DES PRINCIPAUX TYPES DE PERTHITES
DE REMPLACEMENT (d'après J-P. Bard)



Habitus des principaux types de "perthites de remplacement" dans les feldspaths alcalins: (1): "en flammèches"; (2): "en bandelettes"; (3): "en taches"; (4): "interpénétrées"; (5): "en damier" ou "en échiquier".

4.2.6.3 Les feldspathoïdes

On peut distinguer feldspaths et feldspathoïdes par la rareté relative des derniers face aux premiers, mais surtout par le fait que les feldspathoïdes sont bien moins riches en silice que leurs équivalents feldspathiques. Les feldspathoïdes ont également des teneurs en potassium et en sodium nettement plus élevées que leurs équivalents feldspathiques.

Gemmologiquement on distingue la leucite et les feldspathoïdes complexes représentés par une série continue de minéraux à symétrie cubique : sodalite, noséane et hâüyne. On rattache à cette série la lazurite pourtant calcique.

Leucite : $K(AlSi_2O_6)$ (cubique à haute température, quadratique à basse température).

Sodalite : $Na_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$ (cubique). Le minéral "sodalite" fait partie du groupe de la sodalite formé par la sodalite, l'hâüyne, la lazurite, et la noséane.

Hâüyne : $(Na,Ca)_{4-8}Al_6Si_6(O,S)_{24}(SO_4,Cl)_{1-2}$ (cubique).

Noséane : $Na_8Al_6Si_6O_{24}(SO_4)$ (cubique).

Lazurite : $(Na,Ca)_{7-8}(Al,Si)_{12}(O,S)_{24}[(SO_4),Cl_2,(OH)_2]$ (cubique). C'est une combinaison isomorphique entre hâüyne et sodalite (d'après R. Webster). Principal constituant du lapis-lazuli. (roche constituée d'un agrégat de différents minéraux : lazurite, hâüyne, noséane. En minéraux annexes on cite : pyrite, calcite, diopside, augite, mica, et hornblende - d'après R. Webster - et scapolite - d'après P. Bariand, J-P. Poirot et al.). Rappelons qu'à la microsonde Raman C. Da Cunha n'a jamais pu mettre en évidence hâüyne et noséane.

4.2.6.4 Le groupe des scapolites

Marialite : $3NaAlSi_3O_8NaCl$ (quadratique). Terme sodique du groupe des scapolites (ou Wernérites) dont l'autre terme extrême est la méionite.

Méionite : $3CaAl_2Si_2O_8CaCO_3$ (quadratique). Terme calcique du groupe des scapolites.

4.2.6.5 Cordiérite

Cordiérite : $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (cf. également 4.2.2).

Aujourd'hui (exception faite de la quatrième édition du "Gems" de Webster qui donne pour formule : $Mg_2Al_2Si_5O_{18}$), la littérature gemmologique et une grande majorité de livres de minéralogie classent la cordiérite dans les cyclosilicates [$Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$].

Des études cristallographiques fines ont montré que tout l'aluminium est en position tétracoordonnée en substitution de la silice. C. Guillemain classe donc la cordiérite dans les tectosilicates.

En effet, la formule de la cordiérite peut alors être déclinée ainsi : $Mg_2(Al_4Si_5O_{18})$; puis $Mg_2[(Al_{4/3},Si_{5/3})O_{18}]_3$ d'où le rapprochement possible à la formule générique des tectosilicates $N \times SiO_2$ puisque tout Al est en substitution de la silice.

Cette classification est encore discutée.

4.2.7 Les autres silicates

Ce regroupement de minéraux correspond uniquement à une réalité chimique, mais ne tient pas compte des structures cristallographiques. Les lecteurs désireux de connaître les familles cristallographiques des minéraux qui suivent sont vivement encouragés à approfondir leurs connaissances dans la littérature minéralogique.

Dumortièreite : $Al_7 (BO_3) (SiO_4)_8 O_8$ (orthorhombique)

Euclase : $Be Al SiO_4(OH)$ (monoclinique).

Datolite : $Ca B SiO_4(OH)$ (monoclinique)

Pétalite : $Li Al Si_4O_{10}$ (monoclinique).

Staurotide : $Fe^{2+} Al_3O_6 (SiO_4)_4 (O,OH)_2$ (monoclinique)

Tugtupite : $Na_4AlBe Si_4O_{12} Cl$ (carré).

Kornéropine : $Mg_3Al_6 (Si,Al,B)_5O_{21} (OH)$ (monoclinique).

Vésuvianite (idocrase) : $Ca_{10} Mg_2 Al_4 (SiO_4)_5 (Si_2O_7)_2 (OH)_4$ (carré).
Fait partie du groupe des épidotes.

Epidote : $Ca_2 (Al,Fe^{3+})_2 (SiO_4)_3 (OH)$ (monoclinique). Fait partie du groupe des épidotes.

Zoïsite : $Ca_2 Al_2 (SiO_4)_3 (OH)$ (orthorhombique). La tanzanite est une variété gemme de couleur bleue à violette. Fait partie du groupe des épidotes.

Vésuvianite, épidote et zoïsite sont des sorosilicates à fonction complexe (présence simultanée des groupements (SiO_4) et (Si_2O_7)).

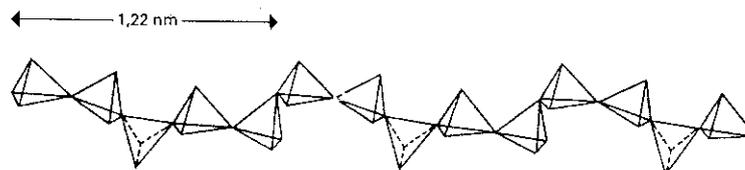
Charoïte : $(K,Na)_5 (Ca,Ba,Sr)_8 (Si_6O_{18})_2 Si_4O_{20} (OH,F) 11H_2O$ (monoclinique).

Prehnite : $Ca_2Al_2 Si_5O_{10} (OH)_2$ (orthorhombique).

Rhodonite : $(Mn^{2+},Fe^{2+},Mg,Ca) SiO_3$ (triclinique). Inosilicate dont le maillon est formé par cinq tétraèdres (cf. figure 4.9).

FIGURE 4.9

CHAÎNE $(Si_5O_{15})_n$: RHODONITE (d'après J. Wyart)



Sépiolite : $Mg_4 Si_6O_{18} (OH)_2 6H_2O$ (orthorhombique).

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

Sogdianite : $(K,Na)_2Li_2(Li,Fe^{3+},Al)_2Zr Si_{12}O_{30}$ (hexagonal). Fait partie du groupe des osumilites.

Sugilite : $(K,Na) (Na,Fe^{3+})_2 (Li_2Fe^{3+}) Si_{12}O_{30}$ (hexagonal). Fait partie du groupe des osumilites.

Chrysocolle : $(Cu,Al)_2 H_2 Si_2O_5 (OH)_4 nH_2O$ (monoclinique). On peut considérer le chrysocolle comme un gel silicaté dont la minéralisation évoque celle de l'opale.

4.3 LES MINÉRAUX AUTRES QUE LES SILICATES

4.3.1 Élément natif

Diamant : C (cubique) (cf. 1.5 & 5.4.2).

4.3.2 Carbonates

Les carbonates sont caractérisés par l'ion CO_3^{2-} dans lequel l'atome de carbone se trouve au centre d'un triangle équilatéral. Les ions CO_3^{2-} sont disposés parallèlement les uns aux autres et reliés entre-eux par divers cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ...). On divise les carbonates en deux groupes minéralogiques principaux : le groupe de la calcite (constitué de minéraux dont les cations sont d'un encombrement plus faible que le calcium - Ø atomique 1,06 Å - ce qui correspond à une symétrie rhomboédrique) et le groupe de l'aragonite (constitué de minéraux dont les cations ont des dimensions atomiques supérieures à 1,06 Å : Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} - leur symétrie est orthorhombique). A ces deux groupes on ajoute d'autres carbonates où le groupement (OH) fait son apparition, symétrie monoclinique dont les plus représentatifs (en gemmologie) sont : la malachite et l'azurite.

Calcite : Ca CO_3 (rhomboédrique). Fait partie du groupe des calcites.

Rhodochrosite : Mn CO_3 (rhomboédrique). Fait partie du groupe des calcites.

Smithsonite : Zn CO_3 (rhomboédrique). Fait partie du groupe des calcites.

Aragonite : Ca CO_3 (orthorhombique). Fait partie du groupe des aragonites.

Cérosite : PbCO_3 (orthorhombique). Fait partie du groupe des aragonites.

Malachite : $\text{Cu}_2 (\text{CO}_3) (\text{OH})_2$ (monoclinique).

Azurite : $\text{Cu}_3 (\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2$ (monoclinique).

4.3.3 Borates

L'unité structurale des borates est (BO_3) ou (BO_4) .

Jéréméjévite : $\text{Al}_6 \text{B}_5 \text{O}_{15} (\text{F}, \text{OH})_3$ (hexagonal).

Rhodizite : $(\text{Ca}, \text{K}) \text{Al}_4 \text{Be}_4 (\text{B}, \text{Be})_{12} \text{O}_{28}$ (cubique).

Sinhalite : Mg Al BO_4 (orthorhombique).

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

4.3.4 Oxydes et hydroxydes

Hématite : Fe_2O_3 (rhomboédrique). Fait partie du groupe des hématites dont la formule chimique générale est : (R_2O_3) avec $R = Al, Cr^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}$.

Corindon : Al_2O_3 (rhomboédrique). Les variétés rouges et bleus sont respectivement les rubis et les saphirs. Le nom des autres variétés est formé de "saphir" suivi de leur couleur (par ex. : saphir vert, saphir jaune...). Fait partie du groupe des hématites.
La bauxite $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (principal minerai d'aluminium est une forme hydratée de l'alumine).

Spinelle : $Mg Al_2O_4$ (cubique). Fait partie du groupe des spinelles dont la formule chimique générale est : $(R_2O_3)R'O$. **Pléonaste** et **Gahnospinelle** sont des termes intermédiaires entre Spinelle et Gahnite ($ZnAl_2O_4$).

Magnétite : Fe_3O_4 (cubique). Fait partie du groupe des spinelles.

Cuprite : Cu_2O (cubique).

Rutile : TiO_2 (quadratique). Fait partie du groupe des rutiles ($M^{4+}O_2$).

Cassitérite : SnO_2 (quadratique). Principal minerai d'étain. Fait partie du groupe des rutiles.

Ilménite : $Fe^{2+} TiO_3$ (rhomboédrique).

Zirkélite : $(Ca,Th,Ce) Zr (Ti,Nb)_2 O_7$ (cubique).

Chrysobéryl : $Be Al_2O_4$ (orthorhombique). N'est pas considéré comme un minéral faisant partie du groupe des spinelles (pourtant son chimisme est en accord avec la formule générique des spinelles) car sa structure cristallographique est totalement différente. Elle rappelle celle de la forstérite. Une étude cristallographique montre que Be est à la place de Si et que Al est à la place de Mg ou Fe.

Pour la variété Alexandrite P. Bariand et al. rapporte que Cr se substitue à Al dans la proportion de 0,4% de Cr_2O_3 .

Taafféite : $Mg_3Al_5BeO_{16}$ (hexagonal).

Diaspore : $AlO(OH)$ (orthorhombique). Par déshydratation se transforme en corindon (autour de $450^\circ C$).

Goethite : $\alpha-Fe^{3+}O(OH)$ (orthorhombique). Par déshydratation se transforme en hématite (autour de $300^\circ C$).

4.3.5 Sulfates

Albâtre : Gypse massif - $Ca SO_4 \cdot 2H_2O$ (monoclinique) -

Anhydrite : $CaSO_4$ (orthorhombique).

Alunite : $K Al_3 (SO_4)_3 (OH)_6$ (rhomboédrique).

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

4.3.6 Phosphates

L'unité structurale de ces minéraux est $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Apatite : La plupart des apatites gemmes sont des fluorapatites $-\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (hexagonal) - Appartient au groupe des apatites.

Collophane : variété massive d'apatite (dans laquelle le groupement CO_3 s'est substitué à PO_4).

Turquoise : $\text{Cu Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (rhomboédrique). Massive. Forme une série avec la chalcosidérite. Fait partie du groupe des turquoise.

Lazulite : $\text{Mg Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (monoclinique). Forme une série avec la scorzalite.

Amblygonite : $(\text{Li,Na}) \text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F,OH})$ (triclinique). Terme principalement fluoré du groupe des amblygonites dont le terme principalement hydroxylé est la montébrasite.

Béryllonite : Na Be PO_4 (monoclinique).

Variscite : $\text{Al PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (orthorhombique). Fait partie du groupe des variscites.

Brazilianite : $\text{Na Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (monoclinique).

4.3.7 Sulfures

Les sulfures cristallisent dans des conditions pauvres en oxygène (milieu basique) aussi bien dans des roches éruptives, métamorphiques que sédimentaires, ce qui explique qu'à l'air libre la plupart d'entre-eux tendent à s'oxyder.

Pyrite : FeS_2 (cubique). Abusivement utilisée en bijouterie sous le nom de *marcassite*. Fait partie du groupe des pyrites.

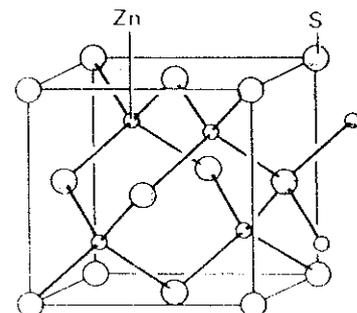
Marcassite : FeS_2 (orthorhombique). Ce minéral très rarement utilisé en bijouterie est instable. Fait partie du groupe des marcassites.

Blende (sphalérite) : ZnS (cubique). Minéral de zinc (cf. figure 4.10). Fait partie du groupe des sphalérites.

Chalcopyrite : CuFeS_2 (quadratique). Fait partie du groupe des chalcopyrite.

FIGURE 4.10
STRUCTURE CRISTALLINE DE LA BLENDE

(d'après J-L. Robert & E. Makovicky)



4.4 VERRES NATURELS

L'état vitreux est caractérisé (à l'échelle atomique) par une structure ordonnée (SiO_2) qui est désordonnée à l'échelle macroscopique et donc homogène (état amorphe).

Obsidienne : verre volcanique riche en silice. Le vulcanologue définit l'obsidienne comme une lave acide vitreuse dont la couleur noire ou vert foncé est due à la présence d'éléments ferromagnésiens contenus en faibles proportions. Après taille ou polissage elle ne se différencie pas des verres de silice.

Verre de silice : terme générique pour désigner des verres naturels d'origine diverse.

Tectite : Verre naturel formé par l'impact de bolides d'origine extra-terrestres (météorites, comètes). Variété d'impactite dont la composition chimique est homogène. On signale des inclusions de quartz, de coésite, de baddeleyite (ZrO_2), résultant de la transformation *in situ* de cristaux de zircon portés à des températures de l'ordre de 2000°C). La variété la plus célèbre est la Moldavite).

Fulgurite : Verre de silice créé par la fonte d'un sable siliceux sous l'impact de la foudre.

4.5 GEMMES ET MATERIAUX DONT L'ORIGINE EST LIEE AU REGNE ANIMAL

Bézoard : concrétion pierreuse secrétée autour du bol alimentaire de certains ruminants. L'histoire du bézoard est marquée d'une forte connotation magique.

Camée coquille : gravure en relief réalisée sur coquillage dont le recouvrement est bicolore. Spécialité napolitaine où l'ouvrage (caractérisé par sa surface bombé) est réalisé sur un coquillage brun-orangé et blanc.

Corail : Sécrétion calcaire de polypiers marins. Caractérisé à l'état brut par sa surface striée, voire aspérisée et après polissage par un aspect en flamèches parallèles parfois un peu flou.

Corne : Sécrétion dermique de quelques ruminants. Texture granuleuse brune (parfois teintée) se détache sur un fond clair grossièrement strié. Les natures des cornes de rhinocéros et des bois de cervidés sont respectivement kératineuses et osseuses.

Écaille : Sécrétion kératineuse dermique formant la carapace des tortues de mer. L'écaille ne produit pas d'électricité statique par frottement.

Os : Élément du squelette des vertébrés caractérisé par ses réseaux du système de Havers.

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

Poil d'éléphant : longueur : 35 cm environ, épaisseur : 1mm. Texture identique à celle de l'écaille, sa couleur noire est due à de nombreux disques bruns microscopiques (chromatophores).

Ivoire : Sécrétion phosphatée constituant les défenses d'éléphant. Caractérisé par ses réseaux de Retzius.

Odontolite : Ivoire de mammoth fossilisé par phosphatisation. Texture de l'ivoire, composition chimique assimilable à la collophane (apatite massive).

Nacre : Sécrétion calcaire du manteau des mollusques constituée de couches superposées de cristaux d'aragonite mêlées à la conchyoline (liant organique).

Perle : Concrétion calcaire sphérolitique sécrétée par le manteau de certains mollusques constituée de couches superposées et concentriques de cristaux d'aragonite mêlées à la conchyoline.

4.6 GEMMES ET MATERIAUX DONT L'ORIGINE EST LIEE AU REGNE VEGETAL

Ambre : Résine végétale fossile. Chaîne hydrocarbonée comportant parfois de l'acide succinique ($C_{10}H_{16}O$ est une formule approchante de l'ambre avec parfois présence d' H_2S). Caractérisé par sa faible densité (1,05-1,09).

Copal : Résine végétale non encore fossilisée. La composition chimique du copal est très proche de celle de l'ambre. Pour les différencier R.Webster propose le test de la goutte d'éther. La méthode est destructive dans la mesure où l'échantillon de copal est marqué par le test (pas de réaction sur l'ambre). Une méthode non destructive serait appréciée.

Corozo : noyau (de la grosseur d'un oeuf) du fruit d'un palmier pouvant être utilisé comme substitut de l'ivoire. La composition chimique est pratiquement celle de la cellulose pure : $C_6H_{10}O_5$.

Bois silicifié (agate xyloïde) : Bois fossilisé par la silice (calcédoine ou opale). On retrouve la texture du bois.

Végétaux opalisés : différents végétaux peuvent, selon le même principe que la silicification du bois (cf. infra) être opalisés (pommes de pins...).

Jais : Variété de lignite provenant de la carbonification de débris végétaux.

4.7 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION

"Calcul de la formule structurale d'un minéral à partir de sa composition chimique exprimée sous forme d'oxyde"

Notre propos consiste ici à montrer comment on peut retrouver la formule structurale d'un minéral à partir de sa composition chimique. Cette démarche est essentielle pour vérifier la qualité d'une analyse chimique, elle est donc une ultime étape vers l'identification finale du minéral. Cette démarche est très simple, puisqu'elle consiste en quelques calculs algébriques.

Avant de commencer les calculs, il est essentiel de savoir si l'on est en présence d'un nésosilicate ($X = 4$), d'un pyroxène ($X = 6$), d'un grenat ($X = 12$)... (cf. renvois de la colonne 5 du tableau). Ces déterminations se font soit en gemmologie de manière traditionnelle, soit en minéralogie par l'observation de lames minces.

Bien que la plupart des résultats d'analyses gemmologiques effectuées en laboratoire soient exprimés sous forme de spectres (microsonde Raman, spectrophotométrie U-V / visible / I. R. , fluorescence X ...), il arrive que l'on soit confronté à des résultats donnés en pourcentages pondéraux d'oxyde (analyse chimique). Il est traditionnel de rencontrer ce type de résultat dans la littérature pétrologique, minéralogique ou autre.

Pour mener à bien ce calcul, nous utiliserons l'exemple suivant :

soit un minéral prélevé sur la Lune par la mission Apollo 16 sur le site n°20 dans une roche nommée orthonolite.

Les pourcentages pondéraux en oxyde obtenue après analyse chimique sont les suivants :

SiO₂ : 32,7%
 Al₂O₃ : 0,06%
 TiO₂ : 0,05%
 Cr₂O₃ : 0,04%
 FeO : 52,8%
 MnO : 0,74%
 MgO : 13,7%
 CaO : 0,44%

$\Sigma = 100,53$ (le résultat de l'analyse est fiable).

Il est important de noter que les résultats exprimés pour ce minéral donnent ici le poids en pourcentage des éléments chimiques sous forme d'oxyde. Il est clair que ce minéral ne contient ni silice, ni alumine (ce qui, au demeurant, constituerait une aberration minéralogique à laquelle même les échantillons lunaires n'ont pas voulu nous confronter).

Pour retrouver la formule structurale du minéral en question on reporte sur le tableau de la figure 4.11 les résultats précédents dans la colonne 1. Les colonnes 2 et 2' sont des valeurs fixes destinées à faciliter les calculs ultérieurs.

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

FIGURE 4.11 (d'après T.P cours DUG B. Lasnier)

Réf. : Site w/o (Aprollo 16/1) | MODE DE CALCUL DE LA FORMULE STRUCTURALE D'UN MINERAL
 An. chim. n° : 405 Table 12 vol 1A | Roche : ORTHONOLITE
 "Deer-Howie-Zussmann" | Provenance : LUNE

| | 1 (%) | 2 | 2' | 3 | 4 | 5 | 6 - Formule structurale | |
|---------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|-------------------------|-----------|
| Si O2 | 32,7 | 60,02 | 166611 | 544,81 | 1089,62 | 0,9969 | Si | 0,9969 |
| Al2 O3 | 0,06 | 50,97 | 196193 | 1,17 | 1,755 | 0,00214 | Al | IV 0,0031 |
| Ti O2 | 0,05 | 79,90 | 125156 | 0,625 | 1,25 | 0,00114 | Ti | VI 0,0173 |
| Fe2 O3 | | 79,84 | 125250 | | | | Fe ^{III} | |
| Cr2 O3 | 0,04 | 76,01 | 131561 | 0,524 | 0,789 | 0,00096 | Cr | 0,00096 |
| Fe O | 52,8 | 71,84 | 139198 | 734,96 | 734,96 | 1,344 | Fe ^{II} | 1,344 |
| Mn O | 0,74 | 70,94 | 140964 | 10,43 | 10,43 | 0,0190 | Mn | 0,0190 |
| Ni O | | 74,69 | 133886 | | | | Ni | |
| Mg O | 13,7 | 40,32 | 248015 | 339,78 | 339,78 | 0,621 | Mg | 0,621 |
| Ca O | 0,44 | 56,08 | 178316 | 7,845 | 7,845 | 0,001 | Ca | 0,001 |
| Na2 O | | 30,997 | 322611 | | | | Na | |
| K2 O | | 47,096 | 212332 | | | | K | |
| P2 O5 | | 70,97 | 140900 | | | | | |
| p. feu | | | | | | | | |
| H2 O + | | 18,01 | 555247 | | | | | |
| H2 O - | | 18,01 | 555247 | | | | | |
| F | | 19,01 | 526038 | | | | | |
| CO2 | | 44,00 | 227272 | | | | | |
| Σ | 100,53 | | | Σ 2186 | | 1,989 | | |
| OLIGOELEMENTS | | | | | | | | |

z = 1
 x + y = 2,0044
 W =
 A =

* Rapport Mg / (Mg+Fe)
 $\frac{Mg \times 100}{\Sigma(Mg+Fe)} = 31,6\% (Mg)$
 ↓
FAYALITE
 $(SiO_4)(Fe, Mg)_2$

1 = % pondéraux en oxyde donnés par l'analyse
 2 = équivalents moléculaires à un seul cation
 2' = inverses de 2 x 100
 3 = nombre de cations obtenus en divisant la colonne 1 par la 2 (et x 1000)
 4 = pourcentage cationique d'une roche ou nombre d'oxygènes associés, à chacun des cations (pour Si : deux fois le nombre de cations ; pour Al : 3/2, etc...)
 5 = nombre de cations associés aux X oxygènes de la formule structurale d'un minéral : pyroxènes : X = 6 ; amphiboles : X = 23 ou 24 ; grenats : X = 12, etc... (5) = $\frac{X \times (3)}{\Sigma ox}$

Nous rappelons ici que la formule structurale d'un minéral exprime la composition de la molécule du minéral. Cette formule (par exemple : [(Si₄O₃)_α β₂] donne les rapports pondéraux des éléments respectivement les uns par rapport aux autres (dans le cas du grenat : 3 unités Si₄O₃ pour 3 α, pour 2 β - cf. 4.2.1 les valeurs que peuvent prendre α et β - et pour l'unité Si₄O₃ : 3 oxygènes pour 4 silicium)

L'échantillon lunaire a été identifié (par les moyens évoqués plus haut) comme un nésosilicate.

Fort donc, des résultats exprimés sous forme d'oxyde pour chaque élément les calculs que nous allons effectuer, vont nous permettre de retrouver les proportions respectives des éléments non plus sous forme d'oxyde mais sous forme d'éléments.

Les calculs sont simplement algébriques, et s'effectuent dans un premier temps colonne 3 puis 4, puis 5 (se reporter à la légende du tableau pour les calculs et leur signification). Les résultats obtenus pour chaque élément sont reportés sur le tableau.

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

Dans un deuxième temps, on complète la colonne 6 afin de déterminer : z , $x+y$, (éventuellement W et A). La façon de calculer z et $x+y$, est un peu plus interprétative que les calculs précédents. Pour le calcul de z : on remarque que le nombre de Si (0,9969) est très voisin de 1. On sait également que dans les silicates une partie d'Al se substitue fréquemment à Si . On note l'Al substitué à Si : IV et ; VI représente la partie d'Al ne se substituant pas à Si . On calcule IV de telle sorte que : $IV + Si = 1$ (ici : $IV = 0,0031$) et on a donc : $VI = 0,0173$. On a donc $z = 1$ et $x+y = 2,0044$ (ce qui constitue ici, une très bonne approximation de 2).

La formule structurale du nésosilicate lunaire recherchée est donc approximativement : $(Si_{0,997}, Al_{0,017})O_4 (Fe_{1,34}, Mg_{0,62})$, et cette formule est très semblable à la formule structurale théorique de la fayalite : $(SiO_4)(Fe,Mg)_2$ avec $Fe > Mg$ (cf. Péridots).

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

ANNEXE : INVENTAIRE DES GEMMES PRESENTES SUR GEMDATA

Gemdata est une banque de données informatisée distribué par P.G. Read Consultancy Services Ltd. Ce logiciel (système DOS pour la 4^{ème} version en 1992) regroupe de nombreuses informations de gemmologie traditionnelles telles que : valeurs d'indices, densités, couleurs, aides aux calculs de densités par calibrage des pierres...

| Index No. | Gem Name | Index No. | Gem Name |
|-----------|-----------------|-----------|-----------------------|
| 1 | Actinolite | 31 | Brookite |
| 2 | Alabaster | 32 | Calcite |
| 3 | Almandine | 33 | Cancrinite |
| 4 | Amber | 34 | Carborundum |
| 5 | Amblygonite | 35 | Casein |
| 6 | Analcite | 36 | Cassiterite |
| 7 | Anatase | 37 | Celestine |
| 8 | Andalusite | 38 | Celluloid |
| 9 | Andradite | 39 | Ceruleite |
| 10 | Anglesite | 40 | Cerussite |
| 11 | Anhydrite | 41 | Chalcedony |
| 12 | Apatite | 42 | Charoite |
| 13 | Apophyllite | 43 | Chlorastrolite |
| 14 | Aquamarine | 44 | Chondrodite |
| 15 | Aragonite | 45 | Chrysoberyl |
| 16 | Augelite | 46 | Chrysocolla |
| 17 | Axinite | 47 | Clinzoisite |
| 18 | Azurite | 48 | Colemanite |
| 19 | Bakelite | 49 | Cordierite |
| 20 | Barite | 50 | Corozo Nut (ivory) |
| 21 | Barium Titanate | 51 | Corundum |
| 22 | Basalt Glass | 52 | Creedite |
| 23 | Bayldonite | 53 | Crocoite |
| 24 | Benitoite | 54 | Cubic Zirconium Oxide |
| 25 | Beryl Glass | 55 | Cuprite |
| 26 | Beryllonite | 56 | Danburite |
| 27 | Bixbite | 57 | Clinohumite |
| 28 | Boracite | 58 | Datolite |
| 29 | Bowenite | 59 | Diamond |
| 30 | Brazilianite | 60 | Diaspore |

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

| Index No. | Gem Name | Index No. | Gem Name |
|-----------|------------------------|-----------|----------------------------------|
| 61 | Diopside | 98 | Jadeite |
| 62 | Diopside | 99 | Jeremejevite |
| 63 | Dolomite | 100 | Jet |
| 64 | Doom Palm Nut (ivory) | 101 | Kornerupine |
| 65 | Dumortierite | 102 | Kunzite |
| 66 | Durangite | 103 | Kyanite |
| 67 | Ekkanite | 104 | Lapis Lazuli |
| 68 | Emerald | 105 | Lawsonite |
| 69 | Enstatite | 106 | Lazulite |
| 70 | Eosphorite | 107 | Legrandite |
| 71 | Epidote | 108 | Leucite |
| 72 | Euclase | 109 | Libyan Glass |
| 73 | Fibrolite | 110 | Lithium Niobate |
| 74 | Fluorspar | 111 | Lithium Tantalate |
| 75 | Flux-melt Syn. Emerald | 112 | Magnesiocaxinite |
| 76 | Friedelite | 113 | Magnesite |
| 77 | GGG | 114 | Malachite |
| 78 | Gahnite | 115 | Manganotantalite |
| 79 | Gahnospinel | 116 | Maxixe |
| 80 | Goldstone | 117 | Meerschaum |
| 81 | Goshenite | 118 | Melinophane |
| 82 | Grandidierite | 119 | Mesolite |
| 83 | Grossular | 120 | Microcline Feldspar |
| 84 | Haematite | 121 | Microlite |
| 85 | Hambergite | 122 | Moldavite |
| 86 | Hauynite | 123 | Monazite |
| 87 | Heliodor | 124 | Morganite |
| 88 | Hemimorphite | 125 | Natrolite |
| 89 | Herderite | 126 | Nephelite |
| 90 | Hiddenite | 127 | Nephrite |
| 91 | Horn (deer) | 128 | Obsidian |
| 92 | Horn (rhino) | 129 | Odontolite |
| 93 | Hornbill ivory | 130 | Opal |
| 94 | Hypersthene | 131 | Orthoclase Feldspar (orthoclase) |
| 95 | Idocrase | 132 | Painite |
| 96 | Ivory (dentine) | 133 | Pearl |
| 97 | Jade-Albite | 134 | Pectolite |

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

| Index No. | Gem Name | Index No. | Gem Name |
|-----------|------------------------------|-----------|---------------------------|
| 135 | Periclase | 171 | Sinhalite |
| 136 | Peridot | 172 | Smaragdite |
| 137 | Petalite | 173 | Smithsonite |
| 138 | Phenakite | 174 | Sodalite |
| 139 | Phosgenite | 175 | Sogdianite |
| 140 | Phosphophyllite | 176 | Spessartite |
| 141 | Plancheite | 177 | Sphalerite |
| 142 | Pollucite | 178 | Sphene |
| 143 | Polystyrene | 179 | Sphene |
| 144 | Plagioclase Feldspar | 180 | Spinel (natural) |
| 145 | Prehnite | 181 | Spinel (synth.) |
| 146 | Prosopite | 182 | Staurolite |
| 147 | Proustite | 183 | Steatite |
| 148 | Pseudomalachite | 184 | Stibiotantalite |
| 149 | Pseudophite | 185 | Stichtite |
| 150 | Pyrope | 186 | Strontium Titanate |
| 151 | Pyrophyllite | 187 | Taaffeite |
| 152 | Pyroxmangite | 188 | Talc |
| 153 | Quartz | 189 | Tantalite |
| 154 | Quartzite | 190 | Thomsonite |
| 155 | Queenstownite (Darwin glass) | 191 | Topaz (yell, white, blue) |
| 156 | Rhodizite | 192 | Topaz (pink, brown) |
| 157 | Rhodochrosite | 193 | Tortoiseshell |
| 158 | Rhodolite Garnet | 194 | Tourmaline |
| 159 | Rhodonite | 195 | Tourmaline (pink, red) |
| 160 | Rutile | 196 | Tremolite |
| 161 | Sanidine | 197 | Tsavolite Garnet |
| 162 | Scapolite (blue, green) | 198 | Tugtupite |
| 163 | Scapolite (yellow) | 199 | Turquoise |
| 164 | Scapolite (pink, colourless) | 200 | Uvarovite Garnet |
| 165 | Scheelite | | |
| 166 | Scolecite | | |
| 167 | Scorodite | | |
| 168 | Serpentine | | |
| 169 | Siderite | | |
| 170 | Simpsonite | | |

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES GEMMES

| | |
|---------------|-----------------------|
| 201 | Variscite |
| 202 | Verdite |
| 203 | Violane |
| 204 | Vivianite |
| 205 | Wardite |
| 206 | Whewellite |
| 207 | Willemite |
| 208 | Witherite |
| 209 | Wollastonite |
| 210 | Wulfenite |
| 211 | Yttrium Aluminate |
| 212 | YAG |
| 213 | Zektzerite |
| 214 | Zincian Staurolite |
| 215 | Zincite |
| 216 | Zircon (low) |
| 217 | Zircon (high) |
| 218 | Zoisite (green) |
| 219 | Zoisite (yell., blue) |
| 220 | Zoisite (Thulite) |
| Miscellaneous | |
| 221 | Glass (man-made) |
| 222 | Sapphirine |
| 223 | Saussurite |
| 224 | Sugilite |

Toutes ces substances sont taillables. La plupart constituent des gemmes de collections.

4.8 BIBLIOGRAPHIE

4.8.1 Lectures

J-P. Bard. Microtextures des roches magmatiques et métamorphiques. Masson, 1980.

P.Bariand, F.Cesbron, J.Geffroy. Les minéraux, leurs gisements, leurs associations vol.1, 2, 3. Orléans : les éditions du B.R.G.M., 1984.

P.Bariand, J-P.Poirot et al. Larousse des pierres précieuses, fines, ornementales, organiques. Paris : Larousse, 1985.

Encyclopaedia Universalis (articles) :

Amphiboles et pyroxènes (par J-P.Carron) ; carbonates naturels (par M.Dardenne) ; cristaux (cristallochimie minérale) (par J-L.Robert & E.Makovicky) ; feldspaths (par J-P.Carron) ; feldspathoïdes (par J-P.Carron) ; oxydes et hydroxydes naturels (par J.Bolfa) ; silicates (par J.Wyart) ; silice (par M.Lelubre) ; tectites (par P. Pellas) ; verre (par A.Winter & M.Prod'homme) ; vitreux (état.) (par I.Peyches) ; volcanisme et volcanologie (par H.Tazieff & J-C.Sabroux). Paris : Encyclopaedia Universalis, 1985.

M.Fleischer. Glossary of mineral species. 5^e édition. Tucson : the Mineralogical Record Inc., 1987.

B.Lasnier. Géodynamique interne DEUG 1. Faculté des Sciences et Techniques de Nantes, 1989.

J-P.Poirot : Eléments de gemmologie. Paris : Institut National de Gemmologie.

R.Webster : Gems 4^e édition. Londres : Butterworths, 1983.

4.8.2 Sources des illustrations

Figure 4.1 : I. Peyches. vitreux (état). Encyclopaedia Universalis, Paris E.U. France S.A. 1985

Figures 4.1 bis, 4.2, 4.3, 4.4 & 4.9 : J. Wyart. Silicates. Encyclopaedia Universalis, Paris E.U. France S.A. 1985

Figure 4.5 : J-P. Carron. Amphiboles et pyroxènes. Encyclopaedia Universalis, Paris E.U. France S.A. 1985.

Figure 4.6 : Berry et Mason. Dans Silicates, J. Wyart. Encyclopaedia Universalis. Paris, E.U. France, 1985.

Figure 4.7 bis : J-P. Bard. Microtextures des roches magmatiques et métamorphiques. Masson, Paris, 1980.

Figure 4.10 : J-L. Robert & E. Makovicky. Cristaux (cristallochimie minérale). Encyclopaedia Universalis, Paris E.U. France S.A. 1985 .

CHAPITRE 5
GEMMES ET GEOLOGIE

PLAN DU CHAPITRE 5

- 5.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

 - 5.2 ELEMENTS DE GEOLOGIE
 - 5.2.1 Introduction
 - 5.2.2 Eléments de géochronologie
 - 5.2.3 Eléments de géodynamique interne
 - 5.2.4 Approche géochimique de la constitution du globe terrestre

 - 5.3 INVENTAIRE PETROLOGIQUE DES ROCHES
 - 5.3.1 Introduction et évocation des roches sédimentaires
 - 5.3.2 Les roches magmatiques
 - 5.3.2.1 introduction
 - 5.3.2.2 les roches plutoniques
 - 5.3.2.3 les roches volcaniques (ou effusives)
 - 5.3.2.4 filons et pegmatites
 - 5.3.3 Les roches métamorphiques
 - 5.3.4 Vocabulaire complémentaire

 - 5.4 GENESE DE QUELQUES GEMMES
 - 5.4.1 Introduction
 - 5.4.2 Genèse du diamant
 - 5.4.3 Genèse des corindons
 - 5.4.4 Genèse de l'émeraude
 - 5.4.5 Diverses gemmes de pegmatites
 - 5.4.6 Les conditions de formation du jade

 - 5.5 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION
 - "LES PEGMATITES DE VOLHYN - résumé des conférences de L. Touret"

 - 5.6 BIBLIOGRAPHIE
 - 5.6.1 Citation
 - 5.6.2 Lectures
 - 5.6.3 Sources des illustrations
-

"La légère écorce terrestre est continuellement soulevée, les antipodes se rapprochent du centre de la terre, et les anciens lits de la mer sont devenus des chaînes de montagnes."

Léonard de Vinci.

(Manuscrit E de l'Institut de France. Folio 4 verso.
Carnets...p.261)

5.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Ce chapitre a pour but de situer la gemmologie en tant que Science de la Terre. L'évocation de la géologie sera un support pour mieux comprendre la formation des gemmes.

La géodynamique interne (5.2.3) est l'étude des forces qui modèlent les zones profondes de notre globe terrestre. Cette discipline née au début du siècle nous intéresse au premier chef puisqu'elle décrit les principes naturels qui concourent à la formation des roches et des minéraux. La tectonique est une étude plus spécialisée puisqu'on limite son objet à l'étude des déformations subies par les roches et les formations géologiques. Ces deux disciplines s'articulent autour d'une idée qu'il faut bien retenir : la terre est animée par des forces géodynamiques qui la modifie sans cesse. La citation que nous avons choisie pour ouvrir ce chapitre illustre ceci, d'autant que Léonard de Vinci (1452-1519) est le premier à réfuter publiquement l'idée selon laquelle les fossiles découverts et décrits de longue date aux sommets de certaines montagnes n'y sont pas à la suite du Déluge, mais suite au retrait de la mer.

La géologie est une science qui englobe de nombreuses disciplines. Nous les résumerons rapidement en 5.2.1. Toutefois nous ne pourrons éviter l'évocation d'autres disciplines que l'on classe d'une manière plus générale dans les Sciences de la Terre.

La notion de Terre en constante évolution, est à considérer dans un espace-temps approprié, l'objet du paragraphe 5.2.2. (éléments de géochronologie) est de nous y sensibiliser.

La section 5.3 tente de relier cette brève présentation de la géologie à la genèse des principales gemmes (5.4). Après une approche géochimique de la constitution du globe terrestre (5.2.4), nous aborderons d'un point de vue pétrologique l'inventaire des roches essentielles à la formation des gemmes (5.3).

Pour recentrer notre propos sur la gemmologie, nous décrirons la genèse des principales gemmes en 5.4 : celle du diamant en 5.4.2, celle des corindons en 5.4.3, celle de l'émeraude en 5.4.4, celle d'autres gemmes dans diverses pegmatites en 5.4.5, et enfin en 5.4.6 nous décrirons les conditions de formation du jade.

5.2 ELEMENTS DE GEOLOGIE

5.2.1 Introduction

Si aujourd'hui on peut affirmer que la géologie est une science unifiée, tel n'était pas le cas il y a encore quelques années. En tant que Science de la Terre, on serait tenté de limiter son champ d'investigation à l'étude du globe. Mais il ne faut pas négliger les contributions d'autres disciplines telles que l'astrophysique, les mathématiques voir même plus récemment l'informatique par exemple. Aujourd'hui, pas plus que d'autres sciences la géologie ne peut vivre dans un monde cloisonné.

La géologie est donc constituée d'une multitude de disciplines : sismologie, paléomagnétisme, océanographie, sédimentologie... et il n'est pas

inutile de revenir quelques années en arrière pour comprendre pourquoi ces cloisonnements existaient.

Les chercheurs de la première moitié du vingtième siècle étaient tellement acharnés à enrichir leur propres disciplines qu'ils refusaient bien souvent de porter un regard intéressé sur d'autres études. Aujourd'hui, celles-ci apparaissent avec évidence comme complémentaires à leur disciplines, mais à l'époque elles étaient au mieux dédaignées, au pire traitées avec mépris.

A la décharge du milieu scientifique de ces années, il faut souligner que la théorie de la dérive des continents qui, dans la géologie de ce siècle créa sans doute le plus de divisions, fût l'œuvre d'un homme (Wegener) dont la "carte de visite" ne constituait pas un tremplin idéal pour faire accepter son point de vue par les géologues : il était climatologue !

Plus proche de nous en 1967, la difficulté dont le milieu scientifique a fait preuve pour attribuer la paternité du *sea floor spreading* (théorie qui pour la première fois, associe calculs mathématiques et tectonique des plaques rigides) prouve encore (s'il était besoin) combien l'unité de la géologie fût source de résistances.

Les théories non réfutées d'hier constituant les disciplines d'aujourd'hui, nous allons voir maintenant comment l'objet et l'ensemble des disciplines de la géologie moderne sont intimement liées.

Dans un premier temps il serait légitime de penser que l'objet de la géologie est de décrire les roches qui constituent l'écorce terrestre. Très vite, cette définition apparaît trop restrictive.

En effet, aujourd'hui les géologues ne décrivent pas complètement les roches sans se référer à la dynamique qui les a engendrées.

Ainsi donc, l'objet de la géologie apparaît à la fois lié à un concept spatial (description stricte d'une roche) et à un concept spatio-temporel (évolution, dynamique). Dès lors, on peut tenter de regrouper les différentes disciplines de la géologie autour de ce simple concept espace-temps.

La géologie se structure alors simplement autour de trois études dont les objets sont complémentaires.

- premièrement, la géochronologie (où le temps (t) est la variable essentielle),
- deuxièmement la géologie descriptive (où l'espace à trois dimensions (x,y,z) est principalement utilisé comme référence) et,
- troisièmement, regroupant intimement les concepts espace et temps la géodynamique dont les différentes disciplines n'ont d'autre objet que de décrire l'évolution de notre planète en mouvement à travers les différentes époques géologiques.

Avant de développer cette présentation de la géologie nous tenons à faire une mise au point sur la "géologie historique".

"Géologie historique" est un terme qui a souvent été utilisé pour désigner une géologie dont la variable essentielle est le temps. C'est un terme que nous n'emploierons pas ici, car il fait référence au postulat dit " de l'uniformitarisme " qui dans son acception épistémologique stricte est aujourd'hui controversé.

L'uniformitarisme est parfaitement résumée dans le titre complet de l'ouvrage de Lyell (1797-1875) : *Principes de géologie. Tentatives d'explication des modifications de la surface de la Terre par références aux causes agissant actuellement.*

Bien qu'historiquement ce principe soit à l'origine de la géologie rationnelle, la simple réalité des inversions de champs magnétiques constitue aujourd'hui (par son caractère discontinu) un argument qui alimente aisément la polémique.

La géochronologie a pour objet de dater les diverses formations de la croûte terrestre. Cette branche se divise en trois disciplines principales : la radiochronologie dont les datations sont quantitatives (datations chiffrées en valeurs absolues), la stratigraphie et le paléomagnétisme dont les datations sont qualitatives (classées dans un ordre chronologique les unes par rapport aux autres). La paléontologie (lien direct avec la biologie), et la paléoclimatologie sont des sciences annexes de la géologie dont les contributions en matière de datation sont loin d'être négligeables.

La géologie descriptive est constituée de disciplines aussi importantes que la minéralogie (d'un point de vue plus général la minéralogie peut être considérée comme une discipline de la chimie), la pétrographie, la pétrologie, la géodésie, et la géomorphologie.

La géodynamique est communément divisée en géodynamique interne et géodynamique externe. Cette dernière a pour objet l'étude d'une couche très superficielle du globe. On peut citer quelques sous-disciplines : sédimentologie, biostratigraphie, pédologie, hydrogéologie, paléogéographie. L'objet de la géodynamique interne est l'étude des couches non superficielles du globe (jusqu'au noyau). Les différentes disciplines constituant la géodynamique interne sont : la tectonique, la tectonophysique, la volcanologie et la sismologie, la pétrologie, la minéralogie des matériaux géologiques de hautes températures et hautes pressions.

Deux sciences hybrides gravitent autour de la géologie : la géochimie et la géophysique. Les disciplines qui les caractérisent semblent parfois éloignées de la géologie, citons pourtant, pour la géochimie : la géologie, la minéralogie, la volcanologie, la géophysique, mais aussi l'hydrologie, la météorologie, l'astrophysique... et pour la géophysique : la géodésie, la gravimétrie, la sismologie, le géomagnétisme, la tectonique, la volcanologie, la météorologie, l'océanographie, la tectonophysique...

L'échelle des temps géologiques fait souvent référence à des durées qui sont peu habituelles (la dizaine ou la centaine de millions d'années par exemple), c'est pourquoi il est important d'associer certaines périodes géologiques aux événements qui les caractérisent.

5.2.2 Eléments de géochronologie

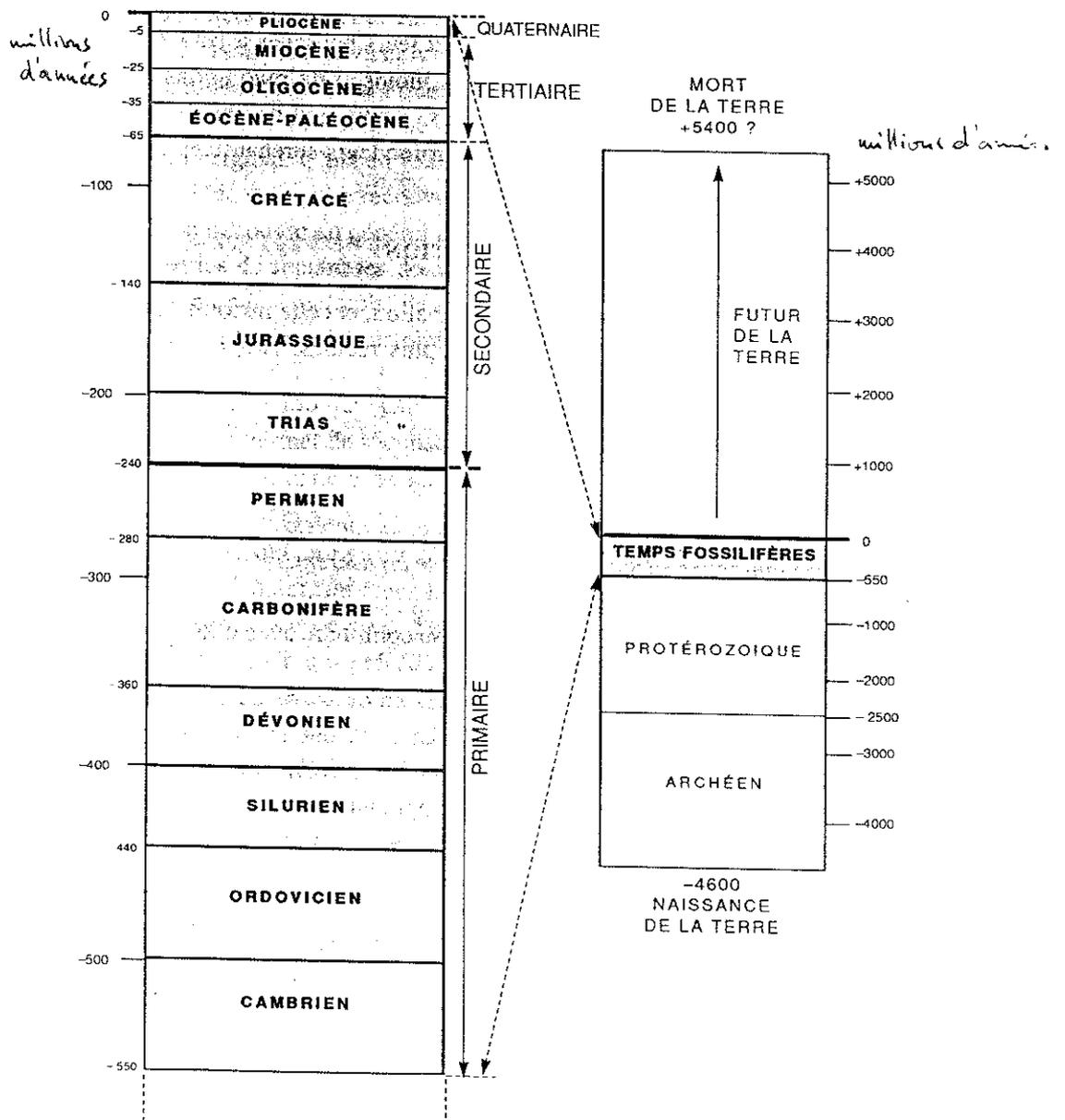
Puisque, en l'état actuel de nos connaissances, la théorie du Big-Bang situe la constitution de l'Univers à environ 15 milliards d'années, nous considérerons cette donnée comme un point de repère pour apprécier l'âge de la terre : 4,6 milliards d'années (erreur maximum : 100 millions d'années).

L'échelle des temps géologiques est divisée en cinq ères (Précambrien, Primaire, Secondaire, Tertiaire et Quaternaire). Chaque ère est divisée en périodes, qui elles-mêmes sont divisées en étages.

L'ère la plus ancienne est le Précambrien ou Antécambrien (le Cambrien -entre - 600 et - 500 millions d'années- est la période la plus ancienne de l'ère suivante). Le Précambrien est de loin la période la plus longue de l'histoire de la planète (de sa formation - 4,6 milliards d'années à - 600, - 500 millions d'années ; soit à peu près quatre milliards d'années). Au Précambrien on distingue une période dite " Protérozoïque " dont

on fixe le début autour de - 2,5 milliards d'années (apparition de la vie : bactéries, algues bleues...), mais les traces que la vie a laissées à cette époque sont très discrètes. Une période plus ancienne est l'Archéen, de laquelle on retiendra surtout la formation des cratons (supports des continents actuels). Paradoxalement, les roches radiodatées les plus anciennes sur Terre ne sont estimées qu'à -3,8 milliards d'années ; mais ce fait, plutôt que de remettre en question l'âge de la Terre, confirme la théorie du Sea Floor Spreading (cf. éléments de géodynamique interne).

FIGURE 5.1 - Tableau des ères géologiques en millions d'années (d'après Mattauer).



L'ère suivante est l'ère Primaire (ou encore Paléozoïque). La limite Précambrien et Primaire est en partie définie par l'apparition de fossiles à squelette (Vertébrés). On évoque dès lors les ères à fossiles ou temps Phanérozoïques : Primaire, Secondaire, Tertiaire et Quaternaire.

La période la plus ancienne de l'ère Primaire est donc le Cambrien.

Grâce aux chiffres, nous évoquons très facilement ces temps reculés sans toujours apprécier l'éloignement considérable qu'ils représentent. Pour bien situer le Cambrien retenons que, du fait du ralentissement de la rotation du globe terrestre sur lui-même (imperceptible pendant la courte durée d'une vie humaine, mais toutefois bien réelle) les journées ne dureraient au début de cette période (-500 millions d'années) que 21 heures.

La période la plus récente de l'ère Primaire est le Permien - entre - 290 et - 230 millions d'années. Sa période la plus marquante est certainement le Carbonifère (entre - 360 et - 280 millions d'années) où la vie végétale fait son apparition sur terre donnant par là-même, naissance aux bassins houillers (européens ou autres...). Cette période est également caractérisée par une vaste glaciation qui affecta les deux continents gondwaniens (cf. dérive des continents). Les vertébrés caractéristiques de cette période ne sont pas encore homéothermes.

Deux mouvements orogéniques caractérisent cette ère : l'aire calédonienne et l'aire varisque (parfois nommée hercynienne). La première couvre une surface limitée à l'ouest, par les Appalaches, l'est du Groenland et l'extrême nord de l'Ecosse, à l'est par la chaîne calédonienne. L'aire varisque est limitée au nord par une ligne joignant le sud de l'Irlande à l'Europe centrale et au sud par l'orogénèse hespérique (Espagne) et moghrabin (Afrique du nord). Elle est essentiellement granitique et contrairement à l'aire calédonienne fortement minéralisée (gîtes métallifères riches et abondants).

Pour situer ces différentes chaînes il convient de se reporter aux cartes tenant compte de la dérive des continents (océan Proto-atlantique, confrontation des blocs nord-américain et européen).

L'ère Secondaire (ou Mésozoïque ou encore "ère des reptiles") est divisée en trois périodes : Trias (- 225 millions d'années à - 180 millions d'années), Jurassique (- 180 millions d'années à - 135 millions d'années), et Crétacé (- 135 millions d'années à - 65 millions d'années). C'est aussi l'ère de la dérive des continents (séparation de la Pangée en continent Gondwanien et Laurasien).

Le climat chaud et stable des temps mésozoïques favorise le développement des grands reptiles, l'apparition des premiers mammifères et des oiseaux. L'Atlantique s'ouvre pendant cette ère.

La limite inférieure de cet ère n'est pas précisément définie car elle est liée au faciès continental, lui même tributaire des multiples transgressions et régressions marines (fonte des calottes glaciaires depuis le Permien). Sa limite supérieure par contre est fixée par la paléontologie comme coïncidant avec la disparition des formes variées tant continentales (grands reptiles) que marines (Trilobites).

En Amérique du nord, la formation des grandes forêts de conifères pétrifiés date de cette époque.

L'évocation de l'ère Tertiaire entraîne celle du Quaternaire car celui-ci est d'une durée très courte par rapport à l'échelle géochronologique. En effet, le quaternaire (ère actuelle) ne dure que deux à trois millions

d'années (limite inférieure très floue) alors que le Tertiaire débute dès la fin du Crétacé (- 65 millions d'années).

On nomme l'ensemble Tertiaire plus Quaternaire : "Cénozoïque" (de *kainos* : récent).

Le Tertiaire est divisé en deux périodes : Paléogène (- 65 millions d'années à, à peu près - 25 millions d'années) et Néogène (à peu près - 25 millions d'années à - 3 ou - 2 millions d'années). Nous pouvons évoquer ici les cinq célèbres étages ou âges du Tertiaire (dans l'ordre chronologique) : Paléocène, Eocène, Oligocène, Miocène et Pliocène.

Le développement des mammifères est, au Tertiaire, aussi caractéristique que l'est celui des reptiles au Secondaire. D'un point de vue paléogéographique le caractère essentiel du Tertiaire est l'orogénèse alpine. A partir du Néogène le continent eurasiatique acquiert un aspect proche de l'actuel.

Le Quaternaire est certainement l'ère la mieux connue puisque la plus récente. Nous retiendrons que c'est celle qui caractérise l'évolution de l'homme en fonction d'un environnement soumis à des variations climatiques très amples (premiers Hominiens : - 4 millions d'années. Homo sapiens : - 65 000 ans).

La radiochronologie permet (depuis 1945) des datations quantitatives dont le principe repose sur la radioactivité naturelle d'une dizaine d'éléments chimiques présents dans certains minéraux (cf. chapitre 1). Les dosages permettant d'aboutir à de telles données sont effectués par spectrométrie de masse.

Les données quantitatives de la radiochronologie complètent parfaitement l'échelle des temps géologiques initialement mise en place par les apports qualitatifs de la stratigraphie.

On considère qu'une couche stratigraphique, caractérisée (par exemple par tel type de fossile) est plus ancienne qu'une autre lorsqu'elle est plus profonde (sauf cas de modifications stratigraphiques exceptionnels : charriage, plis couchés...). C'est le principe de superposition.

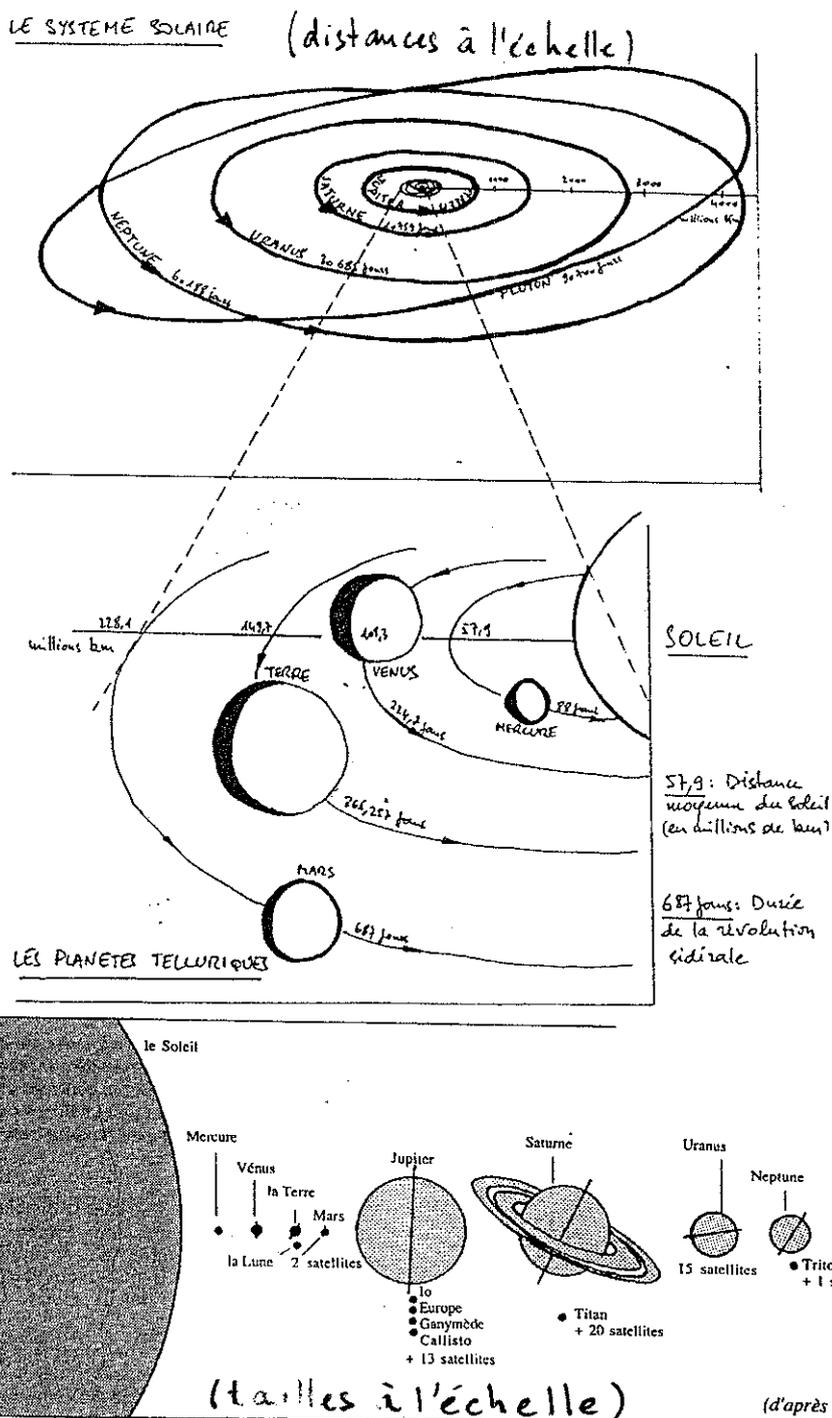
Les apports du paléomagnétisme en géochronologie sont loin d'être négligeables, mais ils vont surtout annoncer la réhabilitation d'une ancienne théorie : celle de la dérive des continents de Wegener (1905).

La mesure du magnétisme terrestre fut possible dans un premier temps grâce à la présence de magnétite dans des laves basaltiques. La mise en évidence d'inversions magnétiques (le dipôle magnétique Nord-Sud actuel, était Sud-Nord à certaines époques géologiques) date de 1906 (Bruhnes, dans la chaîne des Puys), mais c'est seulement dans les années 1960 que la démonstration de ces inversions sera établie grâce à l'extension des mesures aux basaltes des fonds océaniques (cf. fig. 5.9).

5.2.3 Eléments de géodynamique interne

Les connaissances actuelles en Astrophysique laissent à penser que la contraction d'une masse gazeuse en rotation sur elle-même a donné naissance au soleil et à une nébuleuse primitive qui l'entoure, et est de même constitution chimique : 70% d'hydrogène, 29% d'hélium et 1% pour les autres éléments. Après refroidissement, condensation et accrétiens de cette nébuleuse, apparaissent les planètes telluriques : Mars, Terre, Vénus, et Mercure (cf. fig.5.2).

FIGURE 5.2 - Place de la Terre dans le système solaire (d'après Reader's Digest 8^{ème} édition - modifié - et d'après Brown)

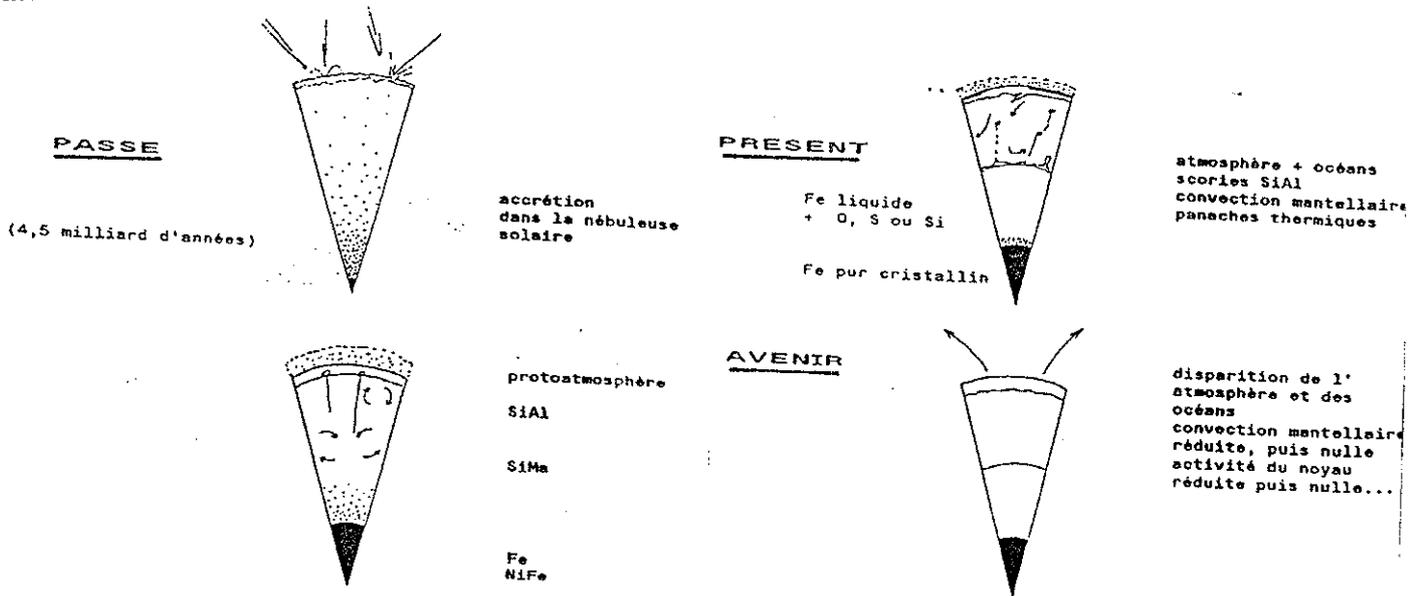


Les noyaux des planètes telluriques sont vraisemblablement de nature chimique très voisine.

Une activité géologique caractérise Mars, Terre et Vénus. Cette activité est directement liée à une radioactivité naturelle qui s'exprime encore aujourd'hui du fait de leur masse initiale importante.

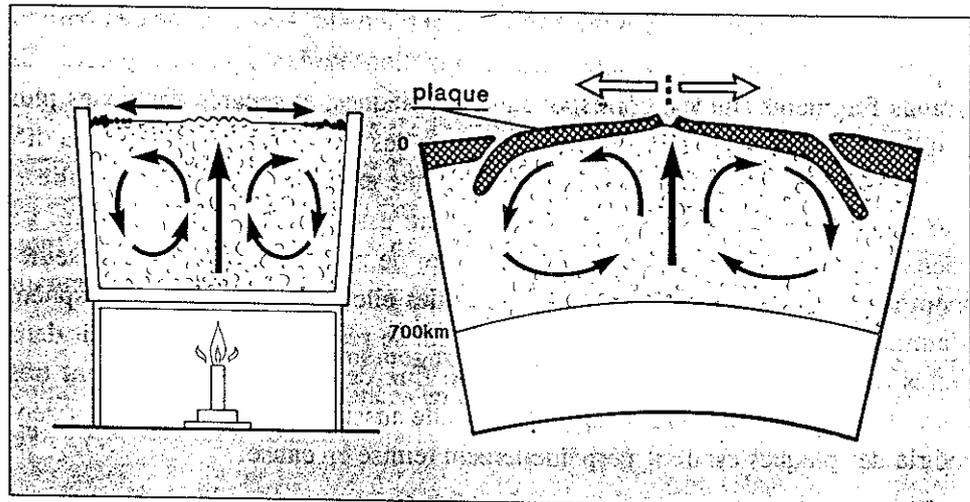
Sur Terre les silicates de l'époque étaient vraisemblablement fondus, et se seraient solidifiés grâce au refroidissement lié à la diminution de la radioactivité (cf. fig. 5.2 bis). En tout état de cause, ils restent en surface puisqu'ils sont moins denses que le noyau.

FIGURE 5.2 BIS : HISTORIQUE DE LA GEODYNAMIQUE TERRESTRE (d'après B. Lasnier)



Depuis la formation de la Terre, ce refroidissement continue et la croûte terrestre (tant continentale qu'océanique) s'organise en fonction des mouvements de convection de l'asthénosphère eux-même activés par la chaleur du noyau (cf. Fig.5.3).

FIGURE 5.3 : COURANTS DE CONVECTION DANS L'EAU D'UNE CASSEROLE ET DANS L'ASTHENOSPHERE (d'après Mattauer)



Voyons maintenant d'un point de vue dynamique, la constitution actuelle du globe terrestre.

Avant tout, il nous faut accepter l'idée que l'immensité de l'échelle des temps géologiques confère au globe terrestre (à la croûte terrestre en particulier) une propriété plastique. Cette idée, un peu surprenante à notre échelle, est illustrée par l'expérience de la plaque rigide de paraffine placée, en partie sur le bord d'une table et en partie dans le vide. Dans un délai relativement bref, la plaque de paraffine reste

rigide, mais après quelques heures, la partie de la plaque, non supportée par la table, subie une déformation plastique.

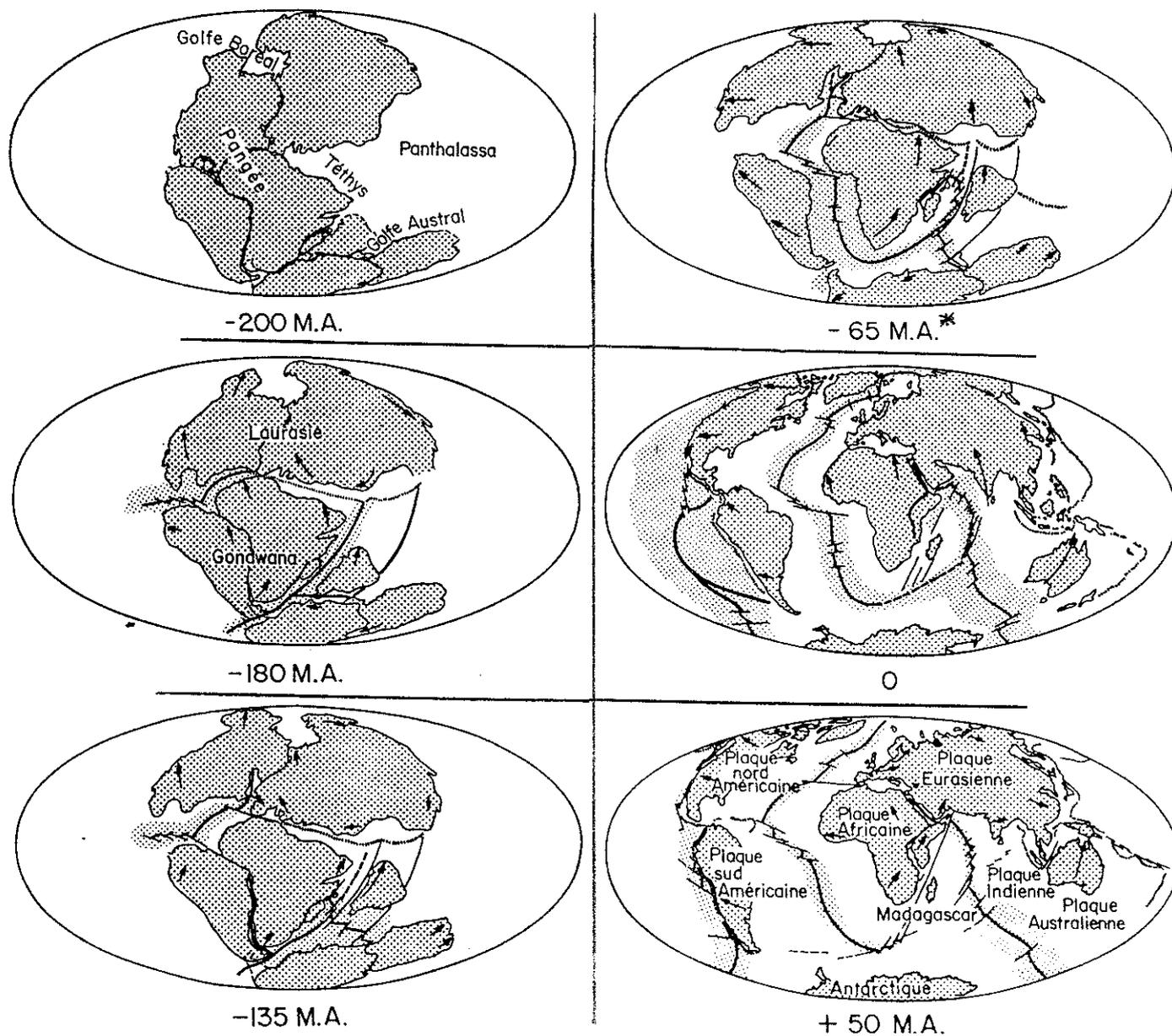
Dans l'interprétation des faits observés le temps consacré à l'observation est donc bien capital : la plaque est rigide / n'est pas rigide.

Lorsque nous interprétons depuis sa formation certaines déformations subies par le globe terrestre, il en va de même.

Les études les plus récentes portant sur la constitution du globe au Précambrien, laissent à penser que globalement, si l'on excepte sa partie la plus superficielle, la Terre n'était guère différente d'aujourd'hui : noyau, manteau, écorce.

L'écorce (ou croûte) terrestre semble à cette époque n'être constituée que d'un unique continent appelé Pangée, et sa physionomie n'aurait pas changée jusqu'à - 270 millions d'années (cf. figure 5.4).

FIG 5.4 RECONSTITUTION DE LA DERIVE DES CONTINENTS (d'après Dietz & Holden)



(*) : De récentes études de paléontologie ont permis d'établir qu'a

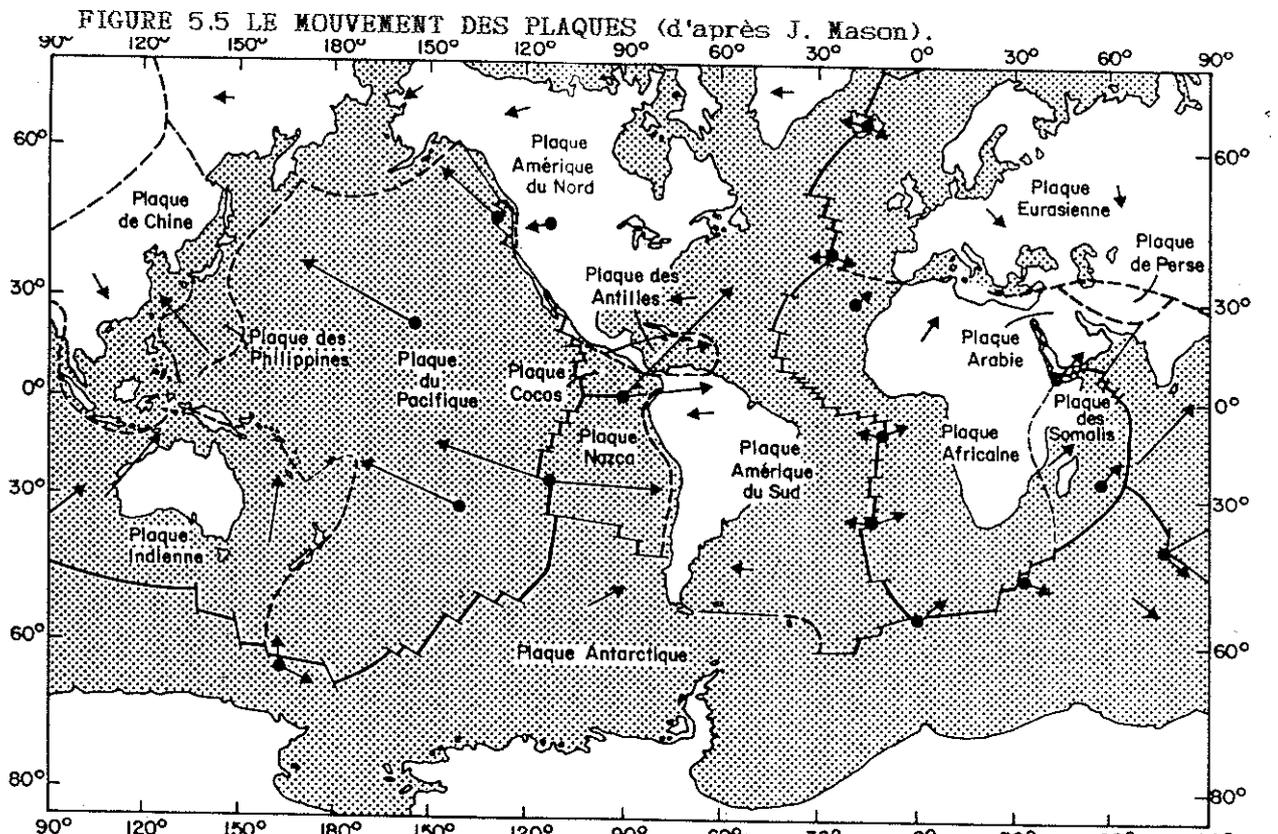
- 65 M.A. (plus ou moins 5 M.A.) - limite crétacé tertiaire - la jonction Inde Asie était faite (d'après E. Buffetaut et J.C. Rage).

C'est à cette époque (-270 M.A.), que l'on situe le début de la dérive des continents. Nous avons vu comment cette théorie, développée dès le début du siècle par Wegener, fût rejetée pour être enfin acceptée dans les années 60. Ce que nous connaissons actuellement de la dérive des continents, s'appuie donc sur des informations solides assez récentes et, par conséquent, il serait dès aujourd'hui hasardeux d'expliquer pour quelles raisons la Pangée s'est disloquée, pour former les six continents actuels (cf. fig. 5.4).

Si l'on n'explique pas encore comment la dérive des continents s'est déclenchée ; on peut par contre, fort des mesures effectuées très récemment, tenter de la décrire dans sa phase actuelle et comprendre comment ces mouvements s'entretiennent.

Les continents sont essentiellement constitués de granite (roche claire et riche en silice ; densité à peu près égale à 2,7), alors que les fonds océaniques sont constitués de basaltes (roche volcanique sombre ; densité à peu près égale à 3). Le simple écart de densité explique déjà pourquoi les premiers "flottent" sur les seconds.

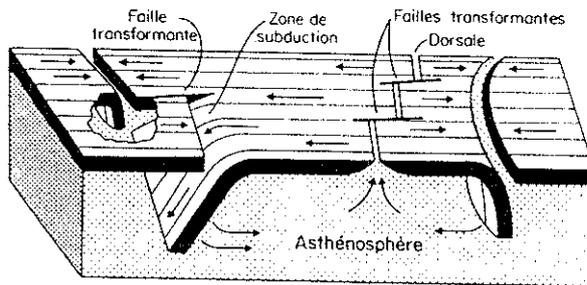
Des mesures directes récentes (effectuées notamment par satellites), les études conjointes des cartes topographiques des inversions du champ magnétique terrestre et de leur datations, mais aussi des datations des fonds océaniques effectués par carottage ont permis de mettre en évidence que la croûte terrestre est constituée de plusieurs plaques rigides qui se déplacent les unes par rapport aux autres à des vitesses comprises entre 2cm par an (autour de la dorsale atlantique) et 10 et 15 cm par an (autour de la dorsale pacifique) - Tectonique des plaques rigides - (cf. fig. 5.5).



L'étude portant sur les magnétismes terrestres anciens (paléomagnétisme) a contribué à reconstituer l'évolution de la physionomie du globe terrestre jusqu'à -200 millions d'années (cf. figures 5.4 & 5.9)

Les frontières qui séparent les plaques entre elles sont des dorsales (principalement océaniques - on en connaît deux continentales qui émergent : une en Islande, l'autre dans la république de Djibouti). Les dorsales sont des zones dites d'accrétion (c'est à dire de constitution de croûte terrestre), elles ne sont pas parfaitement rectilignes (cf. par exemple entre plaque Nazca et plaque Cocos - fig. 5.5), elles sont coupées par des zones où les plaques glissent les unes contre les autres constituant par là même des failles dites "transformantes" (cf. fig. 5.6).

FIGURE 5.6 ZONE DE SUBDUCTION ET FAILLES TRANSFORMANTES (d'après Isaacks et al.)

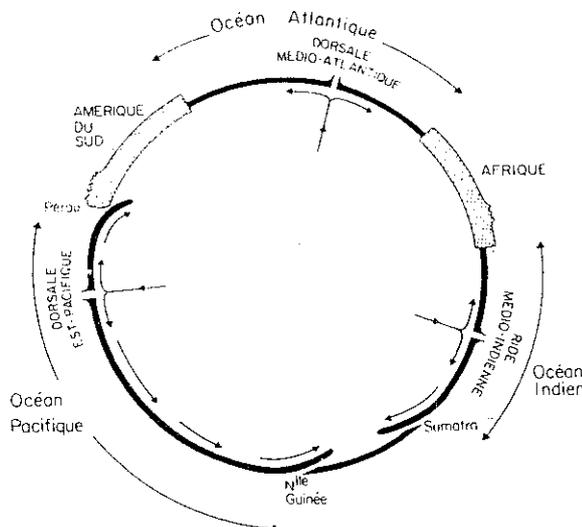


— Le bloc diagramme ci-dessus est extrait de l'article original Isaacks-Oliver-Sykes et représente en relief une série de situations types de la mécanique plaquiste. Les plaques lithosphériques de 70 km d'épaisseur sont créées au niveau des dorsales, glissent sur l'asthénosphère et s'enfoncent dans l'asthénosphère au niveau des zones de subduction.

Chaque plaque étant rigide et le diamètre de la Terre étant constant, la quantité de croûte terrestre constituée au niveau des dorsales disparaît dans des zones dites "de subduction" (la lithosphère se glisse dans l'asthénosphère - cf. fig. 5.6 & 5.7).

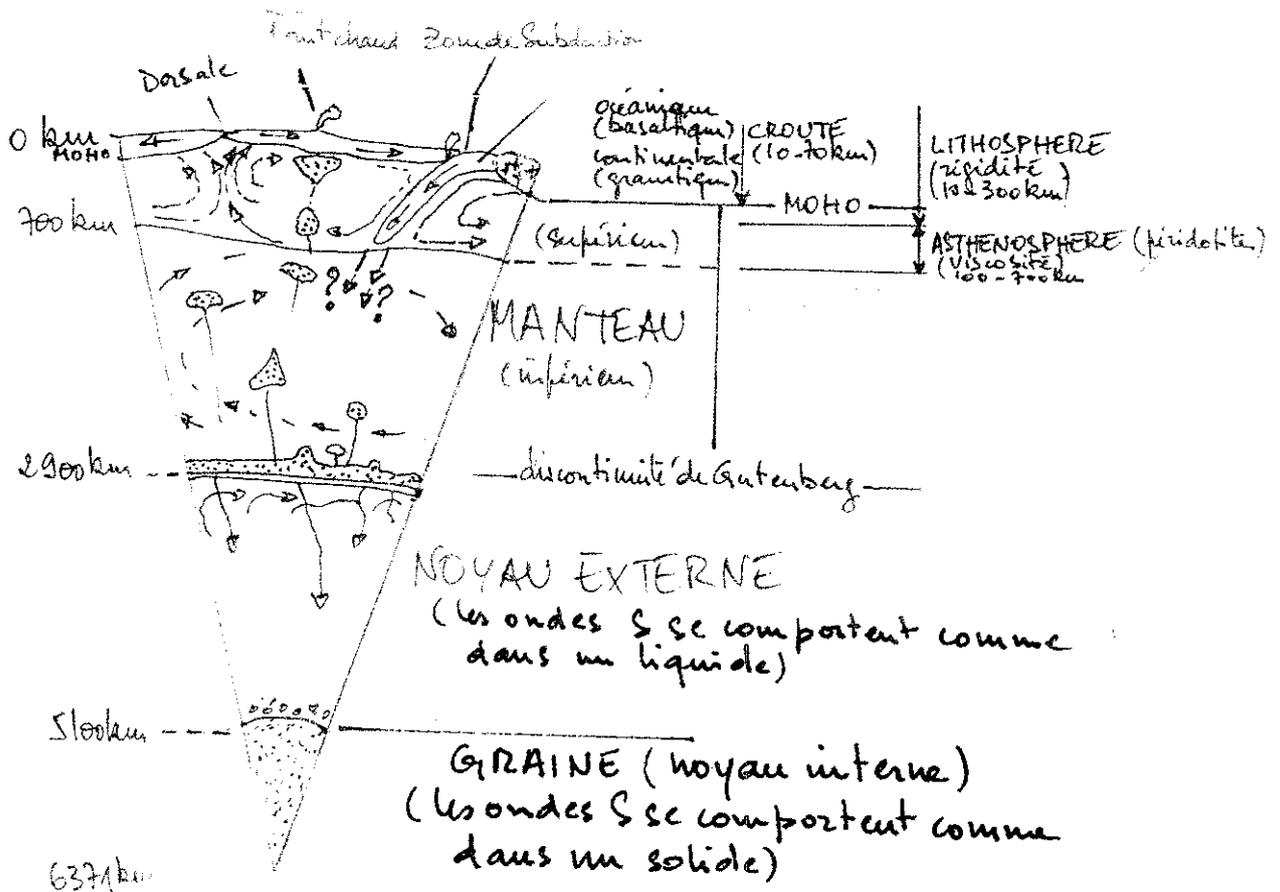
La plus célèbre zone de subduction est certainement celle qui constitue la fosse du Mexique (au large du Mexique et du sud de la Californie) où la plaque océanique passe sous le continent Américain sans l'entraîner dans sa chute (il est plus léger), mais en créant malgré tout une zone de grande activité sismique et volcanique (Andes).

FIGURE 5.7 DISPOSITION GENERALE DES ZONES D'EXPANSION ET DE SUBDUCTION coupe équatoriale du globe. (d'après C. Allègre)



L'incessante constitution de plancher océanique (au niveau des dorsales) et sa destruction systématique dans les zones de subduction donnent des plaques rigides, l'image d'un tapis roulant appelé par les anglo-saxons "sea floor spreading". Les modèles géologiques les plus récents laissent à penser qu'au niveau des dorsales la constitution de la croûte terrestre naît de la remontée et du refroidissement de l'asthénosphère entainée par le mouvement des cellules de convection mantelliques (cf. fig. 5.8).

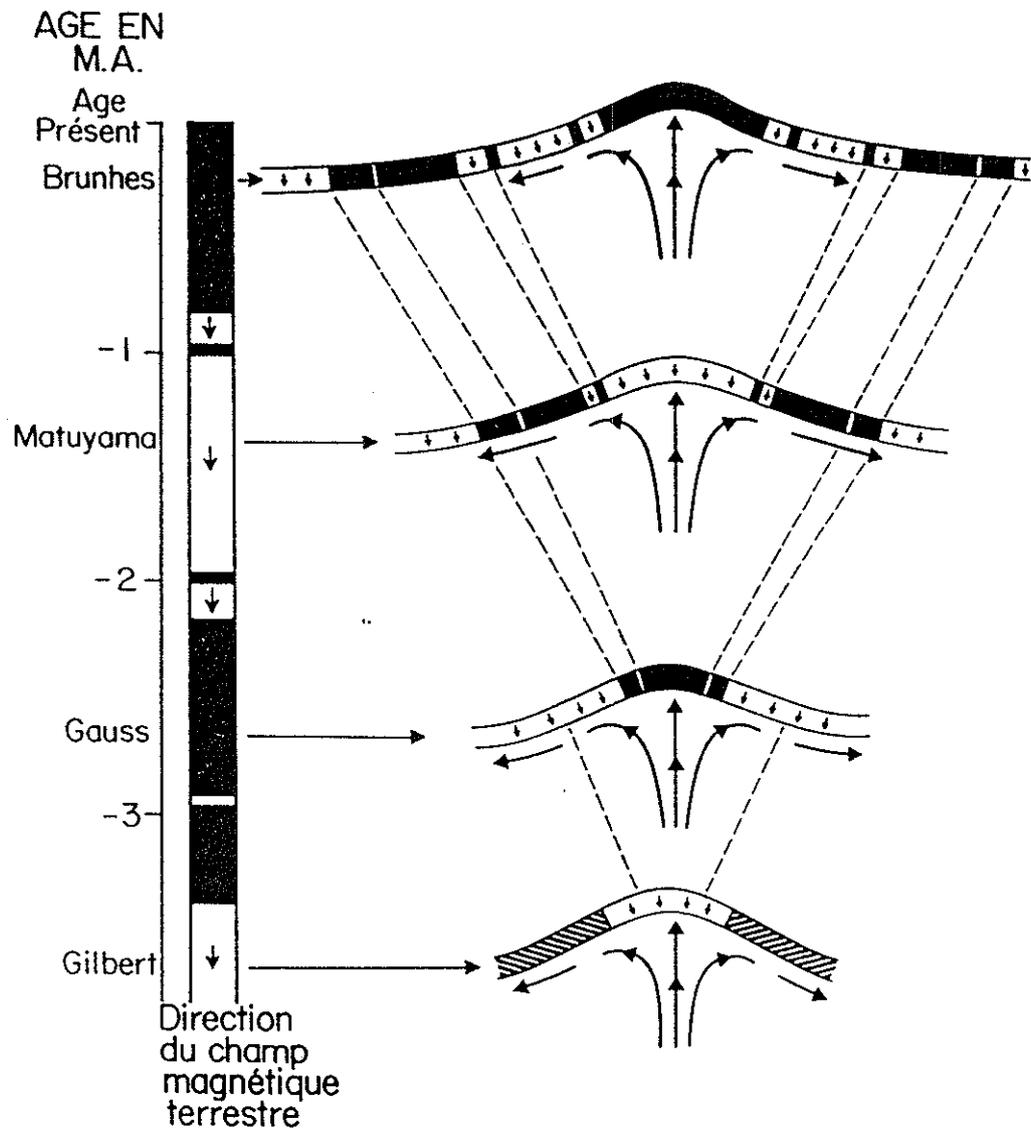
FIGURE 5.8 MODELE D'ORGANISATION DYNAMIQUE DU GLOBE
(d'après V. Courtillot - modifié)



Les panaches représentés sur le schéma de la figure 5.8 naissent à l'interface noyau liquide - manteau inférieur. On appelle cette zone la transition de Gutenberg. Elle est moins dense et moins visqueuse que le manteau inférieur lui-même, ce qui permet aux panaches de remonter jusqu'à la lithosphère (le temps de cette remontée a été évalué à un peu plus de dix millions d'années). Actuellement, les géophysiciens pensent qu'on doit pouvoir relier la production de panaches, à des fluctuations thermiques au niveau de la transition de Gutenberg et aux inversions du champ magnétique terrestre (d'après V. Courtillot).

A. Cazenave note que la cartographie des variations du champ de gravitation (compensation isostatique) est en parfaite adéquation avec la répartition des grandes unités lithosphériques de la tectonique des plaques : dorsales, zones de subduction, zones de fracture, chaînes de montagnes et chaînes volcaniques sous-marines, etc.

FIGURE 5.9 PRINCIPE D'ENREGISTREMENT DE DONNEES PALEOMAGNETIQUES (d'après C. Allègre)



— Ce schéma est très important car il montre comment le plancher océanique s'aimante tantôt positivement, tantôt négativement suivant l'époque où il se forme. A droite, verticalement, nous avons représenté l'échelle des inversions déterminée par Cox, Doell, Dalrymple, McDougall et Chamalaum, pour les quatre derniers millions d'années. Comme nous l'avons déjà souligné, il existe de grands épisodes pendant lesquels la direction du champ magnétique terrestre est constante. A l'intérieur de ces épisodes, il existe de petits événements au cours desquels l'orientation est différente. Ces petits épisodes ont bien sûr des signatures très caractéristiques. A gauche, on imagine la formation successive d'une dorsale océanique en quatre étapes correspondant à quatre époques différentes. (Lorsque l'aimantation des basaltes est normale, c'est-à-dire analogue à celle du champ magnétique actuel, la couleur est noire, lorsque l'aimantation des basaltes est inverse, la couleur est blanche.) On pourra voir à l'aide de cette représentation que le fond océanique est un *enregistrement horizontal* de l'échelle *temporelle* des inversions.

5.2.4 Approche géochimique de la constitution du globe terrestre

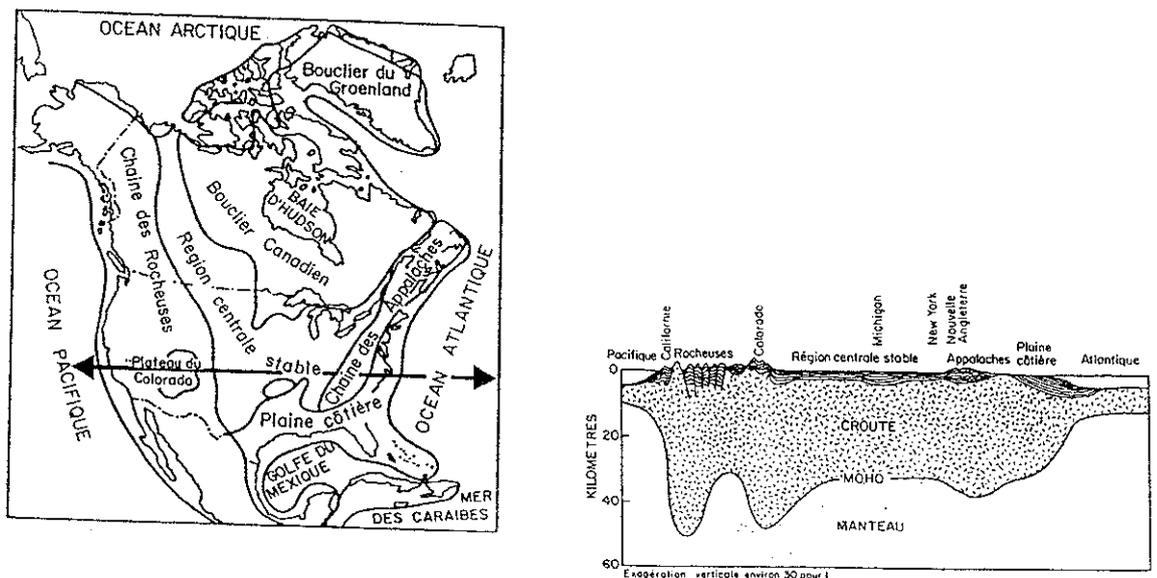
Dans un premier temps, nous définirons rapidement le vocabulaire qui permet la description du globe terrestre en partant de la surface du globe pour finir par le centre de la Terre (cf. fig. 5.8). Ensuite, nous évoquerons les principaux éléments chimiques constituant notre planète.

La croûte (ou écorce) terrestre est la partie superficielle du globe. Elle est rigide. Son épaisseur varie entre 10 et 70 kilomètres. On distingue la croûte continentale (constituée essentiellement de roches de faible densité : sédiments, roches métamorphiques, granites, granulites) et la croûte océanique (constituée de basaltes). On a coutume de dire que son chimisme est constitué du SIAL (SILicium + ALuminium) : gneiss plus ou moins granitique (roches acides). La croûte terrestre fait partie de la lithosphère.

La lithosphère est constituée de l'écorce terrestre et d'une partie du manteau supérieur. Cette couche superficielle du globe terrestre est épaisse en moyenne de 100 kilomètres (minimum: 10 km, maximum : 300 km). La lithosphère se comporte de manière rigide. Elle est constituée par le SIAL (croûte terrestre) et de SIMA (SILicium + MAgnésium) : essentiellement de roches basiques et ultrabasiques (péridotites) pour la partie mantellique. La limite chimique entre croûte et manteau est appelée MOHO, ou encore transition de Mohorovicic (cf. fig. 5.8 & 5.10). La lithosphère repose sur l'asthénosphère.

La transition de Mohorovicic se situe en moyenne à une trentaine de kilomètres sous le continent, alors que sous le plancher océanique elle se situe approximativement à 5 kilomètres. Ceci est lié au principe d'isostasie (cf. fig. 5.8 & 5.10). Elle délimite la croûte et le manteau.

FIGURE 5.10 (d'après P.J. Wyllie)



— Cette figure montre, sur l'exemple des États-Unis, que les distinctions cartographiques de surface mises en évidence par la géologie se retrouvent lorsqu'on fait une coupe *simique* de la croûte. La transition de Mohorovicic (Moho) qui marque le passage entre croûte et manteau possède donc une géographie (la coupe a été tracée suivant le trajet de la ligne flechée, d'après P. J. Wyllie).

L'isostasie est une théorie qui applique le principe d'Archimède aux différentes masses de la lithosphère flottant, s'enfonçant plus ou moins profondément dans l'asthénosphère et qui se comportent vis à vis de ces masses rigides comme un liquide.

L'asthénosphère est la partie visqueuse du manteau supérieur animée par des mouvements de convections qui font glisser au dessus d'elle les plaques lithosphériques rigides. L'asthénosphère est d'une épaisseur variant entre 400 et 700 kilomètres. Elle est uniquement constituée de péridotites. On considère actuellement (le diamant étant stable aux pressions régnant à 150 km de profondeur) que les manifestations "volcaniques" de type kimberlite trouve leur point de départ dans cette partie du manteau (cf. genèse du diamant).

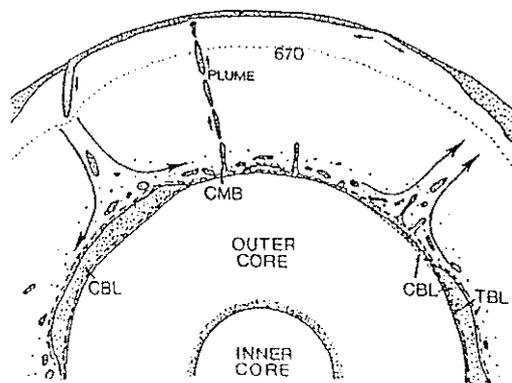
Les données qui ont permis l'acquisition des connaissances que nous venons de détailler sont issues de la tectonique des plaques, de la gravimétrie mais surtout de la sismologie. Les connaissances que nous pouvons tirer de telles études sont souvent hypothétiques (mais très souvent corroborées par d'autres mesures), par contre si l'on souhaite envisager le manteau inférieur, ou le noyau on peut honnêtement se contenter de les définir sans aller plus loin.

Le noyau est situé à 2900 km sous Terre. Le centre du noyau est constitué d'une graine solide (données de la sismologie) et d'une enveloppe liquide (cf. fig.5.10 bis et 5.8). Le noyau est responsable du champs magnétique terrestre.

Des mesures sismiques (effectuées sur le noyau liquide et sur le noyau solide) interprétées à l'aide des résultats de la physique des alliages à hautes pressions ont permis de conclure très récemment que la graine (noyau solide) est presque du fer pur (A. Souriau-Thévenard). A ce jour donc, on abandonne l'idée d'une constitution du noyau de type NIFE (Nikel+FER). Un noyau constitué en grande partie de fer pur est une théorie en parfaite adéquation avec la constitution connue des météorites (maximum de nickel = 6% - A-M. Marie). Les météorites sont des témoins de notre protoplanète puisqu'elles ont le même âge que la Terre (\approx 4,5 milliards d'années).

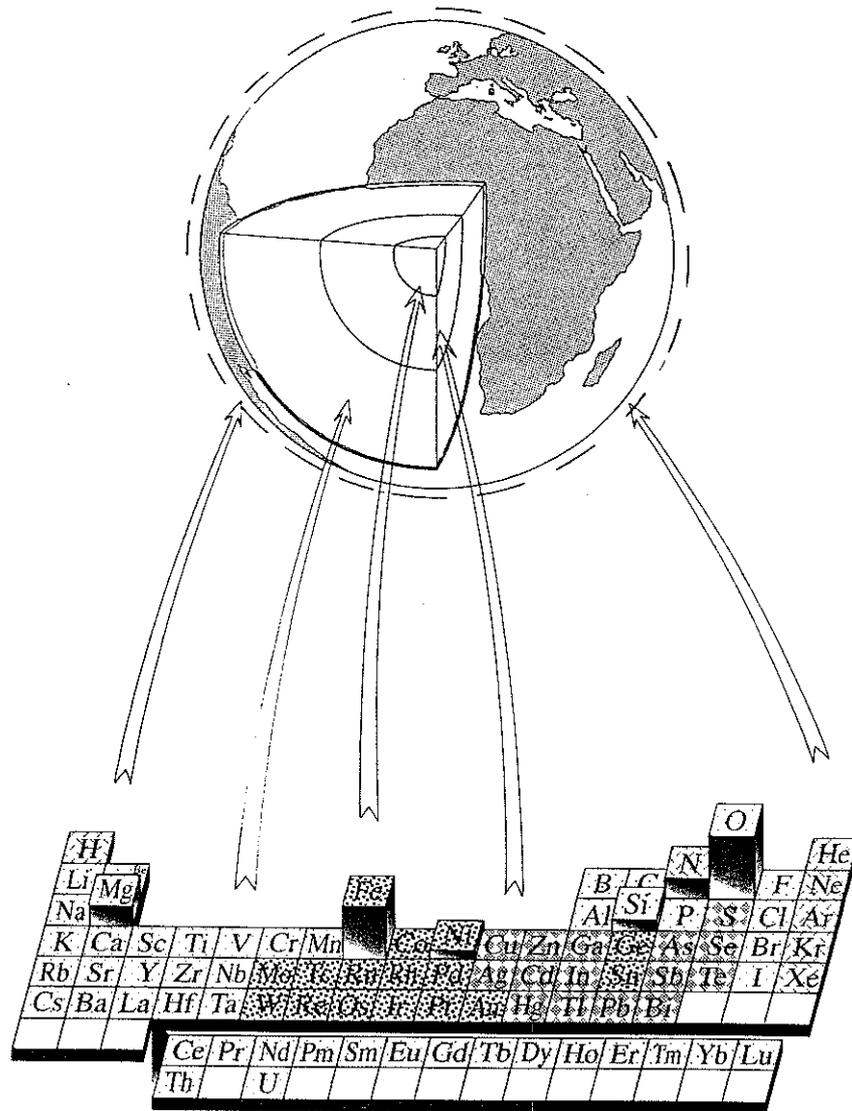
FIGURE 5.10 BIS

CONVECTION DE LA LIMITE MANTEAU-NOYAU (d'après B. Hager et al., 1985 tiré de C. Allègre)



La Terre est une immense usine chimique, elle brasse pratiquement tous les éléments chimiques du tableau de Mendeleïev. Le noyau dégage une chaleur considérable (radioactivité naturelle) qui est la source d'énergie essentielle à la grande diversité de minéraux que nous connaissons. La différenciation de ces minéraux s'est effectuée au fil du temps dans le respect des affinités de tous ces éléments chimiques. C'est pourquoi nous proposons maintenant une approche géochimique de la constitution du globe terrestre. Cette présentation servira de base à la description des roches et des minéraux qui suivra (cf. fig.5.10ter).

FIGURE 5.10 TER (d'après J.-M. Caron et al.)



Les quatre éléments chimiques essentiels que nous avons déjà cités sont Si, Al, Mg (SIAL & SIMA) et Fe (NIFE). Lorsqu'on se reporte à la figure 1.5, on voit du moins pour les trois premiers éléments que leur rayons ioniques sont très comparables. Le rayon ionique du fer est de 0,70 Å (celui du magnésium : 0,66 Å), dès lors on comprend mieux qu'ils ne se sont pas

assemblés par hasard. En effet, ces quatre éléments vont permettre des remplacements isomorphiques variés : Si par Al (dans les grenats par exemple, mais également dans les tectosilicates : feldspaths, feldspathoïdes...), Fe et Mg dans l'olivine (fayalite, forstérite)...

Nous avons vu que l'asthénosphère est essentiellement constituée par ces roches des profondeurs que l'on nomme péridotites. Elles sont constituées pour plus de 50% d'olivine, pour le reste de pyroxènes et grenats. Face à l'immensité de l'asthénosphère, on ne peut pas ignorer l'importance primordiale des péridotites pour le globe terrestre, et par conséquent l'importance de l'olivine ($(Mg,Fe)_2SiO_4$ où Mg prédomine).

L'olivine est parmi le groupe des péridots le minéral qui résiste le mieux aux hautes pressions. A moins 400 km sa structure orthorhombique se transforme en une structure cubique de type spinelle (ringwoodite d'une superbe couleur bleue). Il s'agit là du minéral dont la cristallisation s'accorde avec les plus extraordinaires pressions : 120 kb.

Tout comme le diamant (cf. 5.4.2) l'olivine devient métastable lorsque la pression diminue, c'est ainsi que, stable aux pressions régnant dans le manteau supérieur ou dans les couches profondes de la lithosphère l'olivine en remontant vers la surface de la croûte terrestre réagit en présence d'autres minéraux (réaction coronitique) ou d'eau (serpentinisation) pour former de nouveaux minéraux.

Nous avons évoqué les éléments majeurs de la constitution chimique du manteau et de l'écorce : O, Si, Al, Fe, Mg. Que ces éléments constituent des roches solides (péridotites, basaltes) ou magma, ils sont à la base de la classe minéralogique la plus abondante sur Terre : les silicates.

Pour compléter notre point de vue géochimique, il nous faut maintenant évoquer Na^+ , K^+ , et Ca^{2+} qui sont des cations essentiels dans les structures des silicates. Tout d'abord pour respecter le plan que nous nous sommes fixé voyons Na et Ca que l'on rencontre dans le manteau (K s'incorpore essentiellement dans les phases cristallines de la croûte terrestre). Na et Ca sont donc présents dans les pyroxènes et dans les grenats.

Notons à ce sujet que le calcium, dont le rayon ionique est très encombrant, déforme la maille cristalline du grossulaire, qui présente alors une structure pseudo-cubique et engendre par là-même les anomalies de polarisation que l'on observe au polariscope (grossulaire pyrénéite de Lacroix).

Les feldspaths étant absents du manteau (ou très rares) et surtout présents dans l'écorce nous pouvons évoquer maintenant Ca, Na et K, dans les feldspaths.

Na est l'un des constituants essentiels des plagioclases (albite), il joue un rôle très important dans le métamorphisme (albitisation).

Bien que Na se comporte d'une manière analogue à K, ce dernier n'entre pas dans la composition des mêmes minéraux. Enfin, pour des raisons strictement géochimiques à basse température, Na et K ne coexistent pas en toute proportion dans les cristaux mixtes. Ceci explique le diagramme ternaire des feldspaths que nous avons déjà présenté (cf. fig.4.7). Le troisième cation (Ca^{2+}) intervient alors, pour assurer la continuité des trois séries du groupe des feldspaths.

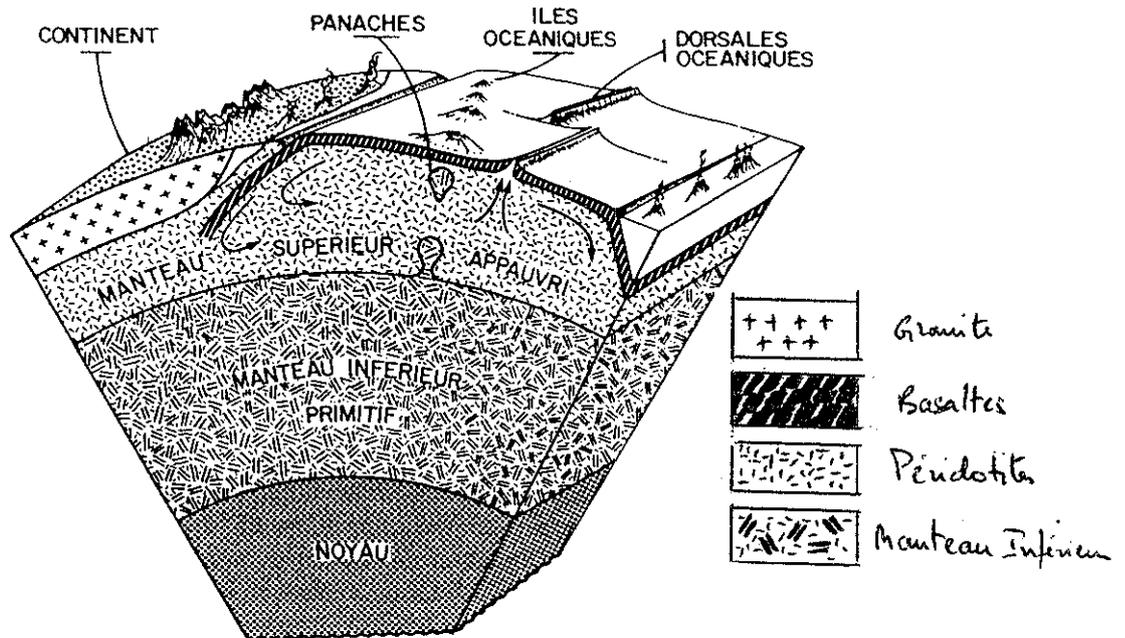
La figure 5.11 présente un tableau des principaux éléments chimiques de l'écorce terrestre.

FIGURE 5.11 (d'après B. Lasnier)

| | Poids % | Volume % | Rayon ion A | R/cation R/Oxygène | Coordin. | Valence |
|----|---------|----------|-------------|--------------------|----------|---------|
| O | 46,7 | 94,2 | 1,40 | / | / | -2 |
| Si | 27,7 | 0,5 | 0,42 | 0,30 | 4 | +4 |
| Al | 8,1 | 0,4 | 0,51 | 0,39 | 4-6 | +3 |
| Fe | 5,1 | 0,4 | 0,70 | 0,52 | 6 | +2+3 |
| Ca | 3,7 | 1,0 | 0,99 | 0,75 | 8-12 | +2 |
| Na | 2,8 | 1,2 | 0,97 | 0,72 | 8 | +1 |
| K | 2,6 | 1,9 | 1,33 | 1,00 | 8-12 | +1 |
| Mg | 2,1 | 0,3 | 0,66 | 0,49 | 6 | +2 |
| Ti | 0,6 | 0,03 | 0,68 | 0,51 | 6-4 | +4 |

Pour conclure ce paragraphe nous souhaitons évoquer des travaux récents que C. Allègre décrit p. 329 dans L'Ecume de la Terre. Ces études essentiellement isotopiques précisent l'origine des minéraux constituant les basaltes respectifs des dorsales océaniques et des îles océaniques (cf. fig. 5.12). Les basaltes des dorsales proviennent du manteau supérieur alors que les basaltes des îles océaniques proviennent du manteau inférieur. Ces travaux illustrent parfaitement l'immense brassage et l'infinie complexité de l'origine des matériaux qui constituent notre planète.

FIGURE 5.12 STRUCTURE CHIMIQUE DU MANTEAU (d'après C. Allègre)



— Cette coupe de la Terre jusqu'au noyau est destinée à montrer comment on peut concevoir les relations qui existent entre les réservoirs profonds tant en ce qui concerne les transferts de chaleur que de matière. Du même coup ce schéma représente la structure chimique du manteau.

Les gemmologues apprécient les éléments en trace qui, dans certains minéraux sont caractéristiques d'un certain type de gisement ou qui parfois peuvent trahir sa nature synthétique.

On peut diviser deux groupes d'éléments en trace. Les éléments en trace sialiques : Be et Li ; et les éléments en trace simiques : Ti, V, Ni, Cr et Co.

5.3 INVENTAIRE PETROLOGIQUE DES ROCHES

5.3.1 Introduction et évocation des roches sédimentaires

Décrire les roches de notre globe terrestre n'est pas une mince affaire. De nombreux problèmes de classifications demeurent. En effet, il n'existe pas un seul et unique critère pour distinguer les roches entre-elles (texture, structure, origine, chimisme...).

L'étude des roches passe donc par plusieurs disciplines dont, la pétrographie et la pétrologie. La pétrographie est une discipline descriptive, la pétrologie est plus interprétative.

La classification pétrographique s'appuie essentiellement sur le chimisme et la texture des roches. Elle présente l'ensemble de toutes les roches du globe terrestre : roches magmatiques, roches métamorphiques et roches sédimentaires.

De son côté, la classification pétrologique laisse une large place à l'évolution des roches dans leur contexte géologique, et, à ce titre, elle présente uniquement les roches magmatiques et les roches métamorphiques. D'un point de vue pétrologique la sédimentologie (étude des roches sédimentaires) se singularise donc.

L'exposé qui suit ayant pour but de présenter les roches auxquelles on peut relier la genèse des gemmes, nous avons choisi un inventaire d'un esprit plus pétrologique que pétrographique ; ceci pour mettre en valeur la genèse des roches et pour nous affranchir d'une présentation trop détaillée des roches sédimentaires - l'action des processus supergènes (genèse proche de la surface de la Terre) induisant uniquement la sédimentation ou l'altération des gemmes.

En effet, les roches endogènes amenées à la surface du globe sont soumises à l'action de l'oxygène (atmosphérique ou contenue dans l'eau - dégradation physico-chimique), de l'érosion (éolienne, fluviale ou autre - dégradation mécanique). Ceci contribue à former des roches dites sédimentaires, dont l'une des caractéristiques est de présenter des cristaux altérés de dimension bien inférieure à ce qu'ils étaient auparavant - les parties gemmes résistant mieux, se concentrent en placers.

Nous pouvons citer les grès (cimentage de grains de quartz par de l'argile, de la silice ou du calcaire) qui sont les roches sédimentaires les plus abondantes.

Gypse est le nom donné à la fois au minéral (sulfate de calcium hydraté) et à la roche qu'il constitue (variété répertoriée en gemmologie : l'albâtre).

Les roches argileuses englobent : argile, kaolin (son exploitation est liée à la fabrication de la porcelaine et des faïences), marnes (argiles riches en calcium), argiles schisteuses (ne pas confondre avec schistes argileux ! - dont on fabrique les ardoises).

Les roches carbonatées se divisent en calcaires et dolomites. Les calcaires sont essentiellement constituées de calcite et par métamorphisme se transforment en marbre. L'aragonite (Ca CO_3) est un polymorphe de la calcite. Les dolomites sont constituées de dolomie (carbonate de magnésium et de calcium).

Parmi les roches siliceuses, citons le silex, la lydienne (pierre de touche des bijoutiers).

A l'exception de l'albite diagénétique - feldspath sodique néoformé - aucun silicate n'est formé par sédimentation (ce qui limite grandement le potentiel génétique des gemmes) et encore cette dernière cristallisation se produit à des profondeurs telles que la frontière entre sédimentation et métamorphisme est discutable. Les seuls néosilicates que l'on peut rencontrer dans les roches sédimentaires sont des minéraux hérités : grenats, zircons - xénocristaux d'origine endogène (métamorphique ou magmatique) et dont la bonne résistance aux contraintes mécaniques et chimiques s'est opposée à l'altération supergène.

On peut citer l'exploitation de la fluorite en myriades de petits cristaux dans des gisements sédimentaires, mais ce minéral abondant appartient également à d'autres formations géologiques.

Par ailleurs, rappelons que de nombreuses gemmes sont exploitées en placers : diamants, corindons, grenats, spinelles, zircons, topazes, tourmalines... et que ce mode d'exploitation est directement lié au phénomène de sédimentation puisqu'il consiste en un regroupement de minéraux denses et résistants arrachés à leur roches-mères et transportés par diverses actions mécaniques (en général un cours d'eau disparu ou toujours en place).

Parmi les minéraux d'origine sédimentaire, nous citerons l'opale, les jaspes, divers quartzites et les gemmes d'origine organique (le jais, l'ambre, et le bois fossilisé) que l'on peut rapprocher des roches sédimentaires dites biogènes.

Les phénomènes d'arborescence, par croissance dendritique rencontrés dans les agates mousses, opales mousses... sont également liés à la sédimentation : il s'agit en fait de la dessiccation de solutions riches en manganèse (Mn) ou hydroxyle de fer infiltrées par des fentes - givres ouverts. Les cristallisations dendritiques (des recherches en biosédimentologie sont actuellement menées à la Faculté des Sciences de Nantes pour comprendre le rôle joué par certaines bactéries dans les arborescences de ce type) se rencontrent également dans les minéraux de roches métamorphiques (chiastolites) ou volcaniques (minéraux inclus dans les verres volcaniques) - d'après J-P. Bard.

5.3.2. Les roches magmatiques

5.3.2.1. introduction

L'adjectif magmatique fait référence au magma (liquide formé de silicates fondus dans le manteau ou dans la croûte terrestre). Ce magma est à l'origine des plutons et des volcans qui lorsqu'ils se refroidissent donnent naissance aux roches dites ignées (ou éruptives) que l'on classe en roches plutoniques et roches volcaniques. Igné est un adjectif qui fait

référence aux températures de fusion élevées nécessaires à la formation de telles roches, alors qu'éruptive insiste sur l'origine profonde de ce type de roches.

Les termes de roches acides, basiques et ultrabasiques sont anciens. Ils permettent, malgré tout, de classer les roches ignées en fonction de ces critères chimiques. Statistiquement l'acidité croît en fonction inverse de la profondeur à laquelle se sont formées les roches. Les roches acides sont celles qui contiennent le plus de SiO_2 (les plus riches en acide orthosilicique).

Il est important ici de distinguer la teneur en silice et la présence ou non de quartz. En effet, lorsqu'on parle du chimisme d'une roche, on se réfère à sa composition donnée sous forme d'oxydes (cf.4.7). Ainsi la composition chimique moyenne d'un granite est donnée par : SiO_2 (70%), TiO_2 (0,5%), Al_2O_3 (15%), Fe_2O_3 (1,5%), FeO (2%), MgO (1%), CaO (2%), Na_2O (3,5%), K_2O (4,5%). Alors que ce même granite n'est constitué que de 26% de quartz, 66% de feldspaths, et ne contient pas de corindon !!!

Dans l'exposé qui suit, nous tâcherons autant que faire se peut, de suivre l'ordre décroissant de la profondeur de formation des roches.

Plus les roches plutoniques sont formées en profondeur plus elles sont sombres et denses. Les péridotites ($d = 3,3$) sont sombres et verdâtres (olivine dominante). Plus la roche contient de silice plus elle est claire et sa densité diminue (la densité moyenne d'un granite est de 2,7). Identifier une roche magmatique par sa couleur est un premier moyen d'appréciation qu'il faut relativiser, car des variétés d'une même roche peuvent présenter des couleurs différentes (par ex. : aspect "malgachitique" des granites à hypersthènes).

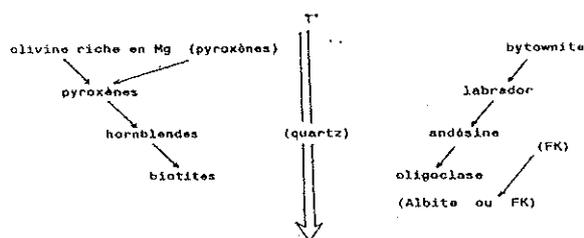
Nous verrons dans l'exposé qui suit qu'à chaque roche plutonique correspond une roche volcanique et, il faut savoir qu'on nomme filonienne les roches d'une origine intermédiaire entre plutonique et volcanique.

5.3.2.2. les roches plutoniques

Les roches plutoniques sont formées par la solidification d'un magma refroidi lentement dans les couches les plus profondes de la croûte terrestres (plutons). Cette lente cristallisation permet l'agencement de cristaux visibles à l'oeil nu. Ces roches affleurent à la surface de la Terre à la suite des phénomènes orogéniques et de divers processus d'érosion plus rapides que les réactions de transformation (elles sont métastables).

On a pu mettre en évidence un ordre de cristallisation systématique des minéraux constitutif des roches plutoniques. Pour les granites (issus d'un magma sursaturé en silice), la suite réactionnelle dite de Bowen est représentée sur la figure 5.12 bis.

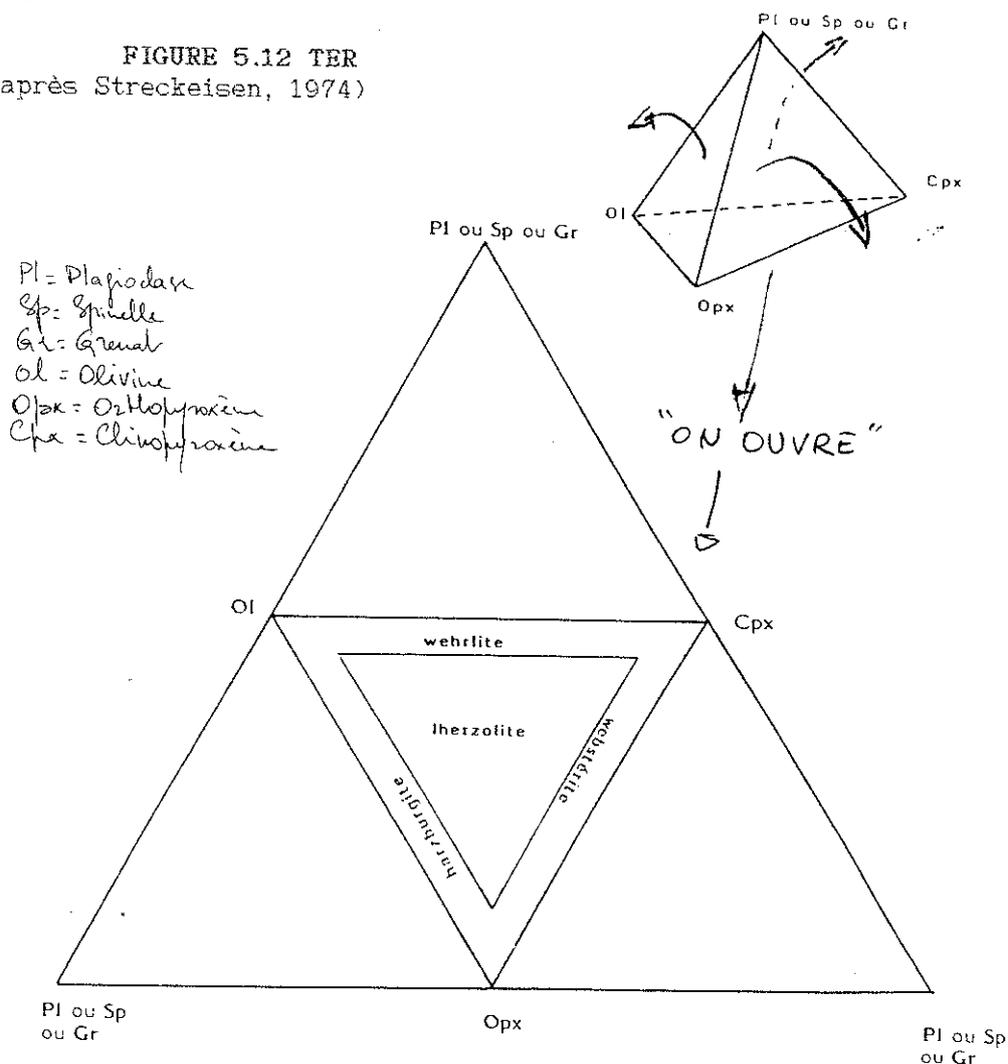
FIGURE 5.12 BIS - SUITE REACTIONNELLE DE BOWEN



Le fait que le quartz cristallise en dernier dans les roches magmatiques est essentiel pour comprendre leur classification. La cristallisation du quartz est conditionnée par la sursaturation du magma en SiO_2 . Après cristallisation de l'olivine... des feldspaths, il reste SiO_2 en excès d'où la cristallisation possible du quartz dans la roche magmatique dite acide (granite essentiellement). Si le magma n'est pas sursaturé en SiO_2 , les autres silicates cristallisent aux dépens de la formation de quartz (roches basiques ou ultrabasiques).

Roches ultrabasiques (cf. figure 5.12 ter) par excellence, les péridotites constituent le manteau terrestre. Une péridotite est constituée pour plus de 50% d'olivine. En fonction de la prédominance des minéraux qui lui sont associés on distingue principalement quatre grandes familles de péridotites : les dunites (olivine seule) dont la kimberlite est une variété à phlogopite (mica ferro-magnésien + K), les harzburgites (olivine + orthopyroxène), les wehrlites (olivine + clinopyroxène : principalement diopside) et les herzolites (olivine + enstatite + diopside chromifère et une phase alumineuse : grenat, spinelle ou plagioclase) - voir genèse du diamant.

FIGURE 5.12 TER
(d'après Streckeisen, 1974)



Classification modale des roches ultrabasiques à 90 - 100 % de ferromagnésiens.

Nous évoquons maintenant l'éclogite à diamant (voir également la genèse du diamant) que l'on rencontre en enclave dans les kimberlites. Les enclaves dans les roches éruptives sont, au sens pétrographique, ce que sont les inclusions pour les cristaux. Elles sont, soit de la même nature chimique que la roche encaissante (enclave homéogène), soit de nature différente (enclave énalogène). Elles peuvent avoir des dimensions millimétriques ou hectométriques.

Les éclogites posent un sérieux problème de classification car selon les minéraux qui la composent on leur attribue une origine crustale (cf. roches métamorphiques) ou subcrustale (éclogite à diamant).

L'éclogite à diamant est considérée comme une roche basique. La composition des éclogites est caractérisée par l'association grenat + pyroxène. Les éclogites à diamant pourrait être formées par la fusion partielle de péridotites à grenats.

Les roches plutoniques que nous allons évoquer maintenant forment des séries continues où des compositions intermédiaires de l'une à l'autre sont fréquentes, ce qui pose des problèmes de classification dans lesquels nous ne souhaitons pas nous engager. Dans un ordre d'acidité croissante citons : les gabbros (essentiellement plagioclases basiques + pyroxènes), les diorites (essentiellement plagioclases + hornblende - amphibole ferro-magnésienne + pyroxènes), les syénites (feldspaths alcalins) et les granites (feldspaths, quartz et micas).

L'évocation des minéraux constitutifs de telles roches met l'accent sur l'importance des minéraux dits "ferro-magnésiens" : péridots, pyroxènes, amphiboles, micas.

5.3.2.3. Les roches volcaniques (ou effusives)

Le caractère essentiel des roches volcaniques est la rapidité de refroidissement du magma qui les constitue. Leur chimisme est à peu près identique aux roches plutoniques et le critère qui les différencie, est simplement lié à leur structure. En effet, les roches volcaniques ne présentent pas généralement de cristaux suffisamment grands pour être distingués à l'œil nu - ce qui n'est pas contradictoire avec la présence de phénocristaux hérités. Certaines roches volcaniques présentent dans une structure microgrenue quelques phénocristaux paragénétiques, cette structure particulière est dite "porphyrique". A l'inverse, certaines roches volcaniques ne sont pas du tout cristallisées, ce sont des roches vitreuses : obsidienne, pierre ponce...

Les roches volcaniques apparaissent à la surface de la Terre grâce à l'ascension du magma issu de chambre magmatique très profondes. L'étude de ce phénomène est l'objet de la volcanologie.

Roches volcaniques les plus abondantes, les basaltes constituent le plancher océanique. Ils sont les équivalents volcaniques des gabbros. Ils sont constitués de plagioclases, de pyroxènes, d'olivine, de verre et de magnétite. On les considère comme roches basiques (teneur en silice : environ 50%).

Les andésites sont des roches dont le chimisme est intermédiaire entre granite et basalte. On peut les diviser (selon que leur teneur en silice est supérieure ou non à 57%) en, respectivement : andésites acides (ou andésites *sensus stricto*) et andésites basiques (ou basaltique).

Les rhyolites sont les équivalents volcaniques des granites.

Les trachytes sont les équivalents volcaniques des syénites (cf. genèse des corindons).

Pour conclure ce paragraphe, nous citerons les affinités chimiques des roches magmatiques (plutoniques ou volcaniques). Cette affinité met en évidence le "glissement" progressif d'une série d'éléments chimiques déjà rencontrée. Outre la teneur variable en silice, il suit le caractère chimique des roches magmatiques de la façon suivante :

- roches ultrabasiques (péridotites) : Mg, Fe, Cr.
- roches basiques (gabbro, dolérite, basalte) : Ca, Al, Fe, Mg, Ti.
- roches à plagioclases moyens seuls (diorite, andésites) : Na, Ca, Al, Fe.
- roches acides (granites, rhyolites) : K, Na, Al.

5.3.2.4. filons et pegmatites

Les filons (ou roches filoniennes) sont des roches intermédiaires entre les roches volcaniques et les roches plutoniques. En effet, elles apparaissent dans des fissures ou cassures de roches préexistantes (dites "roches encaissantes"), sont d'origine magmatique (composition semblable) sans qu'on puisse véritablement les classer comme volcanique ou plutonique.

Ce type de roche se rencontre en champs dits "filoniens". On appelle épontes les zones de contact entre le filon et l'encaissant. Entre le filon et les épontes il existe une zone argileuse appelée "salbande" dans les gisements métallifères.

On peut distinguer trois textures de filons différentes : les filons clairs à grains fins nommés "aplites", les filons à cristaux de très grandes tailles nommés "pegmatites" et les filons à minéraux sombres nommés "lamprophyres". Les gemmologues appréciant particulièrement les cristaux de belles dimensions, nous allons présenter maintenant les pegmatites.

Les pegmatites sont de vrais *régals pour gemmologues*. En effet, il n'est pas rare de rencontrer dans la nature des pegmatites dont les quartz et les feldspaths atteignent des dimensions de quelques mètres ! Et, comble de plaisir pour le gemmologue, selon la nature de la pegmatite, on pourra rencontrer : béryls, topazes, tourmalines, spodumènes, chrysobéryls, grenats... ou encore quelques gemmes plus rares comme kornéropines (Madagascar), pétalites, sphènes, phénacites, danburites, zircons...

Morphologiquement, les pegmatites peuvent atteindre des dimensions à l'échelle kilométrique ou bien, présenter, dans des dimensions bien plus réduites, des formes en boules ou en lentilles.

Selon leur constitution minéralogique, on peut distinguer trois types de pegmatites : les pegmatites granitiques, les pegmatites alcalines et les pegmatites basiques. On retrouvera l'essentiel des minéraux qui constituent respectivement chacun de ces types de pegmatite en 5.4.5.

On considère actuellement que les pegmatites se forment à partir de bains magmatiques granitiques riches en éléments rares (B, Li, P, Be) et saturés en eau. La plupart des pegmatites se situant dans des zones fortement métamorphiques (faciès amphibolite), les conditions de pression et

température sont très élevées (température comprise entre 450°C et 700°C). Autour de 400°C, l'eau à l'état supercritique constitue un solvant de la silice. Ces conditions sont réalisées à 15 km sous Terre dans des conditions normales ou, à des profondeurs moins importantes, à proximité d'un volcan en activité par exemple. L'eau supercritique favorisant une faible viscosité du magma ajoutée à une faible vitesse de refroidissement (propre à la roche et à l'encaissant) sont des conditions idéales pour des cristallisations pures (gemmes) de dimensions appréciables.

Les températures que nous venons d'évoquer sont à rapprocher de deux autres tranches de températures qui forment des points de repères intéressants pour la genèse des roches. On distingue : les températures de type pegmatitique (450-700 °C.) compatibles avec la cristallisation des feldspaths, les températures pneumatolytiques (400-600 °C.) - où l'eau est toujours à l'état supercritique - conviennent particulièrement bien à la cristallisation des topazes et des tourmalines, et les températures inférieures aux précédentes caractéristiques des dépôts minéraux dite "hydrothermaux" (fluorite).

5.3.3 Les roches métamorphiques

Les roches métamorphiques résultent de la métamorphose de roches magmatiques (orthométamorphisme), sédimentaires (paramétamorphisme) ou métamorphiques (polymétamorphisme). La transformation de ces roches, toujours à l'état solide, se produit alors sous l'effet de pressions ou/et températures plus ou moins élevées.

Le métamorphisme dit "de contact" est créé par la remontée d'un matériel magmatique qui transforme la roche encaissante. Cette dernière se métamorphose donc, dans une zone assez étroite (de l'ordre du kilomètre au maximum) que l'on appelle auréole de contact. A l'intérieur de cette auréole, il est évident que le métamorphisme de la roche encaissante diminue d'intensité avec la distance qui la sépare du matériel magmatique. Certaines roches métamorphiques silicatées ne présentent pas de schistosités, elles sont dites "cornéennes".

Comme l'indique son nom le métamorphisme "régional" (ou général) est d'une portée bien plus importante (métamorphisme régional lié à la tectonique par exemple) et de plus, les températures et pressions mises en jeu sont bien plus élevées que celle rencontrées dans le métamorphisme de contact. Selon les profondeurs auxquelles on se réfère pour décrire un métamorphisme régional, on distingue trois zones de métamorphisme : l'épizone, la mésozone et la catazone (citées respectivement dans l'ordre des intensités croissantes). Ces appellations tendent aujourd'hui à disparaître au profit du type de faciès de la roche (faciès granulite pour le métamorphisme de la catazone, sans eau et aboutissant parfois à la formation de gemmes telles que : corindon, spinelle, saphirine, kornéropine, disthène, sillimanite... - faciès amphibolite pour mésozone - faciès schistes verts et schistes bleus pour épizone, ce dernier étant caractéristique du métamorphisme alpin correspond à des conditions particulières de basse température et très haute pression - cf. 5.4.6 conditions de formation du jade).

L'action du métamorphisme aboutit toujours à une roche entièrement cristallisée (dite hollocristalline).

La pression qui s'exerce sur la roche dans une direction privilégiée, entraîne le plus souvent une réorientation des minéraux perpendiculairement à la pression. Le nouvel arrangement de la texture s'accompagne ou non, de la formation de nouveaux minéraux (apport ou rejet de phases liquides ou gazeuses). On lui donne le nom de schistosité.

On peut retenir trois grandes familles de roches métamorphiques sur lesquelles nous reviendrons : les gneiss (schistosité + présence de feldspaths), les schistes (schistosité + quartz), les marbres (calcaires métamorphisés).

On doit également citer trois types de roches orthométamorphiques denses, massives et sans schistosité :

- les éclogites (constituée de clinopyroxène et grenat accessoirement mica, hornblende et disthène, dans la catazone ne renferment pas de diamants). On peut décrire deux réactions classiques mises en oeuvre dans le phénomène d'éclogitisation d'un gabbro à olivine : albite + jadéite + quartz (cf. 5.4.6 conditions de formation des jades) et anorthite + olivine + grenat.

- les serpentinites formées à partir de péridotites, constituées de minéraux serpentineux. Minéraux relictuels accessoires : grenats, olivine, spinelle, pyroxènes, amphibole, talc, chlorites (oxyde et hydroxyde de fer).

- les amphibolites formées dans la catazone ou dans la mésozone à partir de basaltes, gabbros. Le jade néphrite est une amphibolite calcique.

Les gneiss issus de roches magmatiques (orthogneiss) telles que granites, diorites, ou syénites ne présentent pas une composition chimique très différente de la roche originelle. Ils s'en distinguent surtout par leur schistosité. Citons les gneiss à grenat, les gneiss à pyroxène, les gneiss à amphiboles... On appelle "paragneiss" les gneiss issus de roches sédimentaires (par exemple grès feldspathiques et les plus abondants les pélites).

Les schistes sont principalement issus de la transformation de roches argileuses.

Parmi ceux-ci retenons l'existence des micaschistes (quartz + micas) issus de granites altérés, de roches argileuses ou gréseuses. Et nous ne manquerons pas de citer les micaschistes calciques d'origine calcaire liés à la genèse de l'émeraude (cf. genèse de l'émeraude).

Nous retiendrons également que la jadéite de Birmanie se trouve dans des roches schisteuses (schistes à albite, schistes à hornblende) mêlées à des serpentinites dans un métamorphisme basse température et très haute pression.

Les marbres sont des roches calcaires métamorphisées. Nous regrettons l'emploi du terme commercial "marbre-onyx" qui désigne un calcaire non métamorphique de couleur vert-jaunâtre à vert foncé, festonné et très transparent utilisé dans la fabrication d'objets d'art.

On appelle cipolins des calcaires métamorphiques à minces veines de serpentine. Les cipolins seront évoqués dans la genèse des corindons.

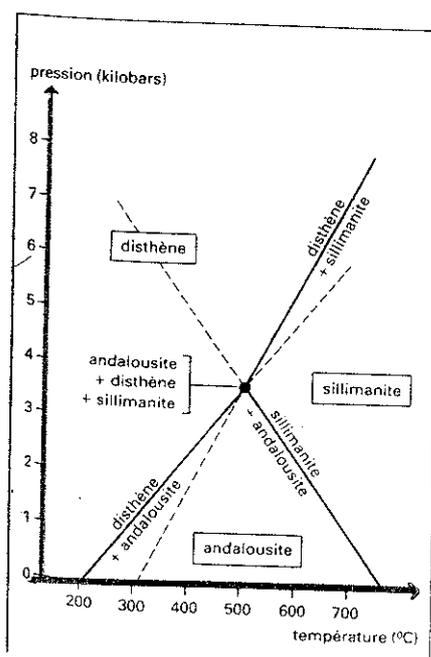
Les skarns sont des roches hybrides de calcaires impurs et de roches basiques qui par très fort métamorphisme et métagénèse (cf. supra) se sont enrichis en minéraux tels que diopside, grenat grossulaire, sphène...

Parmi les minéraux se développant dans les calcaires métamorphiques citons : l'humite (chondrodite) et le corindon (rubis - cf.5.4.3). La lazurite se

développe dans les évaporites métamorphiques de haute pression et température (schistes "blancs").

En pétrologie, le domaine de stabilité des trois polymorphes du silicate d'alumine (andalousite, disthène, sillimanite) est bien connu. Il permet de retrouver dans quelles conditions de température et de pression, la roche, contenant l'un de de ces polymorphes, s'est formée (cf. fig. 5.13)

FIGURE 5.13 DIAGRAMME PRESSION / TEMPERATURE DES DOMAINES DE STABILITE DES TROIS POLYMORPHES DU SILICATE D'ALUMINE (d'après A. Weisbrod)



5.3.4 Vocabulaire complémentaire

Nous venons d'inventorier rapidement l'essentiel des roches qui participent à la formation de la plupart des gemmes.

La classification pétrologique que nous avons choisie, permet de regrouper des roches et certains phénomènes qui contribuent à la formation de ces roches.

Dans un souci de simplicité, nous avons tu certains mots-clefs qui, pourtant, sont essentiels à la bonne compréhension des nombreux ouvrages de pétrologie. Nous souhaitons ici les évoquer et les définir simplement.

Anatexie : phénomène géologique parfois baptisé "ultramétamorphisme", l'anatexie consiste en la fusion partielle ou totale de roches métamorphiques (principalement des gneiss). Cette fusion est engendrée par les températures et pressions élevées qui règnent dans la catazone et aboutit généralement à la formation d'un magma granitique.

Endomorphisme : modification de la composition d'un magma par assimilation d'une autre roche. Ce phénomène, de portée restreinte, n'est plus, aujourd'hui considéré comme expliquant la nature des plutons.

Diagenèse : ce terme s'oppose au phénomène de métamorphisme. Pourtant, il indique la modification que subissent certaines roches sédimentaires dans une zone proche de la surface de la croûte terrestre. Ces roches se voient alors modifiées dans leur texture (apparition d'une schistosité par exemple), mais aussi dans leur composition. Ce qui semblerait, à priori, identique à un phénomène de métamorphisme de basse pression et basse température. En fait, on distingue diagenèse et métamorphisme par les recristallisations caractéristiques de ce dernier.

métasomatose : phénomène métamorphique qui décrit la modification de la composition chimique d'une roche avec ou sans changement de texture, ex. amonites pyriteuses, bois silicifié...

rétromorphose (ou métamorphisme rétrograde) : (à l'inverse du métamorphisme prograde) lorsqu'une roche magmatique ou métamorphique est soumise à des conditions de pression et température inférieures à celles de sa formation, la transformation des minéraux qui la constitue, est appelée rétromorphose.

5.4 GENESE DE QUELQUES GEMMES

5.4.1 Introduction

Nous souhaitons insister sur le sens du mot genèse utilisé dans le titre de ce paragraphe. La genèse des minéraux tente de décrire les conditions géochimiques et pétrologiques qui concourent à la formation des minéraux. Bien qu'elle conditionne leur mode de gisement, la genèse des minéraux est une approche très différente de la géologie et encore plus différente de l'exploitation.

La genèse des gemmes sera pour nous le terme ultime du chapitre "Gemmes et Géologie", où nous avons souhaité un regard partant de la géologie générale pour terminer par la formation des gemmes.

5.4.2 Genèse du diamant

La géochimie de l'élément carbone (unique constituant du diamant) précise quatre concentrations préférentielles sur terre :

- une concentration exogène pour le cycle biologique,
- trois concentrations endogènes distinctes :
 - . le carbone dans les roches ignées, présence de graphite dans les carbonatites et de diamant dans les péridotites et les éclogites,
 - . le carbone dans les roches métamorphiques, présence sous forme de graphite et dans les marbres sous forme de carbonates,
 - . le carbone dans les roches sédimentaires telles que charbon, houille etc., calcaires (sous forme de calcite) et évaporites (sous forme de dolomite).

Les minéraux cités comme associés à la genèse du diamant sont : olivine, pyrope chromifère, clinopyroxènes (diopside chromifère...), orthopyroxènes (enstatite...), disthène, phlogopite (micas), graphite, rutile, mais aussi plus exceptionnellement biotite (micas K,OH) d'après Giardini. Pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$ ($x=0-0,17$) monoclinique, pseudo-hexagonal), zircon, magnétite (spinelle ferrifère), spinelle chromifère, geikiélite ($MgTiO_3$, rhomboédrique) d'après Bariand et al.

Rubis, diamant, et almandin d'après Gübelin. L'almandin est cité par Bariand dans les éclogites en association avec le pyrope (pyr-almandin)

P. Nicolini ajoutent : chromite, coesite, pentladite, ilménite (pour les formations syngénétiques) ; goethite, hématite, amphiboles, serpentine, cérusite, sanidine, kaolinite, xénotime (pour les inclusions épigénétiques).

J. Touret rapporte deux type d'inclusions fluides (H_2O et CO_2).

Bariand et al. citent le diamant associé au quartz (Diamantina, Brésil). Ce sont d'anciens placers transformés en quartzites.

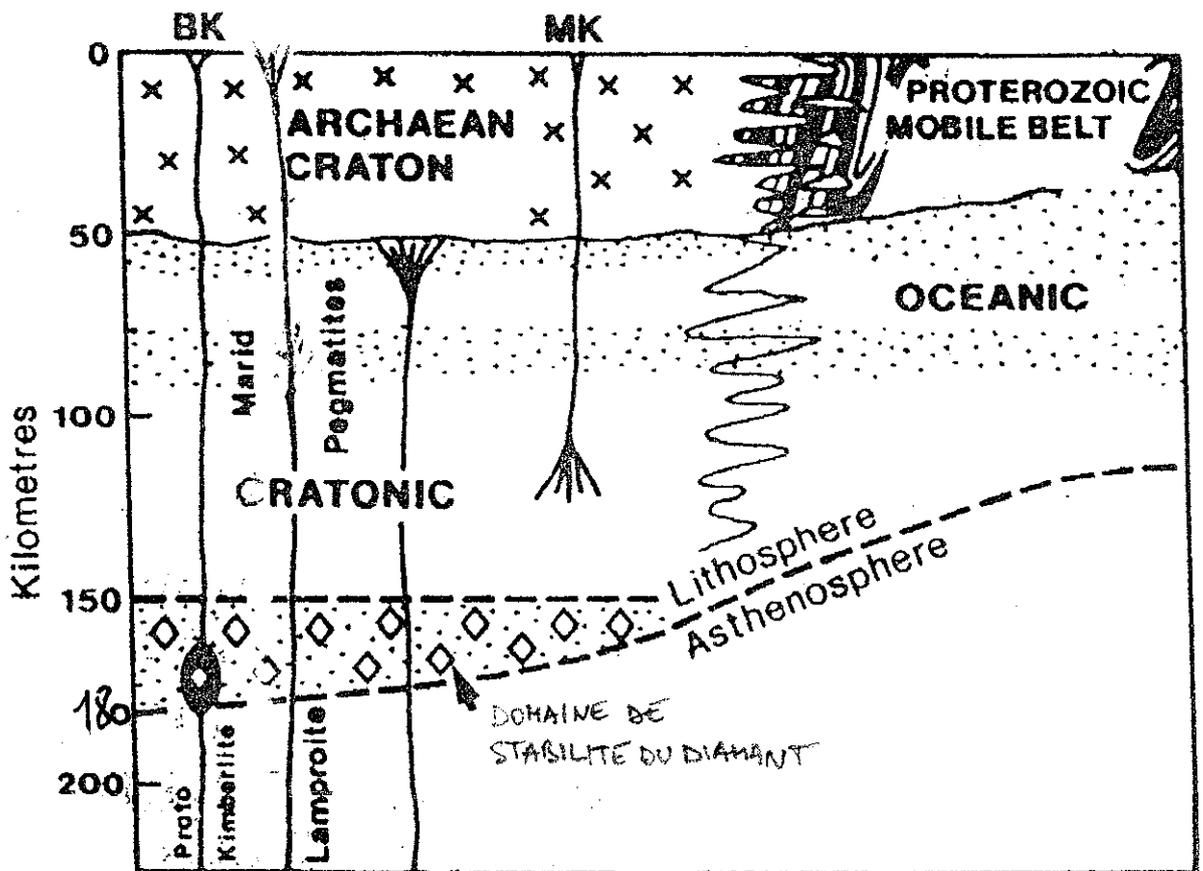
Lorsqu'il est exploité en gisement primaire, le diamant est recensé dans deux types de roches distinctes :

- les lamproïtes (aux Etats-Unis et en Australie) c'est une roche magmatique effusive alcaline (riche en potassium : sanidine, leucite, phlogopite).

- les kimberlites sont des cheminées d'un type volcanique particulier caractérisées par une éruption explosive non fluide. La roche est une variété de péridotite dont l'olivine est serpentinisée en surface : *yellow-ground*, par opposition au *blue-ground* (moins altéré et plus profond).

Ces deux roches sont liées à la géologie du diamant et non à sa genèse. En effet, elles ont simplement accompagné / entraîné vers la surface les roches-mères du diamant (Kirkley et al. dans *Gems and Gemology* vol.27). On peut ajouter ici que le diamant (métastable) est remonté rapidement à travers la cheminée kimberlitique sans quoi il se serait transformé en graphite (cf. figure 5.13 bis).

FIGURE 5.13 BIS - Domaine de stabilité du diamant à l'intérieur du globe terrestre et différentes possibilités de remontées à la surface (d'après Giardini et al.)



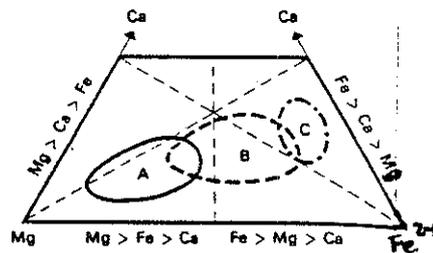
La genèse du diamant (voir condition de pression et température nécessaires à la formation du diamant en 1.5) est à ce jour associée à deux types de roches des profondeurs (150-180km) : les lherzolites à grenats et les éclogites (cf. 5.3.2). Toutes deux sont des roches - mère du diamant en forme de boule (xénolite : enclave dans une roche magmatique) que l'on trouve dans le puits des kimberlites.

- les lherzolites *stricto sensu* sont des variétés de périclase à deux pyroxènes (enstatite, diopside chromifère). L'olivine y est parfois serpentinisée. Les lherzolites diamantifères sont toujours à grenats, ce qui correspond aux conditions de formation les plus profondes (roche certainement arrachée au manteau supérieur). Les lherzolites sont les roches - mère du diamant les plus abondantes. Dans le *Gems & Gemology* (spring 91, p.13 B. Melissa et al.) les auteurs développent une théorie qui donne au carbone responsable de la cristallisation du diamant des

lherzolites, une origine strictement mantellique datée de la formation même de la Terre - 4,5 milliards d'années.

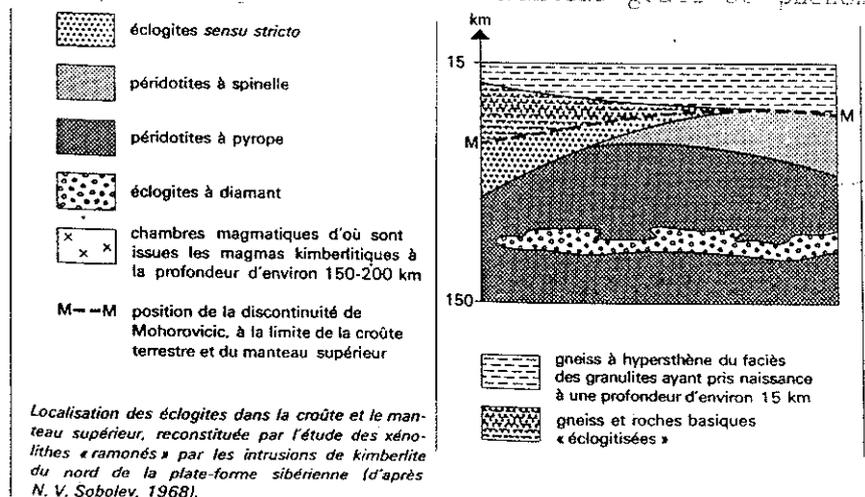
- les éclogites sont essentiellement constituées de grenat et clinopyroxène jadéïtique (omphacite). L'omphacite, est une solution solide entre jadéite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$) et diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Selon la composition chimique du grenat on peut distinguer trois groupes d'éclogites : éclogite A, B ou C (cf. fig. 5.13 ter)

FIGURE 5.13 TER - Composition chimique des grenats et des éclogites en fonction de leur teneur en Mg, Fe^{2+} et Ca (d'après K. Smulikowski, 1965).



Les éclogites à diamant appartiennent toutes au groupe A (la composition du grenat est à 65% de pyrope) . On cite, entre autre, comme minéraux accessoires : disthène (Al_2SiO_5). De même que les lherzolites précédemment citées, ces éclogites sont celles pour lesquelles les conditions de pression et température sont les plus élevées et, elles proviendraient elles aussi du manteau supérieur (cf. fig. 5.14). Mais B. Melissa et al. dans le même article du Gems & Gemology (spring 1991, p. 13) proposent une origine du carbone responsable de la cristallisation du diamant dans les éclogites totalement différente : le carbone serait cette fois-ci issu de la croûte terrestre (continentale ou océanique ?) repassées dans le manteau grâce au phénomène de subduction.

FIGURE 5.14



N.V. Sobolev et V.S. Shatsky de l'Institut de géologie et géophysique de Novosibirsk ont décrit (Nature, 343,742, 1990) des diamants formés *in situ* dans des grenats, zircons ou en agrégats trouvés dans des roches issues de la croûte terrestre (et non plus du manteau) : schistes et gneiss, granulites, amphibolites... Cette découverte, minéralogiquement spectaculaire acrédite, pour la première fois une origine crustale du diamant. Ce fait est malheureusement contrebalancé par la petite dimension des diamants décrits (en moyenne : 12,5 μm).

5.4.3 Genèse du corindon

Nous allons voir que le corindon est un minéral présent dans de nombreuses occurrences géologiques. C'est un minéral abondant, sauf pour la variété rubis, car la présence du chrome est liée à la rencontre de roches dont les chimisme sont très différents.

Les corindons sont chimiquement classés dans les oxydes. La géochimie de l'élément O (oxygène) place cet élément comme le plus abondant du globe terrestre. L'aluminium est le troisième élément chimique le plus abondant (après le silicium). On voit que le corindon (Al_2O_3) ne peut pas être un minéral rare. Nous avons déjà précisé que Al et Si ayant des rayons ioniques semblables, les substitutions de l'un par l'autre ne sont pas rares. Le corindon présente donc la particularité de ne pas se former en présence de silice - quartz et corindons ne font pas partie des mêmes paragenèses. En effet :

alumine (Al_2O_3) + silice (SiO_2) \rightarrow silicate d'alumine (Al_2SiO_5).

Les éléments en trace responsables des couleurs caractéristiques des rubis, saphirs et saphirs de couleurs, sont : Cr, Fe, Ti...

Rappelons que l'essentiel de l'exploitation des corindons est de type elluvionnaire (dépôt pratiquement sur place), ou alluvionnaire (dépôt transporté à des distances variables par les cours d'eau - placers).

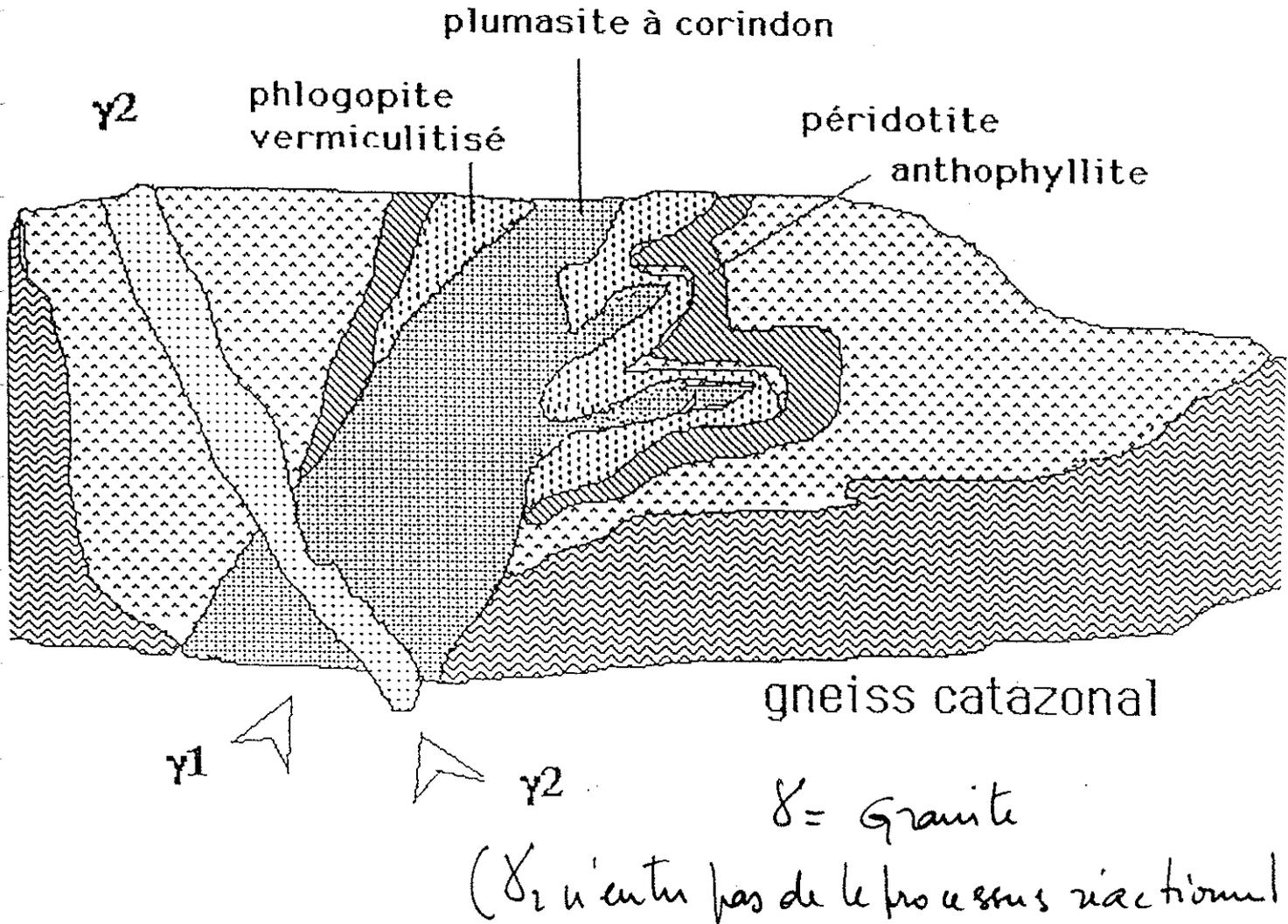
Les roches à corindons sont nombreuses, nous tâcherons de les citer dans l'ordre suivi jusqu'à présent et, nous essaierons autant que possible de détailler leur origine et l'exploitation des gisements célèbres.

Tout d'abord rappelons que le rubis est cité en inclusion dans le diamant (Williams, 1932). Une genèse mantellique possible du corindon n'est pas à exclure.

Dans les roches à corindons d'origine plutonique, citons le corindon comme minéral d'endomorphisme au contact de syénite néphéliniques - la néphéline est un feldspathoïde hexagonal ; $\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$. L'abondance d'aluminium donne une syénite à corindons.

Le corindon cristallise également dans des pegmatoides réactionnelles (plumasites) formées par désilicification progressive d'un magma granitique au contact d'une péridotite ou en climat catazonal (cf. fig. 5.14 bis).

FIGURE 5.14.BIS - (d'après cours DUG de B. Lasnier)



Les corindons issus des roches plutoniques sont toujours bleus. Les gisements pegmatitiques célèbres sont : Cachemire et Sri-Lanka. Des corindons d'origine métamorphique existent également à Sri-Lanka.

Parmi les roches à corindons d'origine volcanique, citons les trachytes à corindons ($700^{\circ}\text{--}800^{\circ}\text{C}$; 7 à 8 kbar) qui sont des équivalents effusifs des syénites.

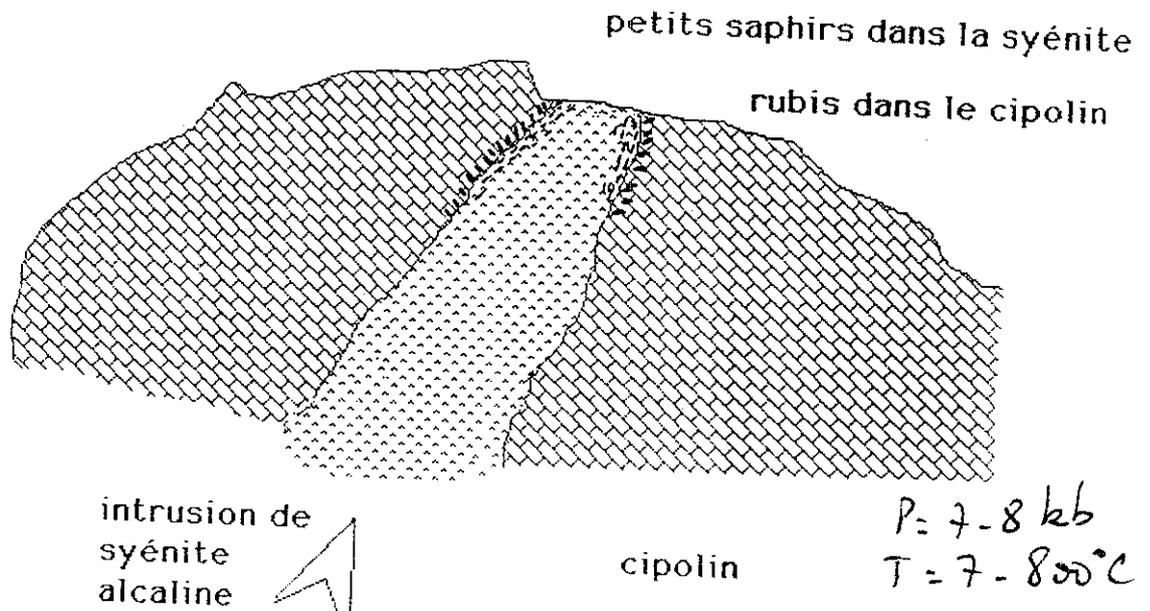
Les corindons existent également en xénoctistaux dans des basaltes. Ils se présentent sous forme de prismes corodés et sont emballés dans des basaltes qui les ont arrachés à la base de la croûte terrestre fondue. Citons une exploitation active des saphirs d'origine basaltique au Cambodge, en Thaïlande (Bo Ploi), Madagascar et en Australie. Les saphirs du Montana (Etats-Unis) sont également d'origine volcanique. En France les saphirs de Coupet (près de Langeac) et Croustet (près du Puy) sont d'origine basaltique mais ne sont pas exploités, bien qu'ayant donné autrefois de belles pierres.

Parmi les roches à corindons d'origine métamorphique nous évoquerons essentiellement les roches à corindons issues du métamorphisme général (ou régional). Les roches à corindons issues du métamorphisme de contact sont d'un intérêt gemmologique moindre (corindons dans les émeris - formation d'émeris par métamorphisme de la bauxite au contact d'un massif granitique par exemple - émeri de Haxos - Grèce).

Donc, parmi les roches à corindons dont l'origine est liée au métamorphisme général citons :

- les corindons formés en milieu calcoïque (Sri-Lanka, Birmanie, Kenya, Tanzanie, Pakistan, Viet-Nam). Les conditions de pression et température sont celles du faciès granulite : 7-8 Kb, 700-800°C. La figure 5.15 illustre ce type de formation appliqué à une intrusion de syénite alcaline dans un cipolin à Sri-Lanka. L'article "Dans la vallée des rubis" rédigé par E. Gübelin - paru dans la revue de l'A.F.G. n°109 déc. 91- illustre ce type de formation à Mogok.

FIGURE 5.15 - (d'après cours B. Lasnier) tiré de Subramaniam



- les corindons formés dans les gneiss et granulites hyperalumineux catazonaux

- les corindons des éclogites à corindons, qui donnent de petits cristaux tabulaires associés au rutile. Parfois une couronne réactionnelle autour du corindon traduit la déstabilisation de l'assemblage antérieur. Par exemple la déstabilisation d'une éclogite à disthène aboutit à :
disthène → saphirine → spinelle → corindon → zoisite.

La formation du corindon par rétro-morphose a été décrite par Lacroix (stauroélite entourée d'une couronne réactionnelle de corindon et spinelle ou andalousite transformée en corindon plus spinelle vert), par Maury (cf. Thèse de Troisième Cycle de B. Lasnier).

5.4.4 Genèse de l'émeraude

Cyclosilicate d'aluminium et de béryllium avec présence de chrome, l'émeraude est un minéral rare, car tout comme le rubis, sa cristallisation repose sur la rencontre exceptionnelle de roches acides (pour fournir le béryllium) et de roches basiques (pour fournir le chrome).

La genèse de l'émeraude est très particulière, et diffère totalement de celle des autres béryls (aigue-marine, héliodore, morganite...). On distingue deux modes de formation dont l'un est unique au monde, se situe en Colombie et surtout, reste encore partiellement inexpliqué :

- l'émeraude dans les roches calcaires est présente dans d'étroites veines filonniennes de calcites - paragenèse : pyrite, dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ankérite (variété de dolomite où Mg est remplacé en grande partie par Fe), quartz, fluorite, albite, parisite ($\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$), apatite - rose à Muzo (G. Bosshart, 1990), et euclase bleue à Gachalá (G. Bosshart, 1990). Ces veines blanches sont en intrusion dans une roche calcaire bitumineuse noire. Aucun phénomène métamorphique, hydrothermal, ou autre n'a été clairement mis en évidence pour expliquer l'apparition d'une telle association minérale (présence du chrome dans un calcaire ?).

- tous les autres gisements actuellement exploités dans le monde sont des gisements où la présence du chrome a pu être reliée à un métamorphisme régional caractérisé par la présence de micaschistes, et de serpentinites encaissant des roches acides ou hyperacides (pegmatitique au Brésil, au Zimbabwe à Sandawana et dans le tout nouveau gisement de Madagascar).

5.4.5 Diverses gemmes de pegmatites

Nous avons vu plus haut, l'intérêt que les gemmologues accordent aux pegmatites (cf. 5.3.3.d). D'un point de vue minéralogique, nous avons évoqué les pegmatites granitiques qui constitue l'essentiel de notre propos.

Nous commencerons par citer les gemmes à béryllium. Ce faisant, nous souhaitons proposer une classification des gemmes différente de celle du chapitre 4 et souligner ainsi, l'intérêt que nous portons à la présentation originale de l'ouvrage de P. Bariand et al. " Les minéraux, leurs gisements, leurs associations."

Tout au long de ce paragraphe, nous inclurons entre parenthèses les minéraux associés aux gemmes évoquées.

Les variétés aigue-marine, béryl vert et héliodore (pour les trois variétés : topaze, jamais tourmaline sauf exceptionnellement schorlite, euclase, chrysobéryl, phénacite, hambergite, spodumène) se présentent en cristaux de qualité gemmes dans diverses pegmatites granitiques potassiques. La morganite (kunzite, tourmaline rose), du fait de la présence de lithium, est principalement exploitée dans les pegmatites granitiques sodolithiques (Na+Li).

La phénacite (béryl, topaze, chrysobéryl...) d'une genèse identique au béryl lui est associée dans les pegmatites granitiques, mais présente également les mêmes occurrences que l'émeraude (cf. infra).

L'alexandrite (émeraude, phénacite - Oural) est présente dans les pegmatites granitiques en intrusion dans les micachistes. Les autres

chrysobéryls se forment également dans les pegmatites granitiques, mais sont - grâce à leurs grandes résistances mécaniques - surtout exploités en alluvions (graviers gemmifères de Sri-Lanka).

L'euclase (topaze, béryl...) présente des cristallisations gemmes dans les pegmatites granitiques.

La topaze (tourmaline rose, verte, microcline, albite, orthose, jamais béryl sauf morganite, ni spodumène sauf kunzite) se présente essentiellement en qualité gemme dans les pegmatites granitiques sodolithiques du Brésil, et les mines de Pala en Californie.

Nous rappelons ici que la tourmaline rencontrée en gemmologie est le minéral "elbaïte" du groupe des tourmalines. L'elbaïte (morganite, topaze, quartz, microcline) est surtout exploitée dans les pegmatites granitiques sodolithiques de Madagascar.

L'amazonite (quartz enfumé, albite, fluorite, topaze, phénacite) est présente dans les pegmatites granitiques. L'orthose y est associée lorsque la pegmatite est potassique (K) - Madagascar, Italie.

L'améthyste se rencontre dans les pegmatites granitiques de Madagascar, Zambie et Namibie ; elle est aussi exploitée dans les géodes de basaltes (Brésil, Uruguay) et les filons à quartz. L'agate est présente dans les épointes de filons ou en nodules secondaires dans d'anciennes roches volcaniques siliceuses (Idar-Oberstein).

5.4.6 Les conditions de formation du jade

Nous rappelons qu'en gemmologie l'appellation "jade" désigne deux minéraux différents : la jadéite (pyroxène $\text{Na Al (Si}_2\text{O}_6)$ - cf. chapitre 4) et la néphrite (amphibole de composition intermédiaire entre la trémolite - $\text{Ca}_2 \text{Mg}_5 (\text{Si}_4\text{O}_{22}) (\text{OH,F})_2$ - et l'actinote - où le fer se substitue en partie au magnésium de la trémolite et crée parfois une couleur bleue. L'appellation jade du Transvaal est aujourd'hui une appellation interdite correspondant à une variété massive de grossulaire.

Comme toute amphibole, la néphrite est le produit de l'hydratation de pyroxènes. On peut grossièrement schématiser la transformation comme suit : $2 (\text{Si}_2\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O} + \text{Si}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}$.

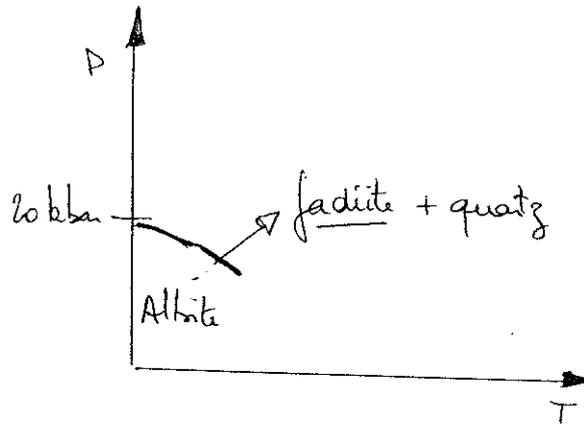
La formation de la jadéite est exclusivement liée au métamorphisme Haute Pression de l'albite - feldspath assez répandu dans l'écorce terrestre.

Suite à une forte substitution de l'aluminium par Cr^{2+} et en présence très faible, voir en l'absence totale de la substitution de Al par Fe, on obtient la chromojadéite - variété tant appréciée pour sa couleur vert émeraude.

La jadéite se forme exclusivement dans des conditions de pressions et températures telles que l'albite donne jadéite + quartz (cf. fig. 5.16).

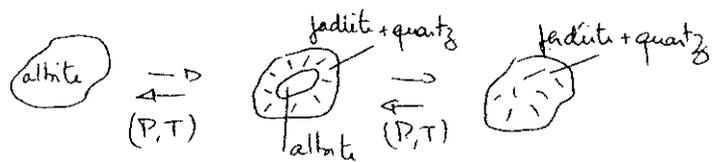
La réaction s'écrit : $\text{Na Al (Si}_2\text{O}_6) + \text{Na Al(Si}_2\text{O}_6) + \text{SiO}_2$.

FIGURE 5.16 DOMAINE DE STABILITE DE L'ALBITE DE LA JADEITE ET DU QUARTZ
(d'après cours DUG B. Lasnier)



Le métamorphisme peut être complet ou non (cf. fig. 5.17)

FIGURE 5.17 (d'après cours DUG B. Lasnier)



5.5 EXEMPLE ILLUSTRATIF EN GUISE DE CONCLUSION

LES PEGMATITES DE VOLHYN

Nous souhaitons décrire ici, les pegmatites de Volhyn que Madame L. Touret Conservateur de la collection de minéraux de l'école des Mines de Paris a présentées à Paris puis à Nantes en 1992.

Volhyn (Ukraine) est situé en plein centre du Kazakhstan au Sud Ouest de Kiev. Ces pegmatites connues depuis 1920, sont exploitées depuis une quarantaine d'années. Ces pegmatites constituent des phénomènes de cristallisation qui peuvent faire rêver les gemmologues.

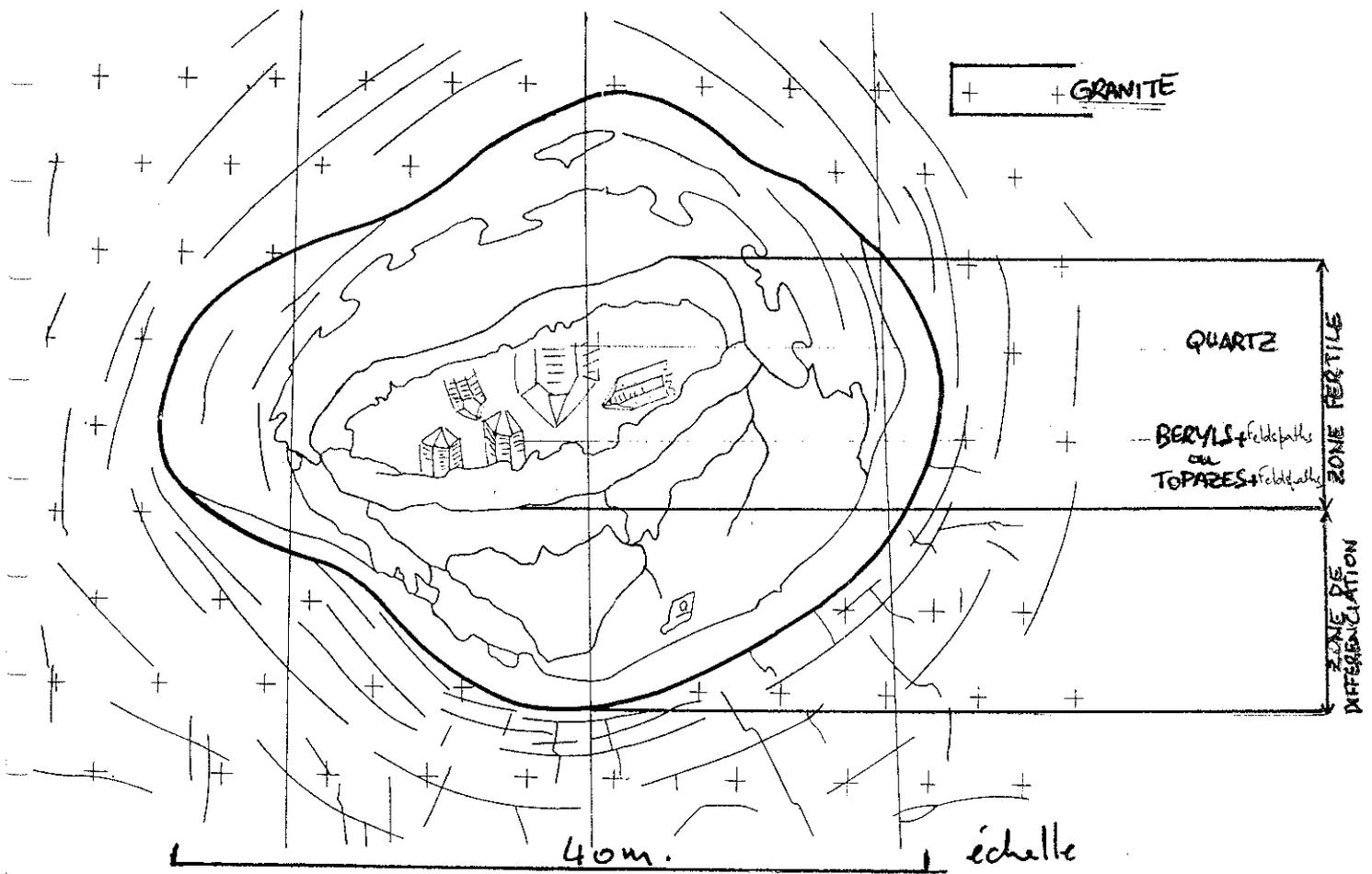
Nous rappelons que le terme de pegmatite correspond à la texture d'une roche. Ces pegmatites à chambre (dimensions approximatives : 40m de large sur 20 m de haut sur quelques dizaines de mètres de long) sont inclus dans un granite particulièrement pauvre en eau. Ce fait est important car il s'oppose aux processus d'altérations et par conséquent favorise une bonne cristallisation de la roche magmatique (le plus gros cristal de quartz trouvé pesait 7 tonnes).

L'exceptionnelle cristallisation de ces pegmatites s'exprime non seulement par la dimension des cristaux, mais surtout par la cristallisation entière de la chambre. En effet, elle approche au plus près ce que les minéralogistes avait pu décrire théoriquement dans les mêmes conditions. Quatre vingt seize minéraux différents ont été recensés. Les minéraux primaires sont à 95% du quartz les 5% restant sont constitués de béryl ou topaze ou encore d'autres minéraux comme opale, calcédoine, fluorite, phénacite, ou en plus faibles quantités, pyrite, rutile, zircon, apatite, tourmaline... Les cristaux de quartz exploités présentent des propriétés piézoélectriques supérieures à celle des cristaux de quartz synthétiques fabriqués pour l'industrie.

La figure 5.17 présente une coupe de pegmatite de Volhyn où l'on notera au centre : la zone fertile où l'on trouve les cristaux de quartz cristallisés à partir du plafond et les cristaux de feldspaths et topazes ou feldspaths et béryls cristallisés sur son plancher (on peut y découvrir quelques cristaux de quartz épars tombés du plafond). Topazes et béryls ne sont jamais associés dans une même pegmatite. Entre la zone fertile et l'extérieur de la chambre une zone de différenciation à texture pegmatoïde où l'on rencontre de nombreux feldspaths toujours associés à du quartz.

Parmi les cristaux de béryls décrits, on a pu retrouver sur le marché français des cristaux d'héliodore d'une trentaine de centimètres de long parfaitement gemmes présentant de nombreuses figures de dissolution.

FIGURE 5.18 COUPE SCHEMATIQUE D'UNE PEGMATITE (VOLHYN)



5.6 BIBLIOGRAPHIE

5.6.1 Citation

G. Gabriel. Les Sciences de la Terre aux XVII^e et XVIII^e siècles. Naissance de la géologie. Paris. Albin Michel, 1990.

5.6.2 Lectures

C. Allègre. L'écume de la Terre. Fayard, 1990.

J-P. Bard. Microtextures des roches magmatiques et métamorphiques. Masson, Paris 1990.

P. Bariand, F. Cesbron, J. Geoffroy. Les minéraux, leurs gisements, leurs associations. Vol. 1, 2, 3. Orléans : les éditions du B.R.G.M. 1984.

P. Bariand, J-P. Poirot et al. Larousse des pierres précieuses, fines, ornementales, organiques. Paris : Larousse, 1985.

B. Bayly Introduction à la pétrologie traduit de l'américain par J. Kornprobst et D. Velde. Masson, 1976.

G. Bosshart "Les émeraudes de Colombie" article paru dans la Revue de Gemmologie de l'Association Française de Gemmologie n°105, n° 106 & 107, traduction A. Brand, 1991.

E. Buffetaut et J.C. Rage "Vertébrés fossiles et collisions continentales" article paru dans le Courrier du C.N.R.S. n°76, 1990.

A. Cazenave "le géoïde terrestre" article paru dans le Courrier du C.N.R.S. n°76, 1990.

J-M. Carron et al. Comprendre et enseigner la planète Terre. Editions Orphys, 1992.

V. Courtillot "l'activité volcanique à l'origine de l'extinction des espèces ?" article paru dans le Courrier du C.N.R.S. n°76, 1990.

J. Dercourt et J. Paquet. Géologie. objets et méthodes. Bordas, Paris, 1990.

Encyclopaedia Universalis (articles) : Altération des roches (G. Pédro). Andésites et basaltes (J-P. Carron & A. Maury). Antécambrien (M. Lelubre). Calcaires (C. Pomerol). Dérive des continents (J. Tuzo Wilson). Eclogites (G. Guitard). Géochimie (R. Letolle). Géochronologie (R. Letolle). Géodynamique (J. Goguel). Géologie - la géologie contemporaine (J. Goguel). Géomagnétisme (E. Thellier). Géophysique (J. Coulomb). Gisements métallifères (M-J. Pavillon). Granites (M. Lelubre - G. Pédro & M. Robert). Grenats (G. Guitard). Grès (C. Pomerol). Magmatiques *roches* (M. Lelubre). Métamorphiques *roches* (G. Guitard). Métamorphisme (G. Guitard). Météorite (P. Pellas). Orogenèse (J. Aubouin). Oxydes et hydroxydes (J. Bolfa). Paléogéographie (G. & H. Termier).

Paléontologie (J. Piveteau). Pétrographie (M. Lelubre). Pétrologie (A. Weisbrod). Pressions *physique et chimie des hautes* (B. Vodar & J. Romand - B. Le Neindre & B. Oksengorn). Primaire ère (H. & G. Termier). Schistes (C. Pomerol). Secondaire ère (A. Jauzein). Sédimentologie (A. Vatan). Séismes et sismologie (R. Gaulon). Spinelles (J. Bolfa). Stratigraphie (H. & G. Termier). Tectonique des plaques (J. Aubouin). Tectonophysique (J. Aubouin). Températures *physico-chimie des hautes* (F. Cabannes). Terre (J. Kovalevsky - J. Goguel - E. Schatzman). Tertiaire ère (C. Pomerol). Téthys (O. Monod). Thermomètre géologique (M. Javoy). Ultrabasiques *roches* (G. Pédro - A-B. Delmas). Uniformitarisme (A. Jauzein). Volcanisme et volcanologie (R. Coque - H. Tazieff & J-C. Sabroux).

Encyclopaedia Universalis (Thésaurus) : Filons, Latérites, Lherzolites, Pegmatites.

A. Foucault et J-F. Raoult. Dictionnaire de géologie, Masson, 1988.

Giardini et al. "Biotite as a primary inclusion in diamond" Am. Miner. 1974, 59, 783-789.

E. Gübelin "Dans la vallée des rubis" article paru dans la Revue de Gemmologie de l'Association Française de Gemmologie n°109, 1991.

P. C. Keller Gemstones and their origins. Van Nostrand Reinhold, New-York, 1990.

J. Lameyre. Roches et minéraux. Dorin, Paris. 1986.

B. Lasnier. Thèse de Troisième Cycle, 1970.

B. Lasnier. Thèse d'Etat, 1977.

B. Lasnier. Géodynamique interne. DEUG B1. Faculté des Sciences et Techniques. Université de Nantes. 1989.

B. Lasnier. Minéralogie. DEUG B2. Module G5. Faculté des Sciences et Techniques. Université de Nantes.

A-M. Marie-Combout. Thèse de Troisième Cycle : Déformation de météorites, identification au M.E.T. Institut des Sciences de la Nature de l'Université de Nantes, 1983.

M. Mattauer. Monts et merveilles. Hermann, Paris. 1989.

B. Melissa et al. "Age, Origin, and Emplacement of Diamonds" article paru dans Gems & Gemology vol. 27 n°1, spring 91. Gemological Institute of America. Santa-Monica (USA), CA 90404.

R. Metz. Pierres nobles. Pour le texte français Hatier, Paris. 1967.

P. Nicolini Géologie et exploration minière. Technique et Documentation - Lavoisier, 1990.

J-P. Poirot. Eléments de gemmologie. Paris, Institut National de Gemmologie.

W. Schumann. Pierres et minéraux. 3^{ème} édition. Delachaux & Niestlé, éditeurs, Neuchâtel-Lausanne-Paris. 1979.

A. Souriaud-Thévenard "le noyau vu par la sismologie" article paru dans le Courrier du C.N.R.S. n°76, 1990.

5.6.3 Sources des illustrations

Figures 5.1 & 5.3 : M. Mattauer. Monts et merveilles. Hermann, Paris. 1989.

Figure 5.2 : d'après "le Grand Atlas Mondial de la Sélection du Reader's Digest 8^{ème} édition. Sélection du Reader's Digest S.A. 1970, Paris 7^{ème}, et Brown. Dans "Comprendre et enseigner la planète Terre". J-M. Carron. Editions Orphys, 1992.

Figure 5.2 bis : B. Lasnier Géodynamique interne DEUG B1, Faculté des Sciences et des Techniques de l'Université de Nantes, 1991-1992.

Figure 5.4 : Dietz et Holden.

Figure 5.5 : J. Mason

Figure 5.6 : Isaacks et al.

Figure 5.10 : P.J. Wyllie

Figure 5.10 bis : B. Hager et al.

Figures 5.4, 5.5, 5.6, 5.10 et 5.10 bis : dans L'écume de la Terre. C. Allègre, Fayard, 1990.

Figures 5.7, 5.9 & 5.12 : C. Allègre. L'écume de la Terre. Fayard, 1990.

Figure 5.8 : V. Courtillot, Le Courrier du C.R.N.S. n° 76, 1990.

Figure 5.10 ter : J-M. Carron et al. dans Comprendre et enseigner la planète Terre. Editions Ophrys, 1992.

Figure 5.11 : B. Lasnier. DEUG B1. Faculté des Sciences et Techniques. Université de Nantes.

Figure 5.12 bis : Bowen, dans DEUG B1. B. Lasnier. Faculté des Sciences et des Techniques. Université de Nantes.

Figure 5.12 ter : Streickeisen. Bulletin du Centenaire de la Société Géologique de Belgique, 1974.

Figure 5.13 : A. Weisbrod. Pétrologie, Encyclopaedia Universalis, E.U. S.A., Paris, 1985.

Figure 5.13 bis : Giardini et al. "Biotite as a primary inclusion in diamond" Ame. Miner. 1974, 59, 783-789.

Figure 5.13 ter : K. Smulikowski. Eclogites. Encyclopaedia Universalis, E.U. S.A., Paris, 1985

Figure 5.14 : N.V. Sobolev. Eclogites. Encyclopaedia Universalis
E.U. S.A., Paris, 1985.

Figure 5.14 bis & 5.15 : aimable communication de B. Lasnier.

Figure 5.16 & 5.17 : cours DUG de B. Lasnier.

Figure 5.18 : aimable communication de L. Touret.

CHAPITRE 6

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE
ADAPTEES A
L'ETUDE DES GEMMES

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

- 6.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

 - 6.2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X
 - 6.2.1 Le diffractographe, transitions électroniques et loi de Bragg
 - 6.2.2 Identification d'une variscite par diffraction X

 - 6.3 LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
 - 6.3.1 Principe de fonctionnement
 - 6.3.2 Exemples d'imagerie au M.E.B.
 - 6.3.3 Exemples d'analyse au M.E.B.

 - 6.4 LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

 - 6.5 L'ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

 - 6.6 LA MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING

 - 6.7 LE LUMINOSCOPE®

 - 6.8 LA MICROSONDE LASER A EFFET RAMAN
 - 6.8.1 L'effet Raman
 - 6.8.2 Spectrométrie Raman
 - 6.8.3 Organisation d'une microsonde LASER à effet Raman
 - 6.8.4 Applications gemmologiques

 - 6.9 LA SPECTROPHOTOMETRIE U-V, VISIBLE, I-R
 - 6.9.1 Principes de spectrophotométrie
 - 6.9.2 La spectrophotométrie U-V, v. et ses applications gemmologiques
 - 6.9.3 La spectrophotométrie I-R et ses applications gemmologiques

 - 6.10 LA SPECTROMETRIE DE MASSE
 - 6.10.1 Principe de la radiochronologie et spectromètre de masse
 - 6.10.2 Essai de datation et détermination de l'origine des émeraudes par la méthode Rb/Sr

 - 6.11 AUTRES TECHNIQUES DE LABORATOIRE
 - 6.11.1 La R.M.N. ,la R.P.E. , l'effet Mossbauer
 - 6.11.2 La microthermométrie des inclusions fluides
 - 6.11.3 Les dépôts de carbone dur
-

6.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Ce chapitre présente une à une les différentes techniques de laboratoire auxquelles les gemmologues peuvent avoir recours lorsque les identifications traditionnelles n'aboutissent pas.

Le début du chapitre est consacré aux techniques utilisant les rayons X (source et émission). Un exemple (au moins) illustre la présentation de chaque appareil, ceci ne suffit pas pour être complet, mais tel n'est pas notre objectif. La curiosité, que ces techniques doivent susciter, sera relayée par les manipulations effectuées en travaux pratiques.

Nous abordons également certaines techniques très pointues et dont les contributions gemmologiques sont très discrètes. L'essentiel est de pouvoir les situer en tant que telles, nul ne peut prédire laquelle de celle-ci jouera un rôle important dans les prochaines années (spectrographie de masse, microsonde Raman miniaturisée...).

La microsonde nucléaire PIXE (émission de rayons X induite par un petit accélérateur de particules) non disponible à l'Université de Nantes n'est pas présentée dans ce chapitre et pourtant elle a déjà fait l'objet d'une publication gemmologique intéressante : "A Study of Natural and Synthetic Rubies by PIXE" par S. M. Tang et al. (vol. 43 n°2 APPLIED SPECTROSCOPY 1989) - aimable communication de P. Entremont.

Après quelques identifications ou analyses diverses effectuées grâce à ces moyens technologiquement sophistiqués, une constatation s'impose : il n'existe pas un appareil magique à qui l'on pourrait confier tous les problèmes de gemmologues.

Au contraire, ces appareils constituent un ensemble (au même titre que le réfractomètre, le spectroscope à main et le dichroscope en gemmologie traditionnelle) dont le gemmologue devra parfaitement maîtriser la complémentarité.

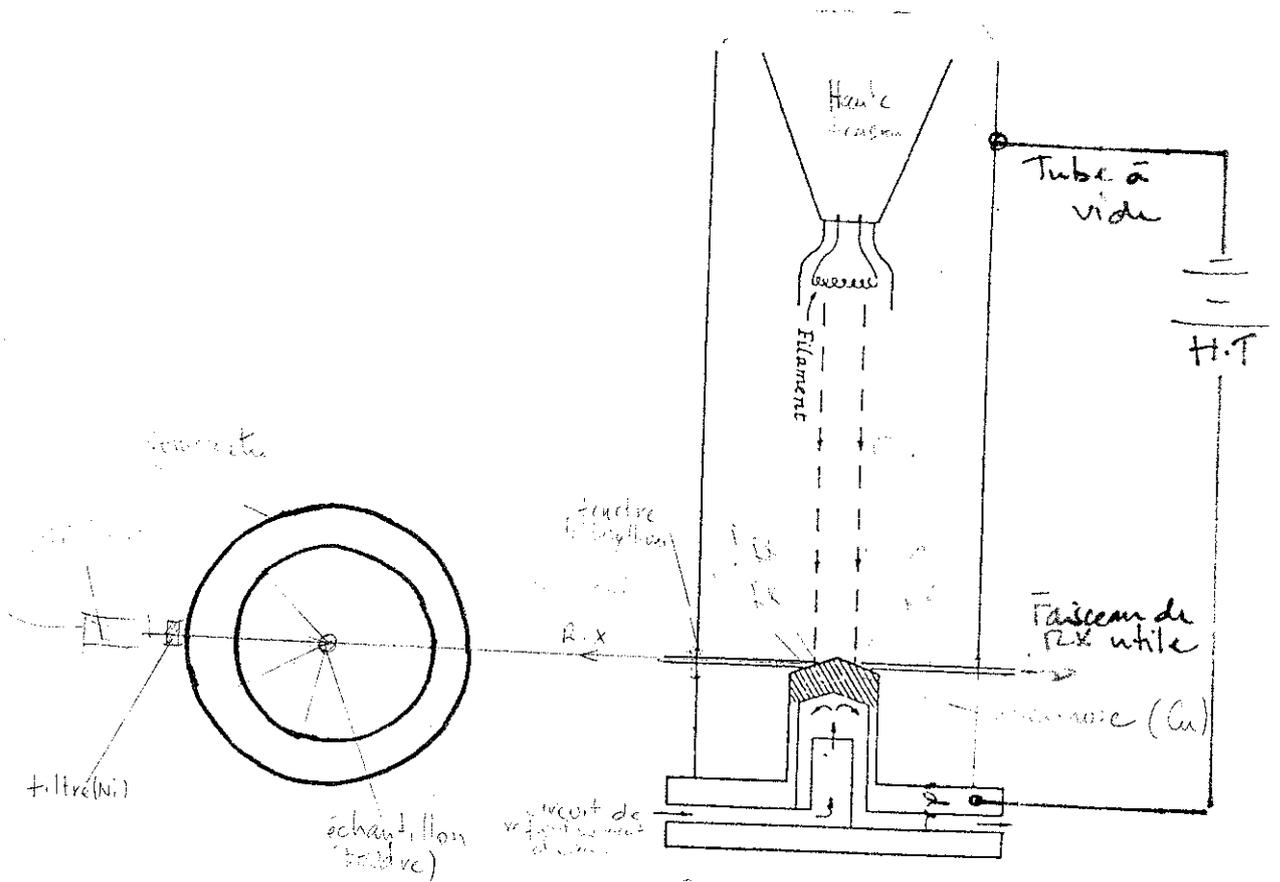
Le développement de ces techniques est récent (surtout en gemmologie) et les tâtonnements qui caractérisent certaines analyses sont parfois récompensés par des découvertes inattendues comme celle que nous présentons en 6.3.2 (cathodoluminescence sur un diamant).

Le paragraphe sur les dépôts de carbone dur termine ce chapitre. A l'évidence, ceci ne constitue pas une technique d'identification. Et pourtant, cette communication n'est-elle pas aujourd'hui, la seule à vraiment nous garantir un coup d'avance sur les marchands de supercheries (marchands de synthétiques, de gemmes traitées...) qui ne peuvent pas à cette date, utiliser ces techniques toutes nouvelles (mais qui n'en doutons pas) les utiliserons d'ici quelques années pour corser un peu plus le jeu du gendarme et du voleur dans lequel chacun doit bien connaître son camps (gemmologues et/ou marchands et/ou honnêtes gens) ?

6.2 LA DIFFRACTION DES RAYONS X

6.2.1 Le diffractographe, transitions électroniques et loi de Bragg

FIGURE 6.2.0 - Organisation d'un diffractographe



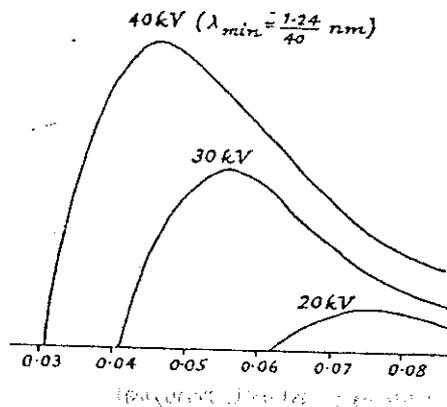
L'introduction aux transitions électroniques est en section 2.6.
 Rappelons que l'émission de rayons X donne lieu à deux types de spectres :

- 1/ un spectre de raies d'émission discontinu caractéristique de la composition chimique de l'anticathode et,
- 2/ un spectre d'émission continu dont l'intensité est uniquement fonction de la tension (en kilovolts) appliquée à l'anticathode (cf. fig. 6.2.1).

Dans un diffractographe, la production des rayons X, est assurée en général, par une anticathode de cuivre et seule l'émission discontinue sert à la mesure. L'échantillon sera placé entre la source de rayons X et un goniomètre, un analyseur monocanal ou multicanal (cf. 6.2.0).

FIGURE 6.2.1

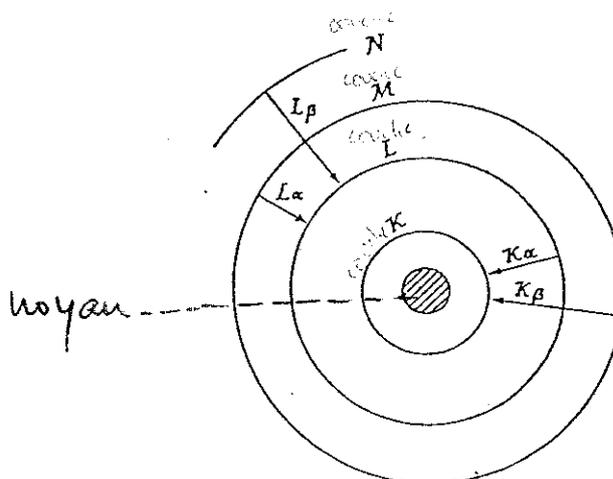
DIAGRAMME DE FOND CONTINU DU RAYONNEMENT X



Les transitions électroniques (cf. 2.6.2) se produisant au niveau de l'anticathode de cuivre sont schématisées sur la figure 6.2.2.

FIGURE 6.2.2

DENOMINATIONS DE DIFFERENTES TRANSITIONS ELECTRONIQUES



Une fenêtre en béryllium est aménagée près de l'anticathode pour permettre une évacuation des rayons X (produits dans le vide) uniquement en regard de l'échantillon (cf. fig.6.2.0).

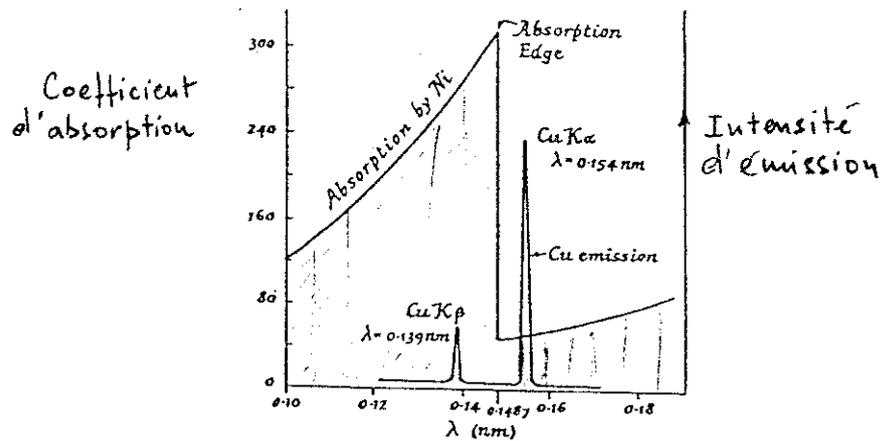
L'émission X du cuivre deviendra quasi monochromatique après passage au travers d'un filtre au nickel. Ce filtre sélectif absorbe les émissions de faible intensité (K_{β} , L, M...) et laisse uniquement passer les raies K_{α} ($K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont très proches et l'on peut considérer l'émission comme quasi monochromatique). Les filtres sélectifs sont constitués d'éléments chimiques dont le numéro atomique est égal à $Z-1$ du numéro atomique de l'élément à filtrer.

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

Seule la raie K_{α} , qui est la plus intense (elle correspond à l'énergie de liaison de la couche électronique K), sera détectée par le scintillomètre. (cf. fig. 6.2.3)

FIGURE 6.2.3

NIVEAU D'ABSORPTION DU NICKEL EN COMPARAISON A L'EMISSION DES RAIES K_{α} et K_{β} DU CUIVRE



La loi de Bragg, nous permet de calculer la distance séparant deux plans réticulaires d'un réseau cristallin. De ce fait, elle permet d'identifier la nature d'un minéral.

Un rayonnement monochromatique incident (l'angle d'incidence θ est appelé angle de Bragg - cf. fig. 6.2.4) est réfléchi par un réseau cristallin. Le rayonnement est également diffracté puisque sa longueur d'onde est compatible avec sa pénétration à l'intérieur du réseau. Le calcul de la différence de marche de deux rayons R_1 et R_2 permet de déduire la distance séparant les deux plans réticulaires P_1 et P_2 .

Le calcul est le suivant (cf. fig. 6.2.5) :
 la différence de marche correspond à la distance supplémentaire que le rayon R_1 va parcourir par rapport au rayon R_2 . Cette différence est égale à $2a$.
 Or $\sin\theta = a/d$, d'où $a = d \sin\theta$, et donc $2a = 2d \sin\theta$.

FIGURE 6.2.4

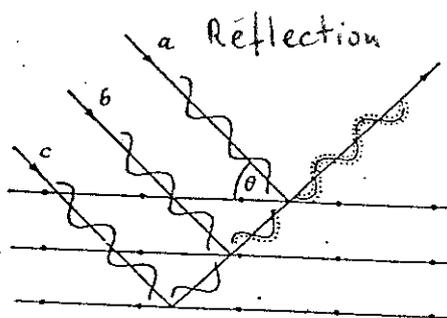
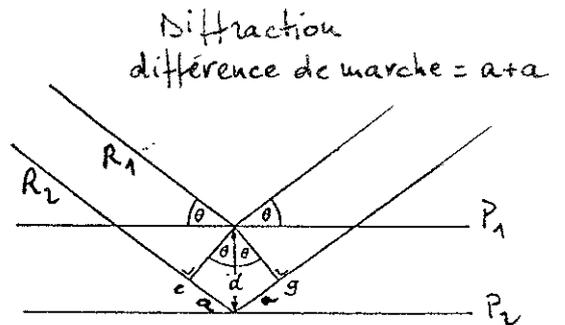


FIGURE 6.2.5



LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

Bragg a montré que la diffraction atteint une intensité maximum quand $2a = \lambda$. (λ étant la longueur d'onde de l'émission - ici $\lambda=0,154\text{nm}$).

La loi de Bragg se résume donc à : $\lambda = 2d \sin\theta$

6.2.2 Identification d'une variscite par diffraction X

Cette méthode destructive est très peu utilisée pour l'identification des gemmes mais, ne serait-ce que sur le plan didactique, elle est essentielle. Elle est très importante en minéralogie, et dans le cas d'une variscite (cf. 4.3.6), cette méthode est bien pratique car les moyens gemmologiques traditionnels ne sont pas toujours suffisamment fiables pour la distinguer de la turquoise.

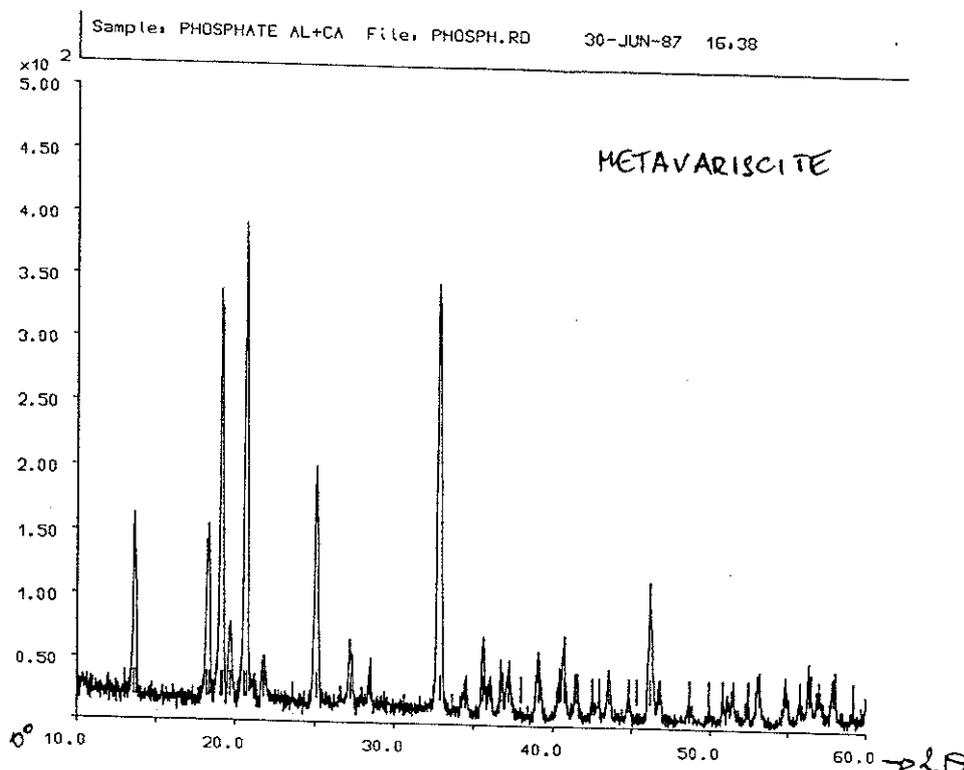
La préparation de l'échantillon consiste à obtenir par broyage une petite quantité (la valeur d'une tête d'épingle) d'une poudre très fine du cristal à identifier. Les microcristaux constituant cette poudre sont statistiquement orientés dans toutes les directions de l'espace.

L'échantillon (frotis) est placé sur une lame de verre dépoli (structure amorphe) au centre d'un goniomètre qui permettra de repérer sous quels angles θ , les intensités de diffraction sont maximales.

Le spectre obtenu est reporté sur la figure 6.2.6.

FIGURE 6.2.6

DIFFRACTOGRAMME DE RAYONS X D'UNE METAVARISCITE



LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

Sur un papier millimétré, on peut reporter les valeurs de 2θ correspondantes à chaque pic. Par suite les tables dites tables de Rose nous donnent directement les valeurs de d (distance entre les plans réticulaires).

Seuls les quatre pics les plus intenses sont retenus et seront comparés à ceux répertoriés dans un fichier dit fichier A.S.T.M. (Pour une recherche de phase, on utilise les quatres ou six raies les plus intenses, puis pour l'identification complète on vérifie beaucoup plus de raies et actuellement on les simule - communication de J-L. Mansot.)

La figure 6.2.7 reproduit la fiche A.S.T.M. de la métavariscite. On y retrouve les valeurs des d correspondant aux différentes intensités (I/I_1). On vérifie que les valeurs obtenues sur notre variscite sont au moins identiques pour les quatre plus fortes intensités (cf. les quatres premières cases en haut à gauche de la fiche ou colonne d et I/I_1 . Certains décalages pourrait apparaître à cause d'un mauvais étalonnage sur le pic théorique de l'or ($2\theta=38^{\circ}20'$).

FIGURE 6.2.7

FICHE A.S.T.M. DE LA METAVARISCITE

| 15-311 | | | | | | | | | | |
|--|------------------------------|-----------------|------------------|-------|--------------------------------------|---------|------------------------|--------------------------------|----------------|--|
| d | 2.71 | 4.25 | 4.58 | 6.37 | AlPO ₄ ·2H ₂ O | | | | | |
| I/I_1 | 100 | 90 | 80 | 60 | Aluminum Phosphate Hydrate | | | Metavariscite (Klinovariscite) | | |
| Rad. CuK α | A | Filter Ni | Diap. 114.59mm | d Å | I/I_1 | hkl | d Å | I/I_1 | hkl | |
| Cut off | I/I_1 | | | 6.37 | 60 | 110 | 2.16 | 30 | 041,212 | |
| Ref. Geck, Povondra, Slansky, Acta Univers. Carolinae Geologica 162 21-38 (1962) | | | | 4.77 | 50 | 020 | 2.11 | 10b | 330,400 | |
| Sys. Monoclinic | S.G. P2 ₁ /n (14) | | | 4.575 | 80 | 011 | 2.07 | 30 | 410,240 | |
| a 8.47 | b 9.47 | c 5.16 | A 0.894 C 0.545 | 4.43 | <10 | 101 | 2.01 | 10 | 227,032 | |
| α | β 90° | γ | Z 4 Dx 2.535 | 4.25 | 90 | 120,200 | 1.961 | 70 | 331 | |
| Ref. D ₇ 2 | | | | 4.04 | 20 | 111 | 1.933 | 10 | 420 | |
| | | | | 3.52 | 70 | 021 | 1.865 | 20 | 312 | |
| | | | | 3.37 | 20 | quartz? | 1.824 | 20 | 340 | |
| | | | | 3.25 | 30 | 121 | 1.793 | 10 | Indexed by LGB | |
| $f\alpha$ 1.551 | $n\omega\beta$ 1.558 | $f\gamma$ 1.582 | Sign + | 3.12 | 20 | 211 | 1.771 | 20 | | |
| 2V 55° | D 2.54 | mp | Color Pale green | 3.02 | 10 | ni | 1.743 | 10 | | |
| Ref. D ₇ 2nd Edition | | | | 2.90 | 30 | 130 | 1.721 | 30 | | |
| Sample from Lucin, Utah | | | | 2.70 | <10 | ni | 1.670 | 40 | | |
| Very similar data for synthetic material are given by Arlidge, J. Appl. Chem. 13 17-27 (1963). | | | | 2.71 | 100 | 310,221 | 1.646 | <10 | | |
| | | | | 2.65 | <10 | ni | 1.630 | 30 | | |
| | | | | 2.59 | 20 | 002 | 1.612 | 10 | | |
| | | | | 2.50 | 50 | 230,301 | 1.591 | 30 | | |
| | | | | 2.41 | 40b | 320,311 | 1.560 | 10 | | |
| | | | | 2.30 | 50 | 140? | 1.539 | 30 | | |
| | | | | 2.21 | 50 | 321,202 | Plus 13 lines to 1.258 | | | |

351

Dans le spectre présenté, on pourra s'apercevoir (grâce aux tables de Rose) que les deux pics les plus intenses sont inversés.

On notera sur la fiche A.S.T.M. de la variscite les valeurs h,k,l (indexation de Miller) qui sont pour le minéral envisagé les coordonnées (sous forme d'indexation de Miller) des plans réticulaires pour lesquelles on a mesuré 2θ . Ces indexations vont nous permettre de retrouver les dimensions de la maille de la variscite. C'est ainsi qu'elle est identifiée.

6.3 LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

6.3.1 Principe de fonctionnement

Le M.E.B. permet d'observer sur un écran cathodique - imagerie - la surface d'échantillons avec des grossissements compris entre dix fois et cent mille fois (la "définition" est alors à peu près égale à 100 Å et la profondeur de champs est de quelques microns.

Le M.E.B. à effet de champs installé à la Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes depuis 1990, permet d'atteindre des grossissements jusqu'à 180 000 fois. Grâce à une amélioration du rapport signal/bruit une accumulation des images - par confocalisation - est possible, ce qui permet la reconstitution d'images aux profondeurs de champ extraordinaires.

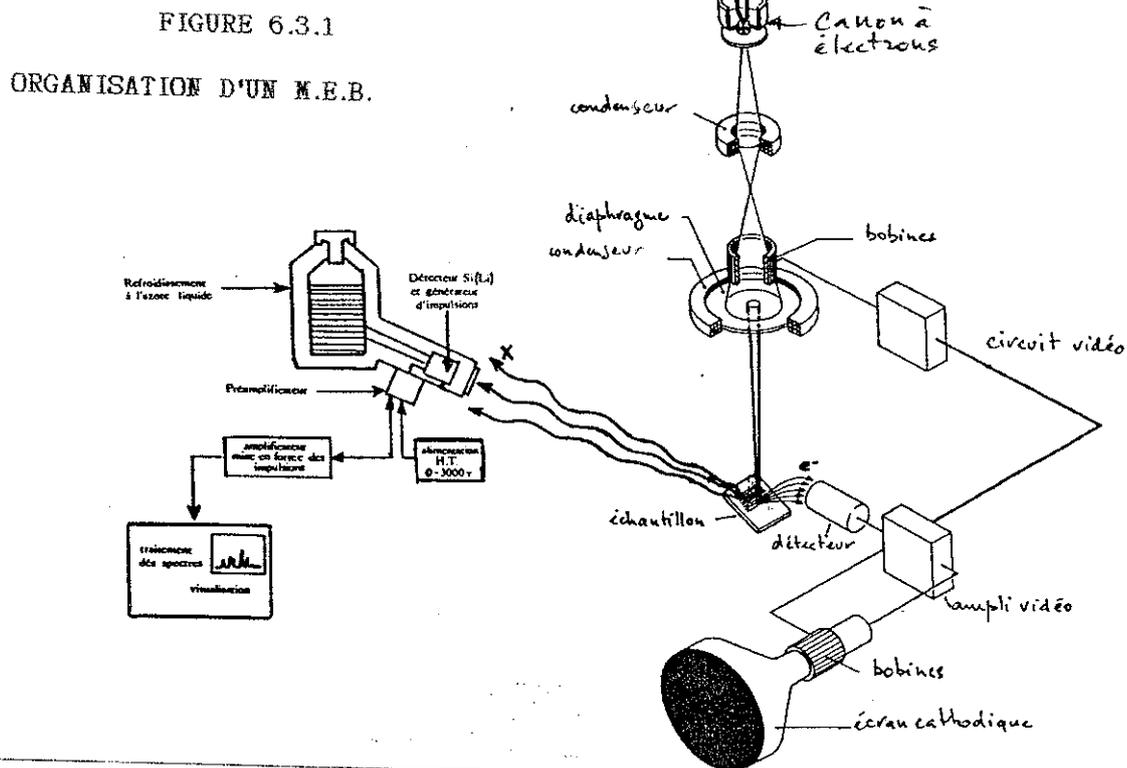
Couplé à un détecteur de photons X (piloté par ordinateur), il permet l'analyse chimique qualitative de la surface de l'échantillon (quelques microns de profondeur). Ce détecteur constitué d'un cristal de silicium dopé principalement au lithium, a la propriété d'être sensible à l'ensemble des rayonnements X émis par tous les éléments chimiques du tableau de Mendeleïev (cf. fig.6.3.2). Le détecteur (une diode Si,Li) refroidi en permanence à l'azote liquide, fonctionne suivant le principe dit de dispersion d'énergie - à distinguer de l'analyse quantitative fournie par les spectromètres à dispersion de longueur d'ondes utilisés sur la microsonde électronique.

Ces analyses (qualitatives) sont présentées sous forme de spectres et leur interprétation donnent les proportions respectives des éléments chimiques constituant l'échantillon.

Les résultats semi-quantitatifs sont présentés sous forme de données chiffrées, et permettent (par exemple) de comparer entre plusieurs échantillons les teneurs respectives en tel ou tel élément.

Du fait des limites de résolution du M.E.B. les éléments chimiques en trop faible quantité (éléments en trace) ou d'un numéro atomique inférieur à celui du bore ne sont pas détectables.

Couplé à un détecteur de photons visibles, le M.E.B. permet de visualiser (au grossissement voulu) l'échantillon en cathodoluminescence (cf. 6.3.2 & 6.7).



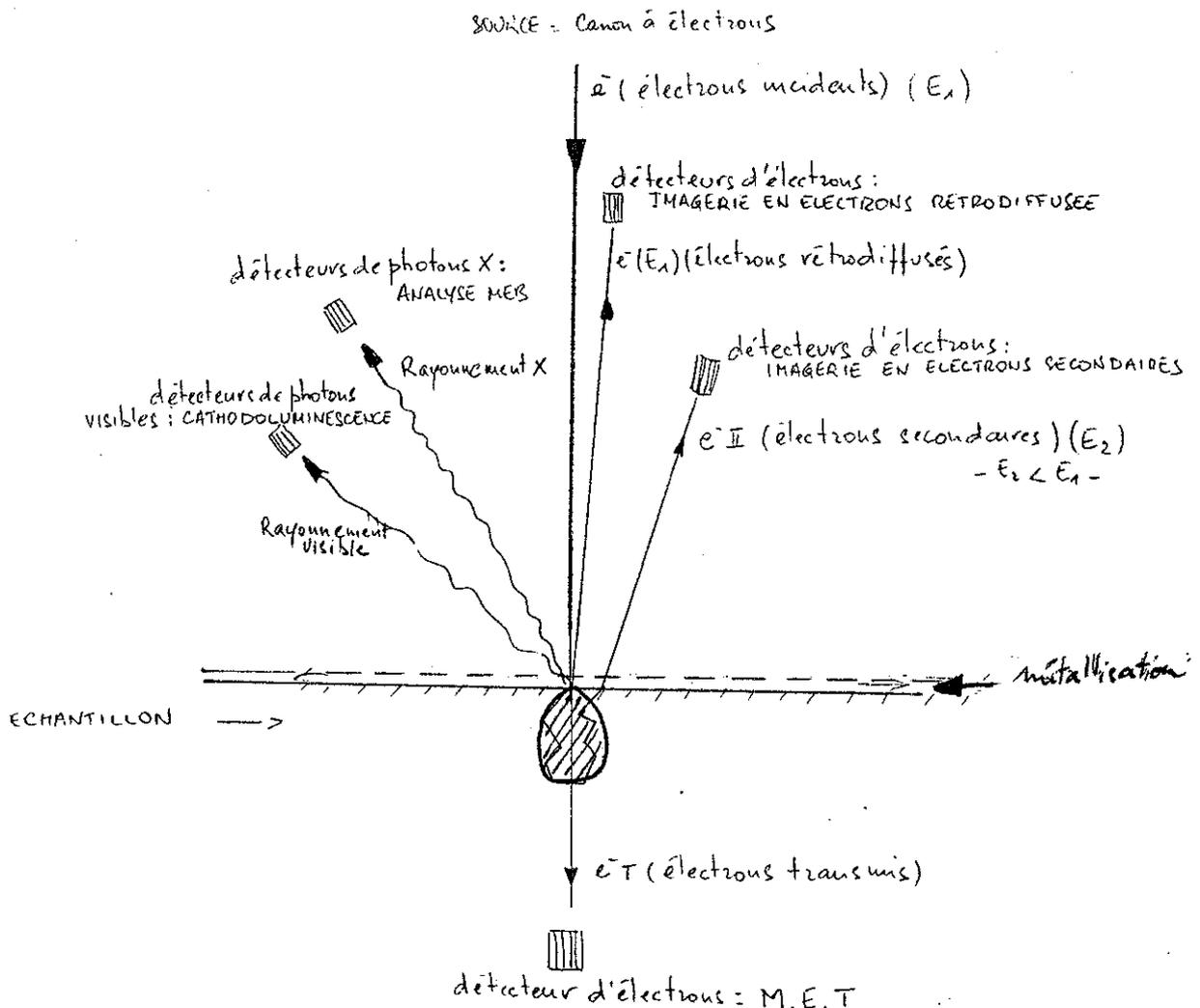
LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

Nous ne reviendrons pas sur le principe du canon à électrons déjà évoqué en 2.6.4, par contre nous souhaitons présenter ici l'interaction de la matière soumise à un bombardement électronique dont l'énergie est celle d'un M.E.B. On notera donc que l'impact des électrons incidents hautement énergétiques (plusieurs kilovolts) sur la matière génère :

- 1/ des électrons rétrodiffusés (d'énergie identique à celle des électrons incidents) qui "ricochent" sur l'échantillon - bruit de fond,
- 2/ des électrons secondaires (d'énergie inférieure à celle des électrons incidents) émis par l'échantillon,
- 3/ des électrons transmis à travers l'échantillon utilisables au M.E.T. (Microscope électronique à Transmission - cf. 6.4),
- 4/ des rayonnements X (cf. 2.6.4) dont les énergies sont mesurables grâce aux détecteurs de photons X - analyse M.E.B., microsonde électronique (cf.6.6),
- 5/ des rayonnements visibles utilisables en cathodoluminescence.

FIGURE 6.3.2

INTERACTION MATIERE - ELECTRONS HAUTEMENT ENERGETIQUE ET APPLICATIONS



Le M.E.B. actuellement utilisé à la Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes peut travailler sous une tension maximum de 30 kilovolts.

Les échantillons à analyser ou/et à observer sont placés dans une enceinte à vide (les dimensions de l'échantillon ne doivent pas dépasser quelques centimètres). Au préalable, ils auront fait l'objet d'une métallisation pour les rendre conducteur de l'électricité et favoriser la dissipation de la chaleur. Cette métallisation se fait sous une cloche à vide et consiste à déposer un *film* de carbone ou d'or palladié (l'épaisseur du dépôt est de l'ordre de la dizaine d'Å). L'échantillon est collé sur un petit support métallique à l'aide d'une colle conductrice de l'électricité (laque d'argent). L'ensemble de ces préparations ne laisse aucune trace indélébile sur l'échantillon.

Une fois métallisé, l'échantillon est placé dans l'enceinte à vide du M.E.B. ($4 \cdot 10^{-6}$ Torr - mm de mercure) est pourra être déplacé dans les trois dimensions, et incliné à volonté.

6.3.2 Exemples d'imagerie au M.E.B.

Tous ces exemples ont été réalisés au laboratoire de gemmologie de la Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes sous la direction de B. Lasnier. Les grossissements précisés sont les grossissements réels.

ULTRASTRUCTURE D'UNE OPALE CACHOLONG

Ces photos présentent l'agencement régulier des sphères de silice. Les présentes sphères ne sont pas d'un diamètre correspondant à une diffraction possible des rayonnements visibles ce qui explique l'absence de feux de l'opale cacholong (\varnothing des sphérules ≈ 227 nm, domaine du visible entre 400 et 700 nm).

PHOTO N°6.3.1 (G= $\times 5\ 000$)

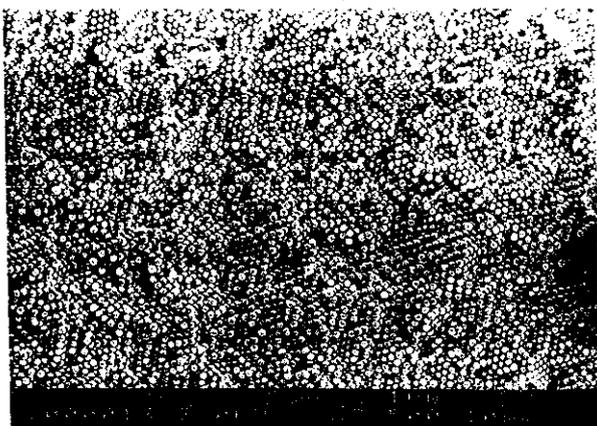
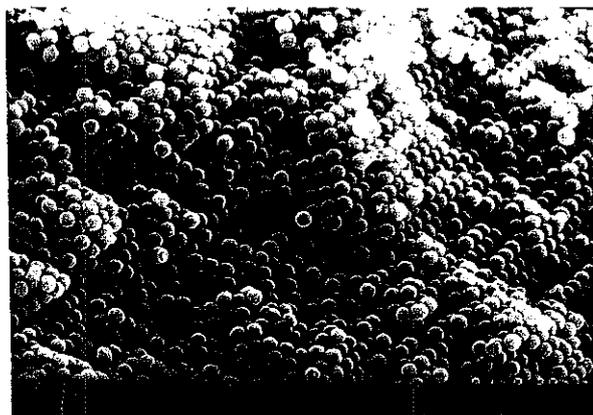


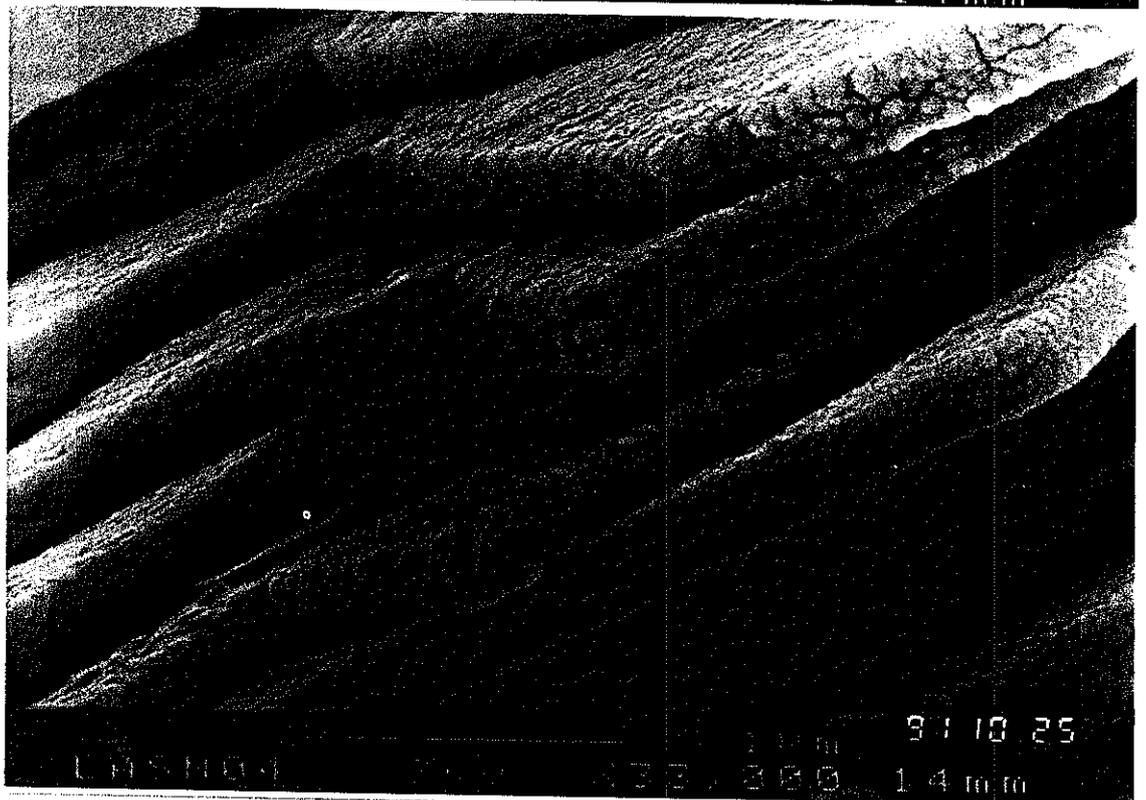
PHOTO N°6.3.2 (G= $\times 15\ 000$)



ULTRASTRUCTURE D'UNE PERLE DE CULTURE BIWA

Ces photos présentent l'empilement des cristaux d'aragonite et mettent en évidence pour la première fois l'aspect poreux de ces cristaux. L'échantillon présenté ici n'a pas été métallisé (aimable communication de B. Lasnier).

PHOTO N°6.3.3 (G=20 000), puis PHOTO N°6.3.4 (G=40 000)



CATHODOLUMINESCENCE SUR UN DIAMANT

Le phénomène de cathodoluminescence sera repris en 6.7. Ici, nous souhaitons simplement présenter les figures extraordinaires que la cathodoluminescence peut engendrer. On remarquera un zonage très particulier dont on peut retenir qu'il est la trace indélébile d'une genèse mouvementée caractéristique des diamants naturels. Les zonages révélés en cathodoluminescence sur les diamants synthétiques sont beaucoup plus réguliers et constituent une méthode d'identification sûre à ce jour (cf. le D.U.G. de D. Sirakian-Tinture).

Photo n°6.3.7 : le diamant dans son ensemble (Gx27).

Photos n°6.3.(8,9,10) : détails de la croix formée au centre de la pierre (G≈x840)

Diamant de la maison MUNOA à SAN SEBASTIAN.

PHOTO N°6.3.8

PHOTO N°6.3.9

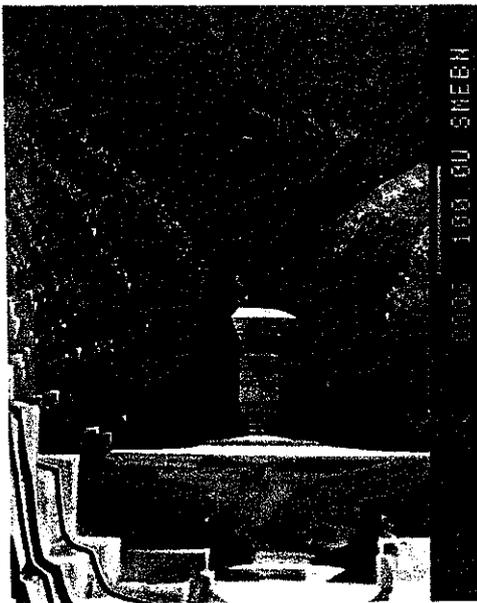


PHOTO N°6.3.7

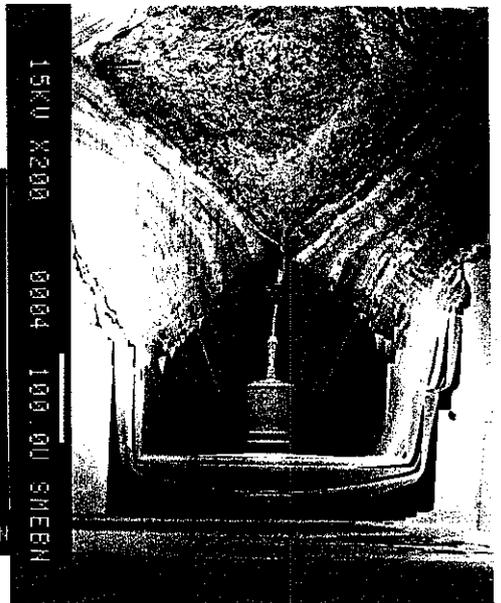
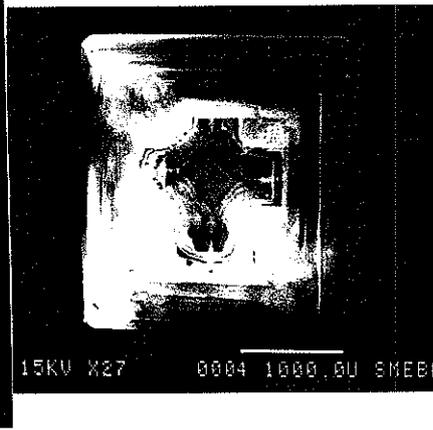
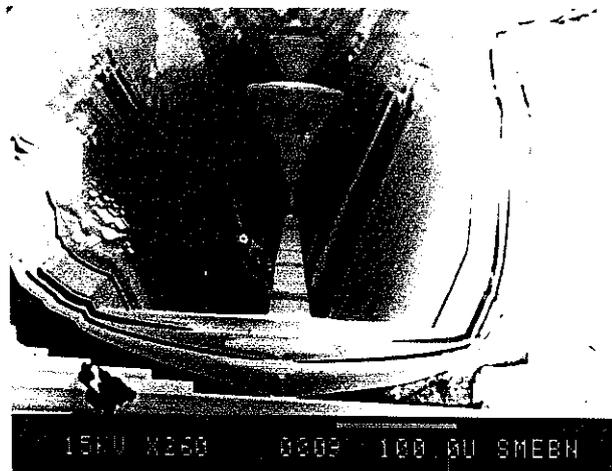


PHOTO N°6.3.10



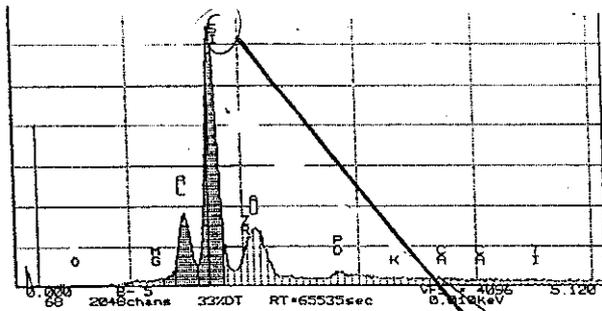
6.3.3 Exemples d'analyse au M.E.B.

L'analyse que nous avons retenue ici, met en évidence un association inhabituelle de zirconium et de silicium (cf. spectre n°2 et la zone analysée). Ce mélange s'est produit autour d'une inclusion de zircon dans un saphir traité thermiquement (température estimée autour de 1600-1700°C).

Cette observation (PHOTO N°6.3.11 - échantillon J-P. Poirot C.C.I.P.) et ces analyses mettent en évidence une fusion du zircon dite incongruente (les fusions congruentes ne donnent qu'une phase). De la fusion du zircon résultent deux phases distinctes. L'une est constituée de grains blanchâtres - uniquement constituée de ZrO_2 (cf. spectre n°6.3.3 et zone correspondante) et l'autre uniquement constituée de SiO_2 (cf. spectre n°6.3.1).

On peut résumer cette fusion incongruente par la formule :
 $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$

SPECTRE N°6.3.1



SPECTRE N°6.3.2

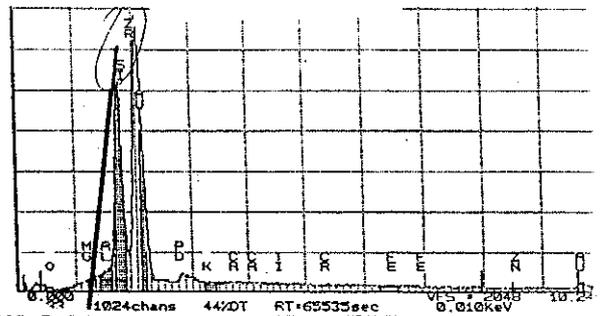
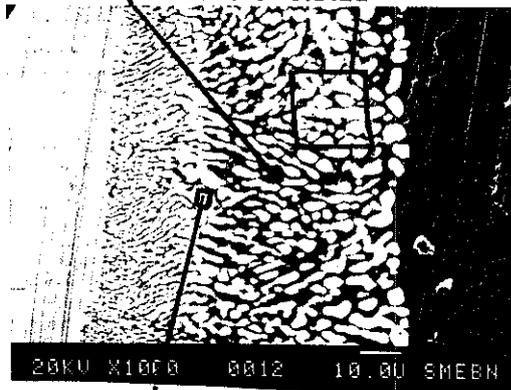


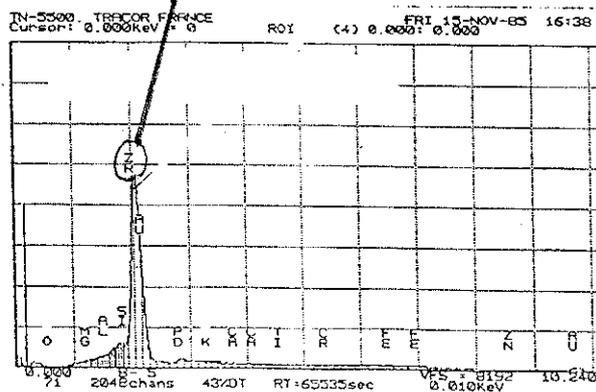
PHOTO N°6.3.11

Inclusion de zircon ($ZrSiO_4$) →



← Saphir chauffé à très haute t°

SPECTRE N°6.3.3



LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

IDENTIFICATION DE CORINDONS BOUCHES PAR DU VERRE

Ces photos présentent un corindon dont la culasse a été bouchée en plusieurs endroits par du verre et un rubis sur lequel on a effectué une analyse qualitative de la zone de bouchage (le spectre fait apparaître une forte présence de silicium - le pic Si est le plus intense).

PHOTO N°6.3.5

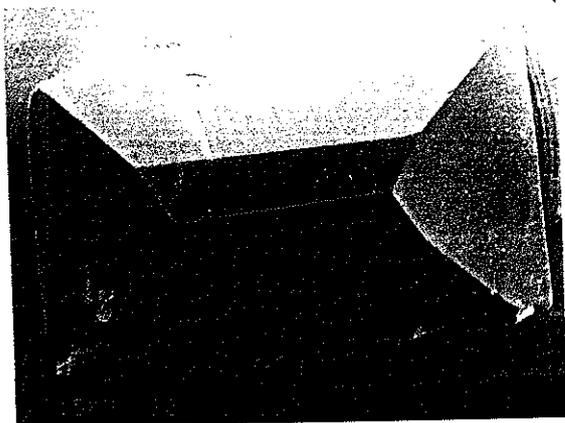
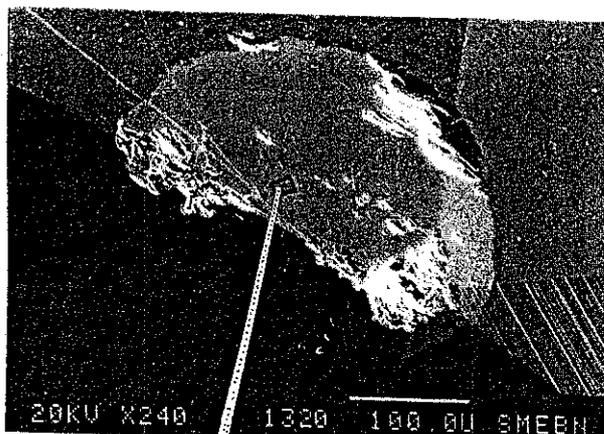
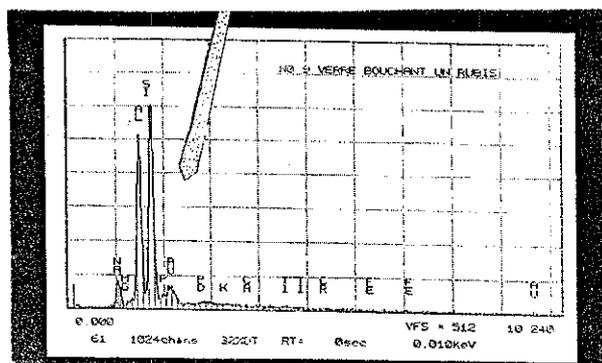


PHOTO N°6.3.6



SPECTRE N°6.3.1



6.4 LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Le Microscope Electronique à Transmission (M.E.T.) n'est certainement pas un appareillage idéal pour l'identification en gemmologie, car l'échantillon à analyser doit être aminci en son centre jusqu'à une épaisseur voisine de 0,1 μ m. Ceci, afin de permettre aux électrons de traverser l'échantillon (cf. supra). Ainsi, les électrons sont diffractés par la structure atomique de l'échantillon.

Par contre ce microscope, permettant de très fort grossissements (G max \approx \times 1 000 000 et plus - la caméra grossit l'image M.E.T jusqu'à vingt fois), est extraordinairement fécond s'il est utilisé pour la recherche fondamentale : répartition des éléments, analyse de synthèses, exsolutions, transformations de phases, études structurales (dislocations, macles, indexation de réseaux, canaux structuraux...). De telles études ne sont pas incompatibles avec la gemmologie.

La visualisation s'effectue sur un écran fluorescent. La résolution dépend de la longueur d'onde λ des électrons, mais surtout des aberrations de la lentille objective. C'est elle qui limite la résolution à environ 3 Å à 100kv.

Le M.E.T. de l'Institut des Matériaux de Nantes travaille sous une tension de 300 kv. Il permet des grossissements compris entre 50 et 550 000 fois en mode M.E.T., en mode balayage S.T.E.M. les grossissements sont compris entre 70 et 1 million de fois. Les analyses élémentaires sont possibles pour les éléments compris entre le bore et l'uranium.

Nous souhaitons ici évoquer le travail accompli conjointement par A-M. Marie (ingénieur M.E.T à l'Institut des Matériaux de Nantes), D.H. Mainprice et N. Sobolev, en 1982. Ce travail a fait l'objet d'un exposé lors de la 3^e conférence internationale sur les kimberlites.

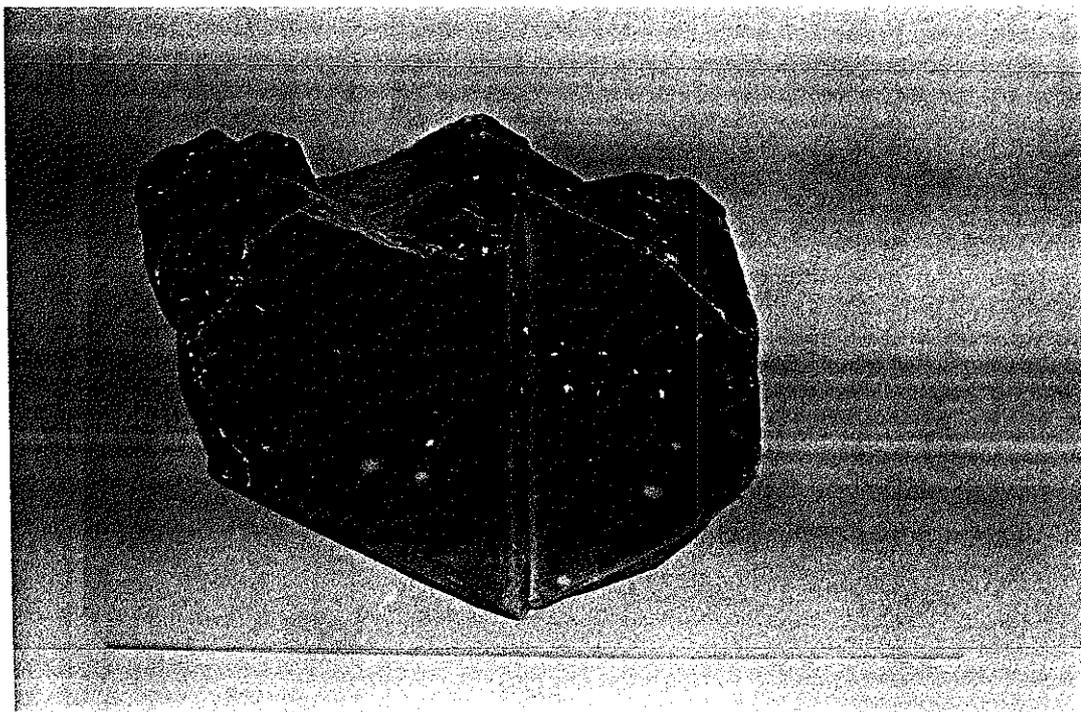
L'étude au M.E.T. était celle des inclusions d'olivine dans les diamants de la pipe kimberlitique Udachnaya, Yakatia, CEI.

Le but de ce travail consistait à recueillir les informations que l'olivine (formée antérieurement au diamant, dans le manteau inférieur) avait conservé sur ses conditions de genèse. En effet, grâce à sa stabilité chimique et à ses résistances mécaniques uniques cet *enrobage* de diamant préserve l'inclusion de toute altération et transmet donc des informations précieuses.

Les inclusions d'olivine sont très petites (cf. photo n° 6.4.1), la plus grande dimension du diamant est de 3mm. L'observation au M.E.B. en électrons rétrodiffusés met en évidence les inclusions blanches et brillantes d'olivine.

PHOTO N° 6.4.1

OBSERVATION D'OLIVINE DANS UN DIAMANT AU M.E.B.
(aimable communication de A-M. Marie-Combet)



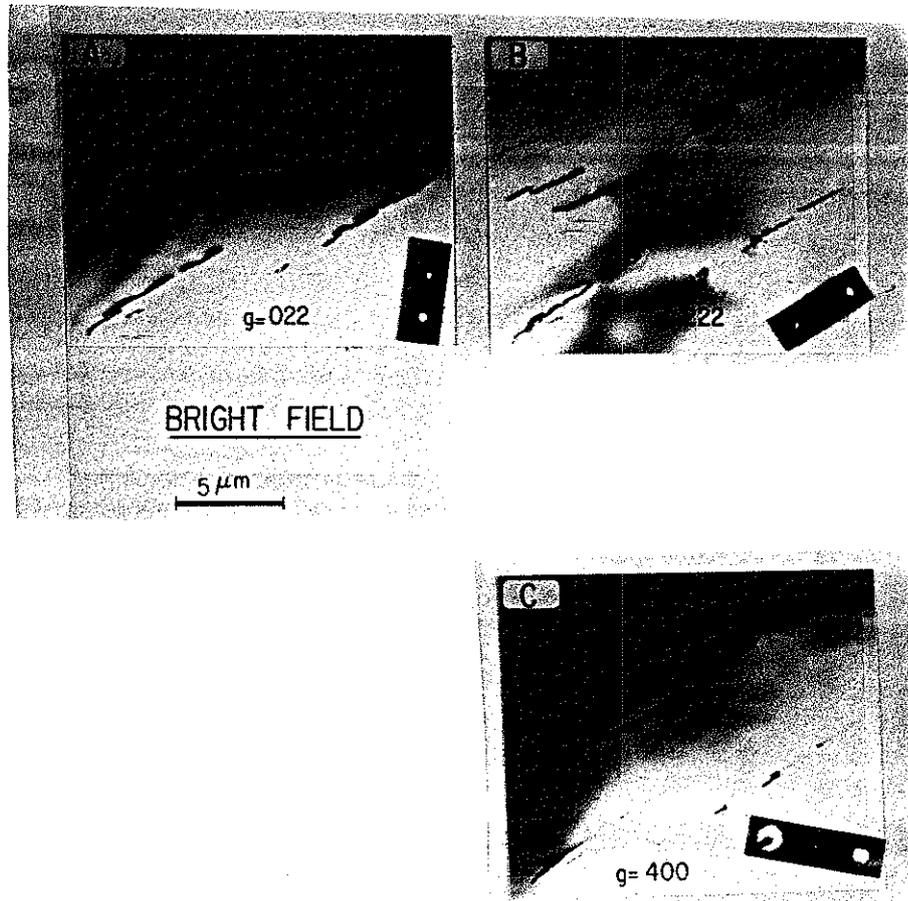
Pour son étude au M.E.T., l'olivine doit être amincie, et donc ôtée de sa gangue de diamant. Pour ce faire l'équipe de Sobolev n'hésite pas à brûler le diamant.

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

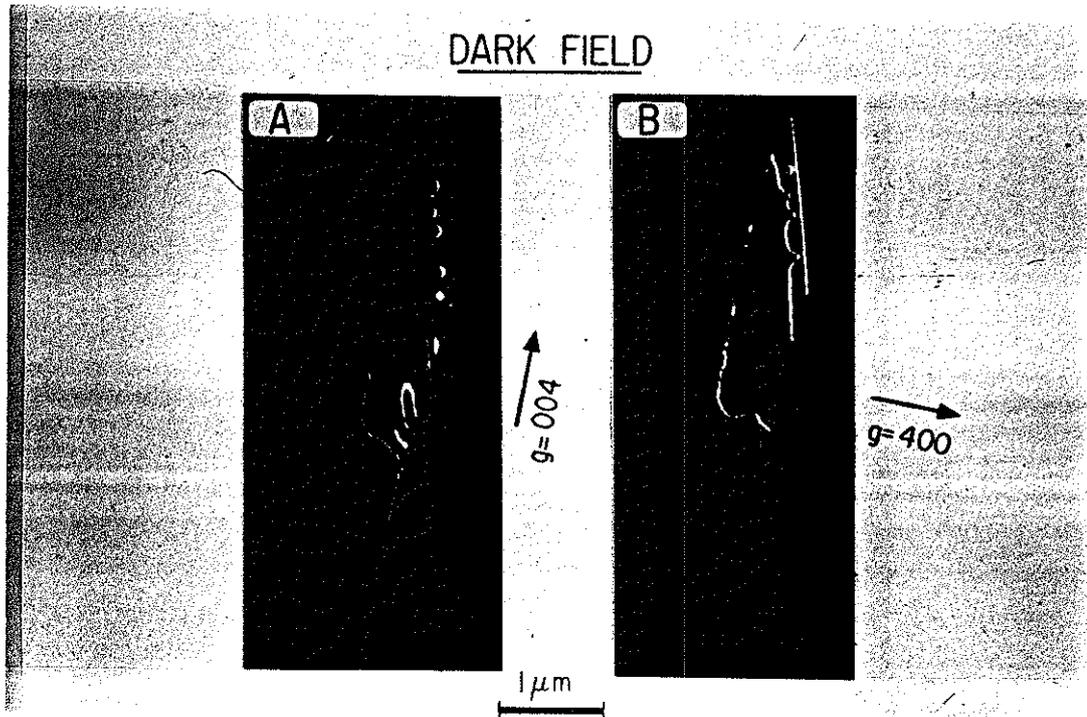
Les photos 6.4.2 et 6.4.3 présentent les prises de vues au M.E.T d'olivines incluses dans des pallasites (météorites classées dans les lithosidérites, les pallasites sont formées de monocristaux d'olivine sertis dans un métal (Fe-Ni). La mesure des vecteurs de Burgers permet de préciser (comme l'étude précédente) les déformations subies par les olivines. L'identification des dislocations vis, coins et l'évaluation de la densité de dislocations sont des informations directes des contraintes aux chocs et des conditions thermiques qu'elles ont supportées.

L'étude de ces contraintes nous renseigne conjointement sur les conditions de formation de notre planète, et sur sa constitution mantellique.

PHOTO N°6.4.2 - Dislocation vis [001], pallasites "Thiel Mountains".
photo M.E.T. champ clair.
(aimable communication de A-M. Marie-Combot)



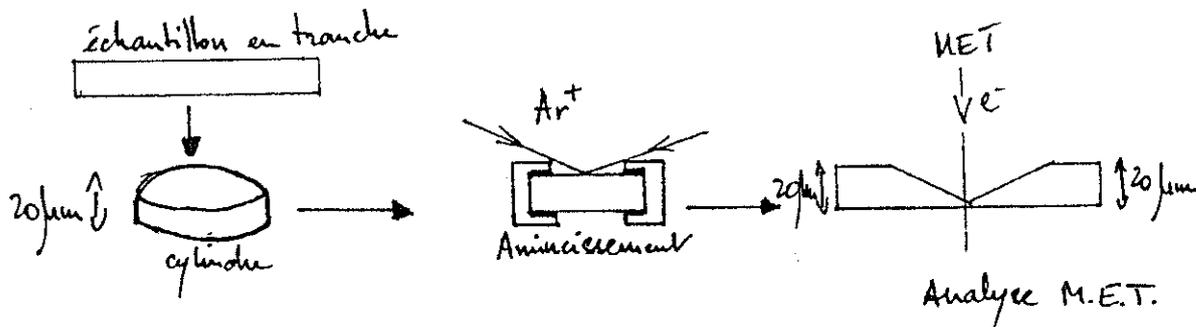
PHOTOS N°6.4.3 - Dislocation, photo M.E.T. champ sombre.
(aimable communication de A-M. Marie-Combot)



LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

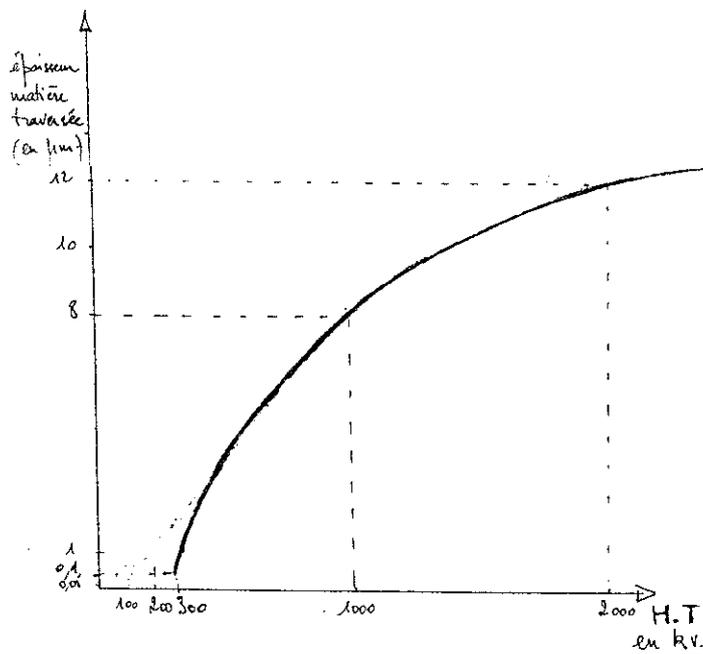
Pour terminer ce bref exposé, nous pouvons évoquer l'abrasion de l'échantillon par l'amincisseur ionique, qui bombarde un faisceau d'ions d'argon dans une enceinte sous vide 10^{-5} Torr. Ce faisceau est dirigé sur l'échantillon préalablement découpé en en forme de cylindre ($\phi \approx 3\text{mm}, h \approx 20\mu\text{m}$) avec un angle d'incidence très rasant (15 ou 7°) - cf. fig. 6.4.2.

FIGURE 6.4.2 - L'AMINCISSEMENT IONIQUE



Le tableau de la figure 6.4.3 indique la tension de fonctionnement nécessaire pour une analyse M.E.T. en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (suivant son écart au centre de la préparation le faisceau d'électrons pénètre une plus ou moins grande épaisseur de matière). Cette courbe ne tient pas compte du pouvoir de pénétration des électrons qui est fonction de la vitesse de pénétration des électrons (donc de la puissance en kv), mais aussi de la densité de la matière traversée (donc du n° atomique de l'élément traversé).

FIGURE 6.4.3



6.5 L'ANALYSE PAR FLUORESCENCE X

Parmi les différentes techniques de spectrométrie faisant appel aux rayons X, nous pouvons distinguer celles où on obtient un spectre par excitation de l'échantillon grâce à des électrons accélérés sous vide (microsonde de Castaing, M.E.B., M.E.T.) et celles où on obtient un spectre par excitation de l'échantillon grâce à des rayons X (fluorescence X). L'analyse par fluorescence X appartient à cette dernière catégorie et présente donc (comme l'analyse en diffraction X) l'avantage de ne pas nécessiter le vide.

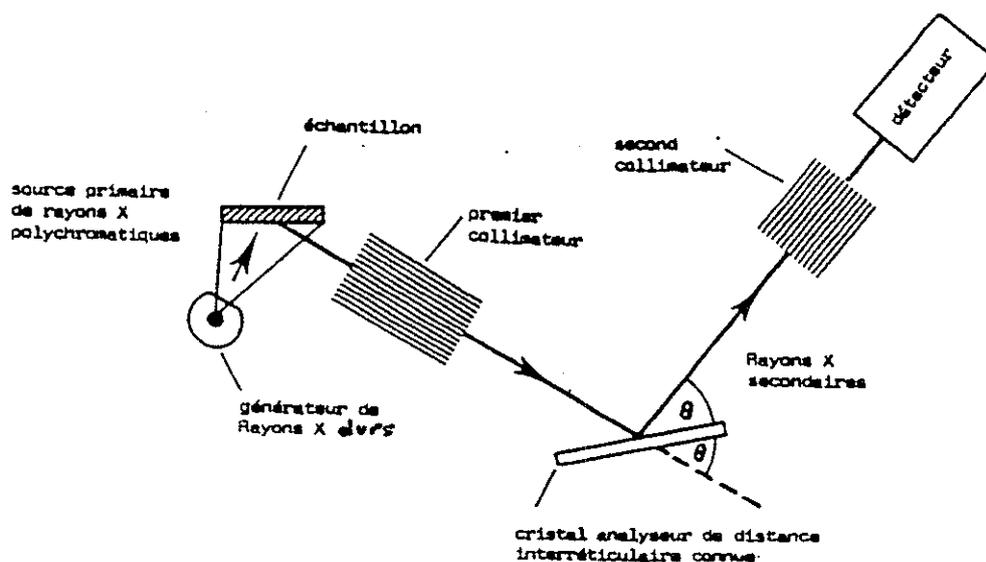
Cette absence de préparation fait de l'analyse par fluorescence X, une technique très pratique et aujourd'hui elle contribue largement aux identifications gemmologiques. Le spectromètre à fluorescence X à disposition de la faculté des Sciences et des Techniques de Nantes se trouve au Centre Armoricaïn d'Étude Structurale des Socles de l'Université de Rennes. La C.C.I.P. est dotée d'un tel équipement depuis 1991.

Une émission polychromatique de photons X ionise l'échantillon dans sa masse. L'analyse de l'échantillon est donc globale (pas d'analyse d'inclusion ou de surface ! Par contre l'analyse permet de détecter des éléments chimiques à l'état de trace, dont la présence trahit parfois la nature synthétique de l'échantillon.

L'analyse par fluorescence X permet aujourd'hui, lorsqu'elle est complétée par la spectrométrie (UV, visible et proche IR), et par de bonnes observations gemmologiques traditionnelles de retrouver dans certains cas les gisements d'origine des saphirs (voir articles H. Hänni puis, J-P. Poirot dans la revue de Gemmologie A.F.G.).

Le tube peut fonctionner jusqu'à 60 Kv, en gemmologie pour se préserver de modifications de couleur intempestives on travaillera à des puissances n'excédant pas les 6 à 10 Kv.

FIGURE 6.5.1 - Schéma d'un spectromètre à fluorescence X
(d'après D.U.G. E. Paillard 1989)



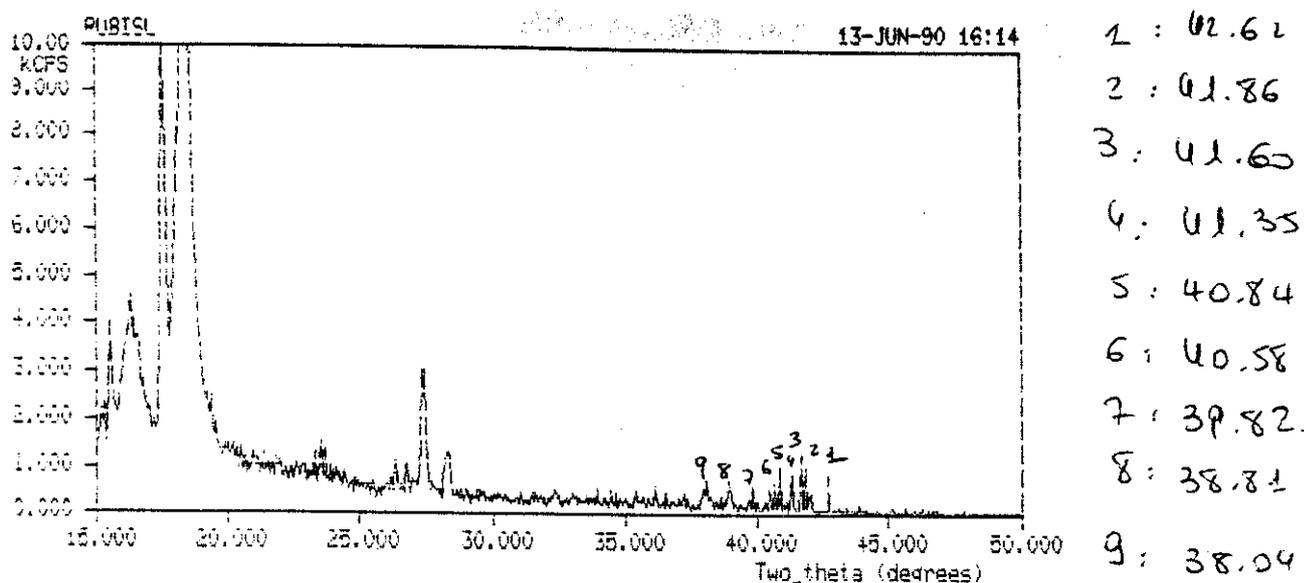
LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

On peut travailler en mode quantitatif. Lorsqu'on cherche à identifier certains éléments chimiques de l'échantillon (par exemple Ga dans un rubis). Il suffit pour cela de caler une série de cristaux analyseur aux angles de Bragg correspondant à l'élément à analyser. L'analyse pilotée par un ordinateur donne en quelques secondes une valeur à quelques p.p.m. près de sa teneur.

On peut également travailler en mode qualitatif. C'est le cas lorsqu'on ne connaît pas la nature de l'échantillon. Dans ce cas, on enregistre la totalité du spectre par la rotation complète (2θ) du cristal analyseur. L'analyse est alors un peu plus longue.

La figure 6.5.2 présente le spectre quasiment complet d'un brut de Rubis synthétique de fabrication Ramaura.

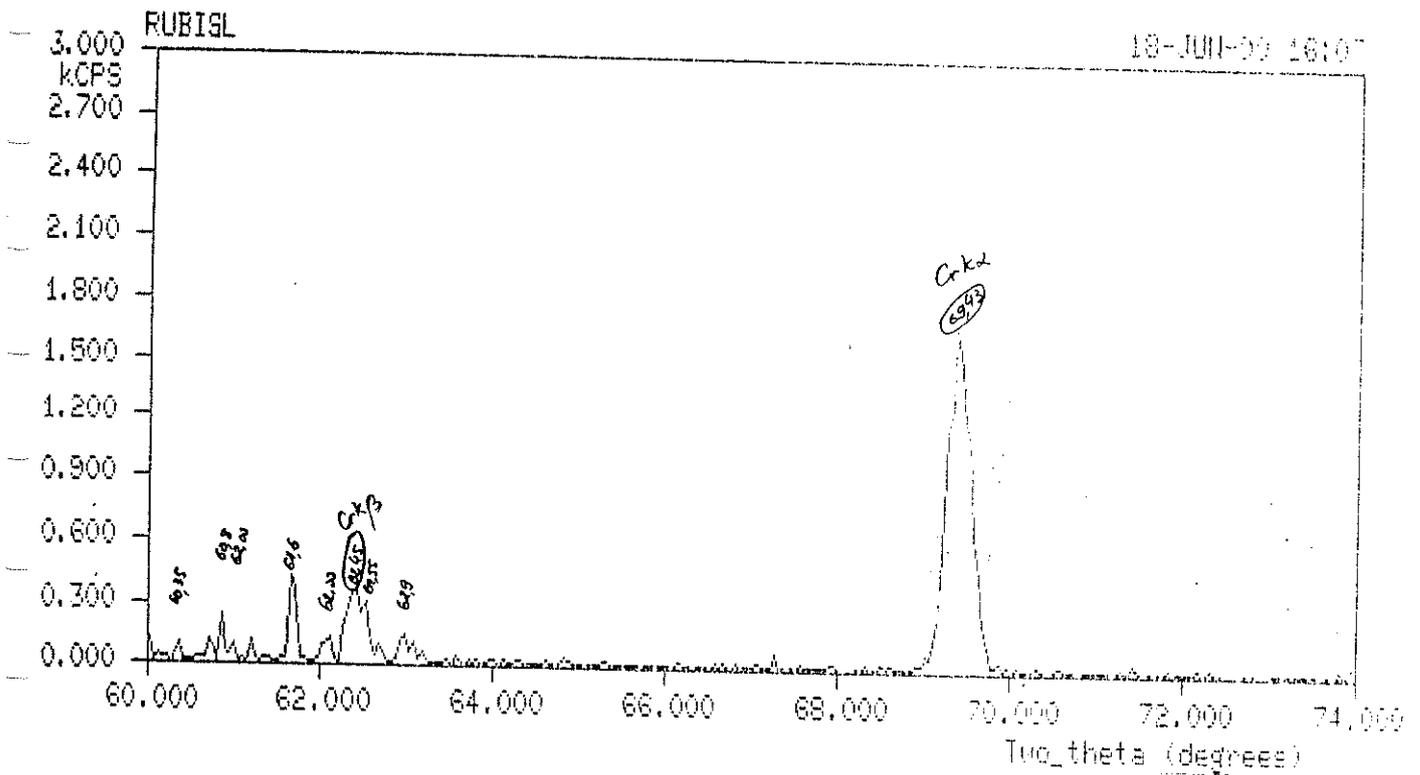
FIGURE 6.5.2 (aimable communication de B. Lasnier).



La présence de Platine ne surprend pas (pic à 27,31) par contre une analyse plus précise des pics 1 à 9 a permis de mettre en évidence la présence de Zinc, de Gallium, la présence de Rhénium est suspectée.

Le chrome n'apparaît pas sur cette première analyse, mais est clairement identifié dans l'analyse ultérieure (pic à 69,43) - cf. figure 6.5.3.

FIGURE 6.5.3 - Partie d'analyse par fluorescence X d'un rubis synthétique de fabrication Ramaura.
(aimable communication de B. Lasnier)



6.6 LA MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING

La microsonde CAMEBAX SX 50 installée au centre de Brest de l'IFREMER est la propriété de l'IFREMER, des universités de Rennes, de Nantes, de Bretagne Occidentale (UBO), de l'INSA de Rennes et de la région Bretagne. Conçue en 1951 par le professeur Castaing, la microsonde électronique est fabriquée et vendue par la firme française CAMECA.

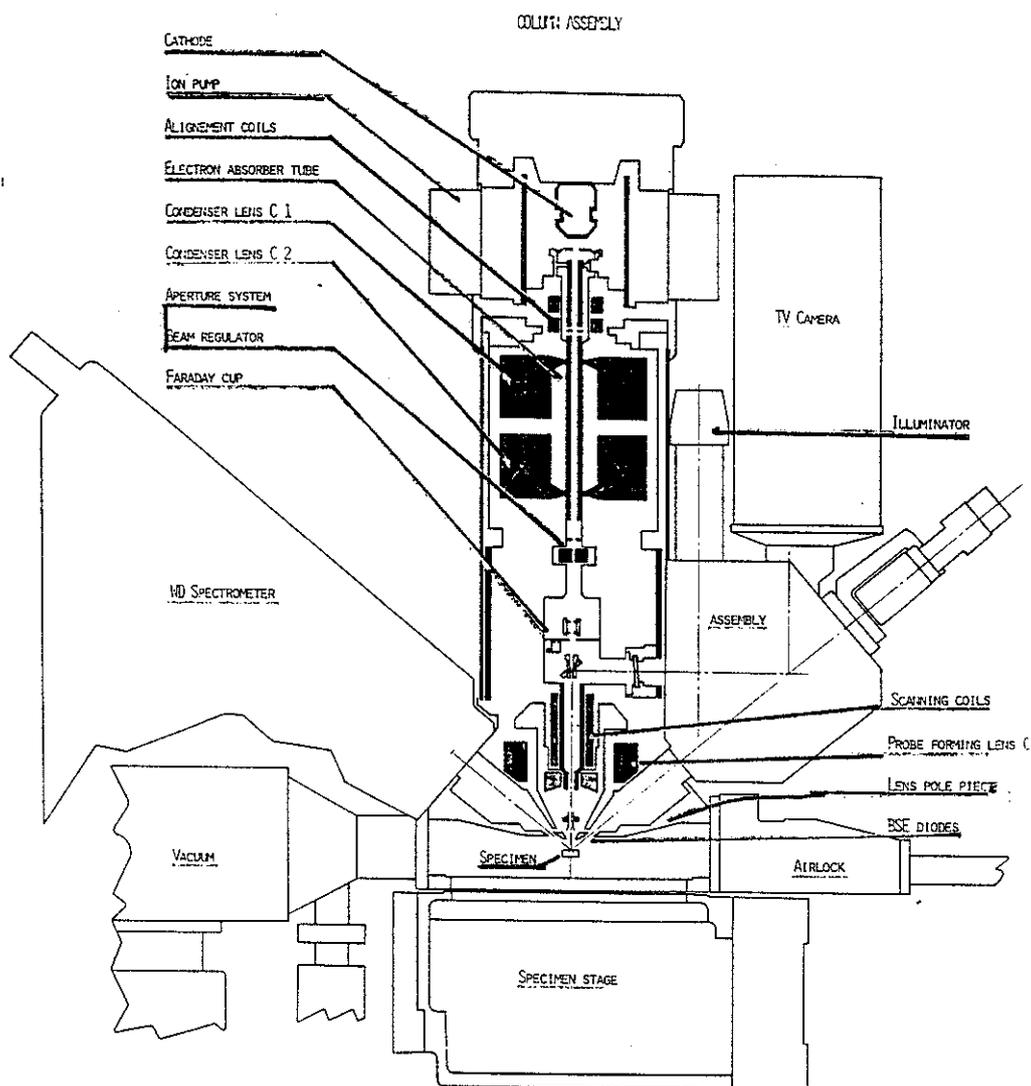
Le principe de fonctionnement de la microsonde électronique de Castaing est semblable à celui d'un M.E.B. (cf.6.3). En effet, la source d'émission est un faisceau d'électrons fortement accéléré sous vide. L'échantillon préalablement métallisé est placé sous vide. L'analogie s'arrête ici. En effet le rayonnement X, réémis par l'échantillon est analysé en dispersion géométrique (des longueurs d'ondes) par des cristaux courbes analyseurs (monochromateurs - ou spectromètres à rayons X). La microsonde compare les intensités des rayons X reçus avec des échantillons étalons de chaque élément chimique et elle donne donc une mesure quantitative très précise de la composition chimique de l'échantillon.

La microsonde Ouest-Brest est dotée de quatre spectromètres verticaux. En routine, on limitera le nombre d'éléments à analyser à trois par spectromètre. Ce qui laisse à la microsonde la capacité de quantifier en temps réel douze éléments chimiques dont les numéros atomiques sont supérieurs à celui de l'oxygène (en théorie supérieurs à 5 - Bore - avec une précision de 0,01 %).

Le faisceau électronique est focalisé sur l'échantillon sur une très faible surface (un micron carré). L'analyse chimique s'effectue donc dans un très petit volume (un micron cube), et bien évidemment il est possible de déplacer l'échantillon dans les trois dimensions de l'espace pour analyser le ou les points souhaités. C'est une particularité qui distingue la microsonde du spectromètre à fluorescence X (cf. 6.5).

La figure 6.6.1 présente l'organisation de la microsonde électronique de Castaing

FIGURE 6.6.1

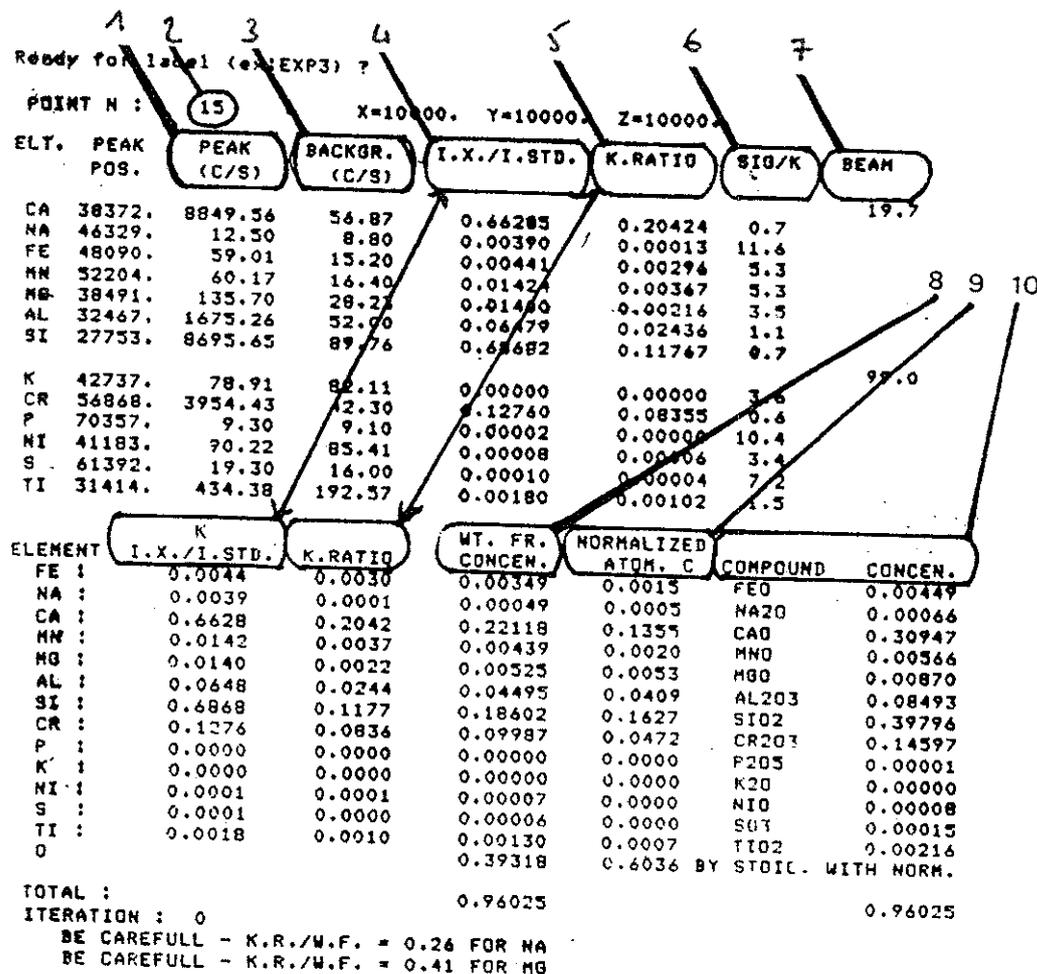


LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

Le traitement du signal est géré par un mini-ordinateur qui permet de présenter les résultats en pourcentage d'oxydes ou en cartographie élémentaire.

La figure 6.6.2 reproduit une analyse brute et sa légende tirée du D.U.G. d'E. Paillard. Les concentrations en oxydes sont dans la dixième colonne.

FIGURE 6.6.2 - (d'après D.U.G. E. Paillard)



1. Nbre de coups/seconde déterminé sur le pic de l'élément
2. Numéro d'analyse
3. Nombre de coups/seconde dans le fond
4. Rapport de l'intensité du minéral et de l'intensité du standard
5. Analyse de première approximation avant correction
6. Ecart type
7. Mesure du courant sonde, en nanoampère (ici 19.7 na pour les éléments concentrés, puis 99 na pour les éléments en traces afin d'augmenter la précision et la qualité de la détection).
8. Concentration en poids métal %
9. Valeur des poids atomiques
10. Concentration en oxydes %

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

La figure 6.6.3 propose trois analyses extraites du D.U.G. d'E. Paillard. Ces analyses consistaient à vérifier par la microsonde électronique la nature des échantillons de références choisis par R. Maestrati pour sa contribution au catalogue Raman des minéraux.

FIGURE 6.6.3 - (d'après DUG E. Paillard)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|------------------|--------|------------------|-------|--------------------------------|--------|--------------------------------|---|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-------------------|--------|------------------|-------|-------------------------------|-------|-----|---|------------------|---|-----|-------|-----------------|-------|------------------|---|-------------------|-------|--|---------|--|------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|--------|--------------------------------|---|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-------------------|-------|------------------|-------|-------------------------------|-------|-----|---|------------------|---|-----|-------|-----------------|-------|------------------|---|-------------------|-------|--|--------|
| <p>Réf. BRUT Analyse 34 1 analyse</p> <p><u>Microsonde électronique Ouest-Brest</u></p> <p>Tectosilicate Na Al Si₂O₆ Feldspath - Plagioclase</p> <p>La formule structurale est correcte. Les composants extrêmes sont : Albite (Ab) 99.7 % Orthoclase (Or) 0.0 % Anorthite (An) 0.0 %</p> <p>L'analyse bouclant à 100 % et le calcul des composants extrêmes donnant 99.7 d'albite, cet échantillon, bien que brut, est excellent et représentatif.</p> <p>Le pourcentage de Na₂O est cependant plus élevé que le maximum signalé dans la littérature de 11.72 %.</p> | <p>ALBITE</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr><td>SiO₂</td><td style="text-align: right;">67,882</td></tr> <tr><td>TiO₂</td><td style="text-align: right;">0,000</td></tr> <tr><td>Al₂O₃</td><td style="text-align: right;">19,191</td></tr> <tr><td>Cr₂O₃</td><td style="text-align: right;">*</td></tr> <tr><td>FeO</td><td style="text-align: right;">0,000</td></tr> <tr><td>MnO</td><td style="text-align: right;">0,010</td></tr> <tr><td>MgO</td><td style="text-align: right;">0,013</td></tr> <tr><td>CaO</td><td style="text-align: right;">0,003</td></tr> <tr><td>Na₂O</td><td style="text-align: right;">12,886</td></tr> <tr><td>K₂O</td><td style="text-align: right;">0,054</td></tr> <tr><td>P₂O₅</td><td style="text-align: right;">0,005</td></tr> <tr><td>ZnO</td><td style="text-align: right;">*</td></tr> <tr><td>ZrO₂</td><td style="text-align: right;">*</td></tr> <tr><td>BaO</td><td style="text-align: right;">0,000</td></tr> <tr><td>SO₃</td><td style="text-align: right;">0,000</td></tr> <tr><td>F₂O</td><td style="text-align: right;">*</td></tr> <tr><td>Cl₂O</td><td style="text-align: right;">0,000</td></tr> <tr><td style="border-top: 1px solid black;"></td><td style="text-align: right; border-top: 1px solid black;">100,044</td></tr> </table> | SiO ₂ | 67,882 | TiO ₂ | 0,000 | Al ₂ O ₃ | 19,191 | Cr ₂ O ₃ | * | FeO | 0,000 | MnO | 0,010 | MgO | 0,013 | CaO | 0,003 | Na ₂ O | 12,886 | K ₂ O | 0,054 | P ₂ O ₅ | 0,005 | ZnO | * | ZrO ₂ | * | BaO | 0,000 | SO ₃ | 0,000 | F ₂ O | * | Cl ₂ O | 0,000 | | 100,044 | <p>Réf. IV 8 II Analyse 28 2 analyses</p> <p><u>Microsonde électronique Ouest-Brest</u></p> <p>Oxyde Be Al₂O₄ Chrysobéryl</p> <p>Cathodoluminescence rouge</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr><td>SiO₂</td><td style="text-align: right;">0,024</td></tr> <tr><td>TiO₂</td><td style="text-align: right;">0,007</td></tr> <tr><td>Al₂O₃</td><td style="text-align: right;">81,140</td></tr> <tr><td>Cr₂O₃</td><td style="text-align: right;">*</td></tr> <tr><td>FeO</td><td style="text-align: right;">1,590</td></tr> <tr><td>MnO</td><td style="text-align: right;">0,014</td></tr> <tr><td>MgO</td><td style="text-align: right;">0,008</td></tr> <tr><td>CaO</td><td style="text-align: right;">0,000</td></tr> <tr><td>Na₂O</td><td style="text-align: right;">0,013</td></tr> <tr><td>K₂O</td><td style="text-align: right;">0,000</td></tr> <tr><td>P₂O₅</td><td style="text-align: right;">0,000</td></tr> <tr><td>ZnO</td><td style="text-align: right;">*</td></tr> <tr><td>ZrO₂</td><td style="text-align: right;">*</td></tr> <tr><td>BaO</td><td style="text-align: right;">0,102</td></tr> <tr><td>SO₃</td><td style="text-align: right;">0,137</td></tr> <tr><td>F₂O</td><td style="text-align: right;">*</td></tr> <tr><td>Cl₂O</td><td style="text-align: right;">0,005</td></tr> <tr><td style="border-top: 1px solid black;"></td><td style="text-align: right; border-top: 1px solid black;">83,040</td></tr> </table> <p>L'analyse pourrait être refaite avec recherche de chrome, qui est responsable de ses propriétés particulières à la lumière, mais il est probable qu'il n'existe qu'à l'état de trace. Les résultats sont comparables à ceux du chrysobéryl. Cette analyse peut être considérée comme bonne, si on ajoute entre 16.87 et 19.15 % de BeO non détectable.</p> | SiO ₂ | 0,024 | TiO ₂ | 0,007 | Al ₂ O ₃ | 81,140 | Cr ₂ O ₃ | * | FeO | 1,590 | MnO | 0,014 | MgO | 0,008 | CaO | 0,000 | Na ₂ O | 0,013 | K ₂ O | 0,000 | P ₂ O ₅ | 0,000 | ZnO | * | ZrO ₂ | * | BaO | 0,102 | SO ₃ | 0,137 | F ₂ O | * | Cl ₂ O | 0,005 | | 83,040 |
| SiO ₂ | 67,882 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TiO ₂ | 0,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 19,191 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | * | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| FeO | 0,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MnO | 0,010 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MgO | 0,013 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | 0,003 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ O | 12,886 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K ₂ O | 0,054 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | 0,005 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ZnO | * | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ZrO ₂ | * | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 0,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₃ | 0,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F ₂ O | * | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cl ₂ O | 0,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 100,044 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 0,024 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TiO ₂ | 0,007 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 81,140 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | * | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| FeO | 1,590 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MnO | 0,014 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| MgO | 0,008 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | 0,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ O | 0,013 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K ₂ O | 0,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | 0,000 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ZnO | * | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ZrO ₂ | * | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 0,102 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SO ₃ | 0,137 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| F ₂ O | * | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cl ₂ O | 0,005 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 83,040 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Réf. VIII T12
Analyse 21

ANALCIME

4 analyses

Microsonde électronique Ouest-Brest

Tectosilicate (zéolite)
Na Al Si₂O₆ H₂O

Pas de cathodoluminescence

Les concentrations en Na₂O, SiO₂, tiennent dans la fourchette déterminée par voie humide selon Deer, Howie, Zussman.

Cependant, la concentration en Al₂O₃, paraît faible, les valeurs inférieures par voie humide étant à 22.2 %.

Notons qu'il n'y a que des traces de CaO, alors que sa concentration peut aller jusqu'à 11.7 %. Il en est de même pour K₂O qui peut aller jusqu'à 4.8 %.

Les concentrations de molécules d'H₂O mentionnées, de l'ordre de 9/10 %, permettent de considérer cette analyse comme moyenne (88.7 + 10 = 98.7 %).

Cette forte teneur en H₂O fait que le point d'impact du faisceau d'électron sur l'échantillon reste encore visible après l'analyse.

| | |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 54,118 |
| TiO ₂ | 0,008 |
| Al ₂ O ₃ | 21,679 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,019 |
| FeO | 0,076 |
| MnO | 0,022 |
| MgO | 0,020 |
| CaO | 0,003 |
| Na ₂ O | 12,797 |
| K ₂ O | * |
| P ₂ O ₅ | * |
| ZnO | * |
| ZrO ₂ | * |
| BaO | * |
| SO ₃ | * |
| F ₂ O | * |
| Cl ₂ O | * |
| | 88,782 |

6.7 LE LUMINOSCOPE®

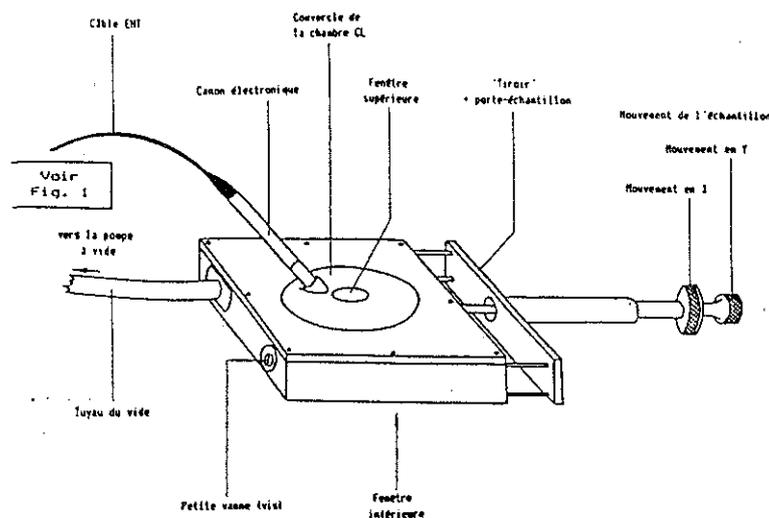
Contrairement à la plupart des appareils décrits dans ce chapitre, la technologie du luminoscope® n'est pas très sophistiquée. Cet appareil n'est pas très coûteux, ses applications gemmologiques sont très intéressantes, son utilisation est simple, l'échantillon à observer ne nécessite aucune préparation particulière, et ses dimensions peuvent être celles d'objets d'intérêt gemmologique taillés dans certaines roches ornementales. Ceci laisse à penser qu'il devrait ces prochaines années être utilisé plus souvent et plus systématiquement par les gemmologues.

Ce phénomène lumineux (lumineux au sens de lumière visible, car il y a émission de photons visibles) se produit sur certains échantillons (en tout ou partie de l'échantillon) en réponse à un bombardement d'électrons suffisamment accélérés sous vide (même principe qu'un écran de télévision). Lorsque le vide est quasi-total (cas du M.E.B.) l'observation est retranscrite en noir et blanc sur un écran cathodique via un analyseur de photons visibles, mais l'échantillon doit être métallisé (cathode chaude). Le luminoscope® fonctionne sous le principe dit de la cathode froide.

Le vide entretenu à l'intérieur du luminoscope® est partiel (présence de molécules d'air en quantité non négligeable). Le canon à électrons bombarde l'échantillon dans une enceinte qui est donc ionisée. L'évacuation des charges électriques est alors assurée par le vide partiel, ce qui explique que l'on n'ait pas besoin de métalliser l'échantillon.

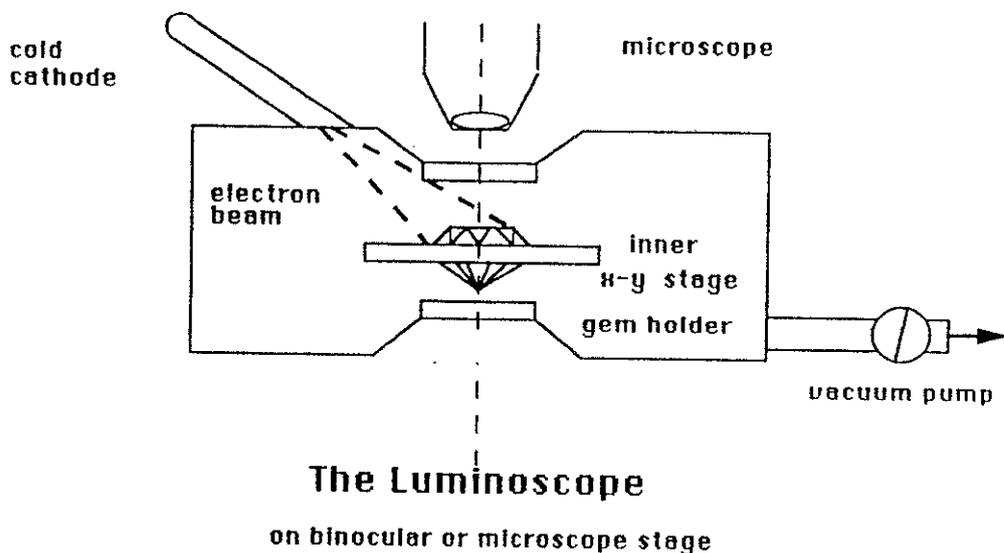
La figure 6.7.1 présente le schéma du luminoscope® *Technosyn (G-B)* utilisé à la Faculté des Sciences et des Techniques de l'Université de Nantes.

FIGURE 6.7.1



L'observation au luminoscope® peut être directement visuelle, ou on peut avoir recours à un microscope classique (cf. figure 6.7.2).

FIGURE 6.7.2



Nous retiendrons deux données intéressantes. La première est rapportée par R. Gaal dans le n° 8 vol. 15 de *Gems & Gemology* (hiver 1976-1977) où il se réfère aux travaux de Garlick (1966) et Davies (1975) pour nous apprendre que le phénomène de cathodoluminescence est un phénomène qui n'affecte que la surface de l'échantillon. La profondeur de pénétration du faisceau d'électrons atteignant 1 à 2 μm (cf. 2.6.4). La seconde c'est le seuil caractéristique de cathodoluminescence du diamant que l'on peut situer à 2kv.

Les caractéristiques que l'on peut retenir des observations faites à l'aide du luminoscope® peuvent être simplement liées à

1/ la réaction ou l'absence de réaction de l'échantillon (par exemple : distinction entre jade jadéite et jade néphrite),
2/ la couleur de réaction - voir l'intensité de cette couleur (cf. figure 6.7.3

3/ la régularité des figures de cathodoluminescence (par exemple : distinction entre alexandrite naturelle et alexandrite synthétique - R. Gaal dans n°8 vol.15 de *Gems & Gemology*).

L'expérience de laboratoire nous a montré qu'il convient d'être vigilant lors de l'observation prolongée d'un diamant blanc soumis à une intensité supérieure à 10kv, car sa couleur risque d'être modifiée. Un moyen de récupérer la couleur initiale a été entrepris avec succès. Il consiste à enduire la pierre de borax, puis s'en débarrasser en la plongeant dans l'acide ; cette opération est renouvelée autant de fois que nécessaire, jusqu'au retour à la couleur initiale.

BIBLIOGRAPHIE : D.J. MARSHALL Cathodoluminescence of geological materials
Allen & Unwin Inc., USA - Unwin Hyman Ltd, London, 1988.

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

FIGURE 6.7.3 (d'après Robert A. P. Gaal, Gems & Gemology n°8 1976).

Selected Gem Materials and their Cathodoluminescent colors*

| GEM MATERIAL | Red | Orange | Yellow | Blue | Green | Indigo | Violet | Brown | No Reaction | REMARKS |
|------------------------|-----|--------|--------|------|-------|--------|--------|-------|-------------|-------------------------|
| ALEXANDRITE | ● | | | | | | | ● | | DULL TO N.R. |
| AMBER | | | ● | | ● | | | | ● | DULL YEL-GRN |
| AQUAMARINE | | | | | | | | | | |
| AXINITE | ● | ● | | | | | | | | VERY DARK |
| BENITOITE | | | | ● | | | | | | INTENSE |
| BERYLLONITE | | | | ● | | | | | | LIGHT |
| BRAZILIANITE | | | | | | | | | ● | |
| CALCITE | | ● | | | | | | | | INTENSE |
| CHRYSOBERYL (yel.) | | | ● | | | | | | | LIGHT |
| CHRYSOPTASE | ● | | | | | | | | | DULL PURP-RED |
| CORAL (pink) | | | | | | ● | | | | DULL |
| DANBURITE | | | | ● | | | | | | PALE PINK-BLUE |
| DIAMOND | ● | ● | ● | ● | ● | | ● | ● | | INTENSE BLUE STRUCTURES |
| CHROME DIOPSIDE | ● | | | | | | | | | DULL BRN-RED |
| DATOLITE | | | | ● | | | | | | INTENSE LT. BLUE |
| DIOPTASE | | | | | | | | | ● | |
| EMERALD | | | | | | | | | ● | |
| GROSSULAR (green) | | ● | | | | | | | | INTENSE |
| IOLITE | ● | | | | | | | | | V. DULL RED |
| KYANITE | ● | | | | | | | | | DULL RED |
| LABRADORITE | | | | ● | | | | ● | | BRN-LAMELLAE |
| LAPIS | | ● | ● | ● | | | ● | | | MOTTLED |
| ORTHOCLASE (cat's-eye) | | | ● | | | | | | | |
| PEARL (Biwa; Chinese) | | | ● | | | | | | | FRESH WATER CULTURED |
| PERIDOT | | | | | | | | | ● | |
| PETALITE | | ● | | | | | | | | INTENSE |
| PHENAKITE | | | | ● | | | | | | INTENSE |
| PLAGIOCLASE | | | | ● | | | | | | PHOSPHORESCENT |
| RHODOCHROSITE | | ● | | | | | | | | DULL |
| RUBY | ● | | | | | | | | | INTENSE |
| SANIDINE | | | | ● | | | | | | |
| SPESSARTITE | ● | | | | | | | | | DULL |
| SPHALERITE | | ● | | | | | | | | INTENSE |
| SPHENE | | | | | | | | ● | | DULL |
| SPODUMENE (pink) | | ● | | | | | | | | INTENSE |
| STRONTIUM TITANATE | ● | | | | | | | | | |
| TANZANITE | | | | | ● | | | | | PALE |
| TEKTITE (moldavite) | | | | | | | | ● | | DULL |
| TREMOLITE | | ● | ● | | | | | | | |
| WOLLASTONITE (white) | | ● | | | | | | | | INTENSE |
| ZIRCON (green) | | | ● | | | ● | | | | DULL YEL & PURP BANDS |
| YAG (colorless) | | | | ● | | | ● | | | |
| SYN. RUBY | ● | | | | | | | | | KASHAN WEAK, OTHERS INT |
| SYN. EMERALD | ● | | | | | | | | | CHATHAM, LINDE INTENSE |
| SYN. DIAMOND | | | ● | ● | ● | | | | | INTENSE |

*Most commonly observed colors!

6.8 LA MICROSONDE LASER A EFFET RAMAN

6.8.1 L'effet Raman

L'effet Raman consiste en la modulation de fréquence d'une lumière monochromatique excitant des molécules (solides, liquides ou gazeuses). Le changement de longueur d'onde est fonction de la nature moléculaire du corps dans lequel cette lumière diffuse.

Cet effet très discret, car l'essentiel de la diffusion s'effectue sans changement de longueur d'onde : diffusion Rayleigh (dix mille fois plus intense que la diffusion Raman), fût mis en évidence par Sir R.V. Raman, physicien indien (prix Nobel de physique en 1930).

Le bilan énergétique de la diffusion Raman peut se résumer par la formule :

$$(1) \quad h\nu_0 + E_{mol} = h\nu' + E'_{mol} , \text{ où :}$$

h est la constante de Planck (cf. 2.2.3),

ν_0 est la fréquence du rayon incident,

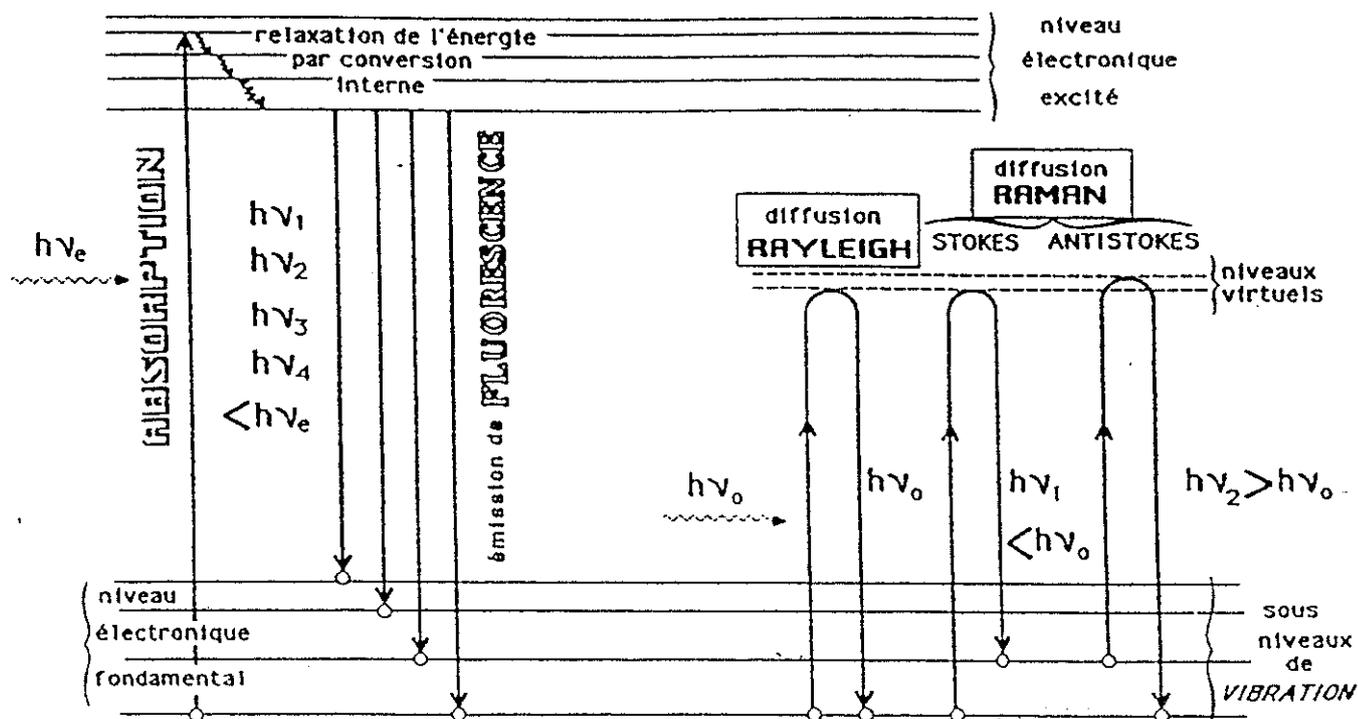
E_{mol} est l'énergie moléculaire du corps au repos,

E'_{mol} est l'énergie moléculaire du corps pendant la diffusion et,

ν' est la fréquence du rayon diffusé.

Une partie de la figure 6.8.1 schématise la diffusion Rayleigh, et la diffusion Raman. Dans l'effet Raman, le changement de fréquence restitue (essentiellement) une fréquence inférieure et (de manière moins intense) une fréquence supérieure.

FIGURE 6.8.1 - Relaxation de l'effet photonique



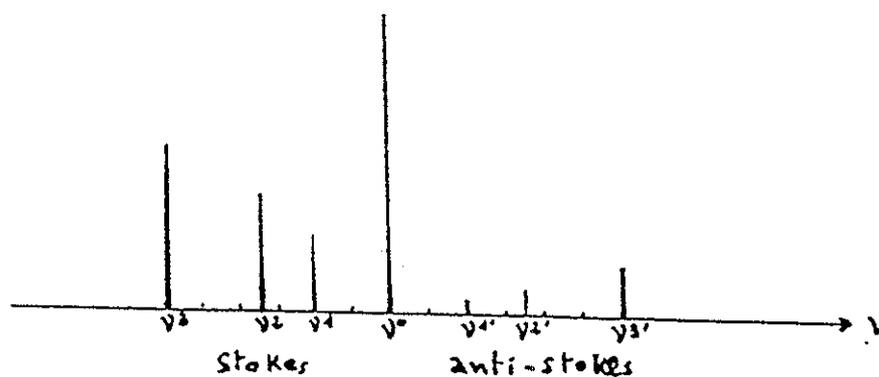
6.8.2 Spectrométrie Raman

Dans la microsonde Raman (Microdil/ DILOR) installée à Nantes, la détection des changements de fréquence s'effectue grâce à un filtre optique à réseaux holographiques paraboliques et un détecteur multicanal (barette de photodiodes). Les changements de fréquence sont caractérisés par des raies de différentes intensités. Lorsque la fréquence après diffusion est inférieure à la fréquence d'émission, on la caractérise par une raie dite "Stokes". Si la fréquence du rayon diffusé est supérieure à la fréquence d'émission on parle de raie "Anti-Stokes". Les raies Stokes et Anti-Stokes sont disposées de manière symétriques par rapport à la raie de diffusion Rayleigh ν_0 , leur différence d'intensité résulte d'un fait statistique : les raies Stokes sont nettement plus fréquentes que les anti-Stokes (cf. fig. 6.8.2). L'ensemble de ces raies constitue un spectre Raman.

Chaque raie Raman peut être attribuée à un mode vibratoire d'une liaison chimique. Ainsi après étalonnage (on étalonne par exemple avec un diamant de référence - raie à 1332 cm^{-1} - dont la fluorescence est la plus faible possible, pour éviter un bruit de fond important), on obtient le spectre Raman de l'échantillon. On le compare alors à un catalogue de référence pour lequel R. Maestrati et E. Paillard ont contribué à l'étalonnage d'un bon nombre de minéraux (D.U.G. 1989). Voir en annexe une liste de minéraux et divers produits référencés en spectrométrie Raman à l'Institut des Matériaux de Nantes.

On notera que les échantillons fluorescents génèrent un bruit de fond important, ce qui s'oppose à l'identification des raies Raman. On peut alors changer la longueur d'onde de l'excitatrice : les raies Raman suivent l'excitatrice alors que la fluorescence reste dans sa zone de spectre. Il est fréquent que des échantillons trop fluorescents soient identifiables en spectrométrie infra-rouge.

FIGURE 6.8.2 - Symétrie de la diffusion Raman autour de l'excitatrice : raies Stokes et anti-Stokes. (d'après DUG R. Maestrati)

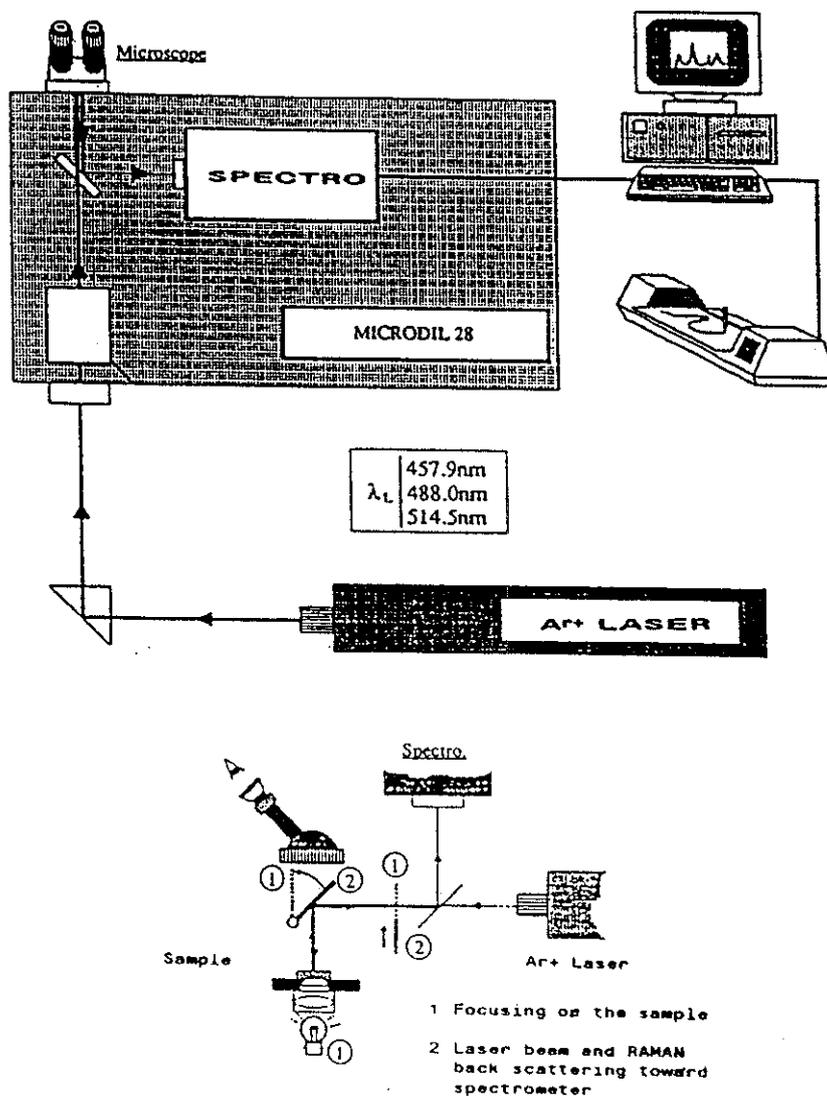


- Symétrie de la diffusion Raman autour de l'excitatrice : raies Stokes et anti-Stokes.

6.8.3 Organisation d'une microsonde LASER à effet Raman

La radiation LASER est par sa nature peu dispersive (cf. 2.6.5), très pratique pour constituer le rayon d'émission. La microsonde en fonction à Nantes utilise un LASER à Argon ionisé avec dix fréquences dans le visible parmi lesquels on préférera la raie verte à 514,5 nm (cf.2.5). On positionne l'échantillon à la croisée du réticule d'un microscope photonique classique (profondeur de champs maximum : 7mm). Le rayon d'émission diffusera donc à l'endroit défini par la visée (échantillon même ou inclusion dans l'échantillon). Cette diffusion n'est absolument pas destructive. La résolution spatiale dépend de l'objectif utilisé et peut atteindre l'ordre du μm de diamètre avec un objectif $\times 100$. La résolution temporelle dépend du temps d'acquisition (au plus court : environ 0,1 seconde). Un ordinateur pilote la sonde et ses sécurités, traite le signal et les spectres si nécessaire. La figure 6.8.3 présente le schéma de l'organisation d'une microsonde LASER à effet Raman et le mode de visée par microscope photonique.

FIGURE 6.8.3 (document DILOR S.A.)

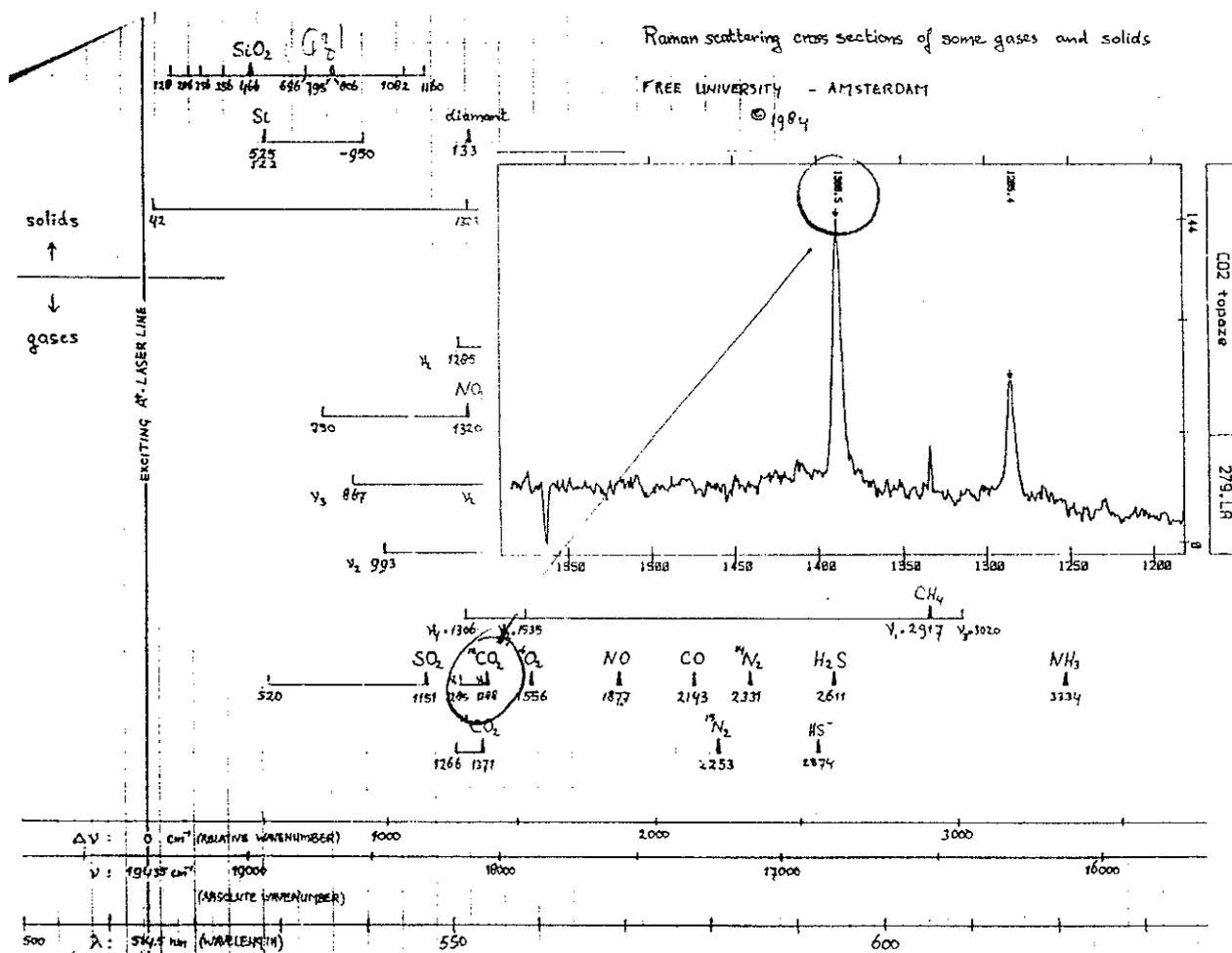


6.8.4 Applications gemmologiques

Les applications les plus diverses sont envisageables, et en gemmologie la contribution de la microsonde LASER à effet Raman peut recouvrir des domaines aussi différents que l'identification de deux polymorphes (aragonite : deux double pics à 710, 706 cm^{-1} & 207, 154 cm^{-1} et calcite 715 cm^{-1} & 280 cm^{-1}) ; identification d'inclusion minérale dans une gemme (rhodonite dans un rubis, tourmaline dans un saphir du Cachemire...) ; identification de phases liquides ou gazeuse dans une gemme (H_2O , CO_2 ... dans un diamant) ; identification d'une gemme et modification de son spectre Raman en fonction des conditions de pression et température qui lui sont appliquées (cellule chauffante, enclume à diamant sont adaptables sur la microsonde LASER à effet Raman). Ainsi le pic caractéristique de la liaison C - C dans le diamant à température et pression ambiante se déplace en fonction des variations de pression et température.

La figure 6.8.4 présente le spectre Raman d'une inclusion fluide dans une topaze. Ce spectre est à comparer avec le tableau de référence établi par l'Université libre d'Amsterdam (laboratoire du Pr. J. Touret). L'inclusion est identifiée comme du CO_2 : un pic à 1388,5 et un pic à 1285,4.

FIGURE 6.8.4 Spectre de CO_2 dans une topaze (d'après Lasnier 1988) et tableau de référence des spectres Raman de gaz et solides dans des inclusions fluides (Université libre d'Amsterdam © 1984).



LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

ANNEXE :

FICHER RAMAN M.L.R.O NANTES (liste alphabétique des matériaux dont le spectre a été effectué au service commun de Microsonde Laser Raman Ouest de Nantes) - édition décembre 1992, * pour les minéraux gemmes ne présentant pas de spectre Raman dans les conditions opératoires usuelles.

| | | |
|-------------------|-------------------|----------------|
| actinote | carborundum | gaudefroyite |
| aegyrine | carletonite | gaylussite |
| aerinite | cassitérite | geikiélite |
| albite | célestite | G.G.G. |
| alexandrite synth | cérusite | glaucophane |
| allanite | cervantite | gmelenite |
| almandin | chabasite | grandidiérite |
| amblygonite | charoïte | graphite |
| améthyste | chloritoïde | grenat: |
| amicite | chondrodite | almandin |
| analcime | chrysobéryl | pyrope |
| anatase | chrysotile | spessartite |
| andalousite | clinoptilolite | andradite |
| anglesite | coesite | grossulaire |
| anhydrite | colemanite | ouvarovite |
| apatite | columbite | tsavorite |
| apophyllite | cordiérite | hessonite |
| aragonite | corindon | démantoïde |
| araldite | covellite | gypse |
| armalcolite | cowlesite | hambergite |
| aurichalcite | CO2 | harmotome |
| axinite | cryolite | haüyne |
| azurite | cuprite | héliodore |
| barytine | cuprosklodovskite | hémimorphite |
| barrerite | d'achiardite | hessonite |
| bénitoïte | danburite | heulandite |
| bertrandite | datolite | hingannite |
| béryl: | démantoïte | howlite |
| goshénite | descloisite | huile de cèdre |
| émeraude | diamant | hypersthène |
| héliodore | diaspore | jadéite |
| aigue-marine | diopside | kainosite |
| morganite | diopside | kinoïte |
| rouge | dioptase | kornéropine |
| beryllonite | disthène | labradorite |
| bikitaïte | dolomite | lanarkite |
| biotite | dravite | langite |
| B.G.O. | dumortiérite | lawsonite |
| boltwoodite | elbaitte | lazulite |
| borax | edingtonite | lazurite |
| borazon | émeraude | leadhillite |
| brazilianite | enstatite | leiteïte |
| brewsterite | épidote | leucite |
| brochantite | épistilbite | loveringite |
| brookite | erionite | mimétite |
| bulfonteinite | euclase | minyulite |
| bustamite | fluorite | molybdenite |
| calcite | friedelite | |
| | fuchsite | |

| | |
|----------------------|----------------|
| molybdate d'ammonium | sugilite |
| morganite | taafeite * |
| népheline | tanzanite |
| néphrite | thaumasite |
| niobate de Li | thompsonite |
| olivine | titanate de Sr |
| orthose | topaze |
| ouvarovite | torbernite |
| oxyde de Zr cub (CZ) | tourmaline: |
| parisite | verte |
| perowskite | rubellite |
| pétalite | achroïte |
| phénacite | chromifère |
| phosgénite | jaune |
| picroparmacolite | indicolite |
| piémontite | |
| plancheite | trémolite |
| plexiglass incl. | tsavorite |
| pollucite | tugtupite |
| powellite | ussingite |
| prehnite | vanadinite * |
| prosopite | variscite |
| pyromorphite | vésuvianite |
| pyrope | villiaumite |
| quartz | vivianite |
| rhodizite | wairakite |
| rhodochrosite | wavellite |
| rhodonite | willemite |
| riebeckite | wulfénite |
| rutile | xénotime |
| rutile synth. | Y.A.G. |
| sanidine | zircon |
| sapphirine | zoïsite |
| scapolite | |
| scheelite | |
| scorodite | |
| senarmontite | |
| shattuckite | |
| silicium | |
| sillimanite | |
| sinhalite | |
| sodalite | |
| soufre | |
| sphalérite | |
| spessartite | |
| sphène | |
| spinelle | |
| spodumène | |
| stilbite | |
| stolzite | |
| strontianite | |

6.9 SPECTROPHOTOMETRIE U-V, VISIBLE ET I-R

6.9.1 Principes de spectrophotométrie

On utilise le terme de spectrophotométrie quand - contrairement à la spectrométrie - le rayon réfléchi (ou transmis) par l'échantillon est comparé au rayon incident (I_0).

Les spectrophotomètres U-V et visible (U-V, v.) sont dotés de deux lampes d'émission. Celle couvrant le visible (800 nm - 400 nm) est une lampe à incandescence. Celle qui émet dans l'ultraviolet (400nm - 280 nm) est une lampe au deutérium.

Les spectrophotomètres I-R sont dotés d'une lampe dont le filament de carbone est dopé au Césium. Les plages d'émission des spectrophotomètres I-R couvrent le domaine des infrarouges proches - 0,7 μ m à 3 μ m et une partie des moyens - 3 μ m à 6 μ m (cf. 2.2.4 et 2.5). Les analyses effectuées dans l'infrarouge lointain sont peu courantes.

La figure 6.9.1 schématise un échantillon traversé par un rayon incident I_0 , dont une certaine énergie est absorbée. Le rayon analysé est I.

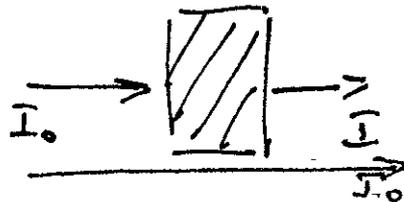
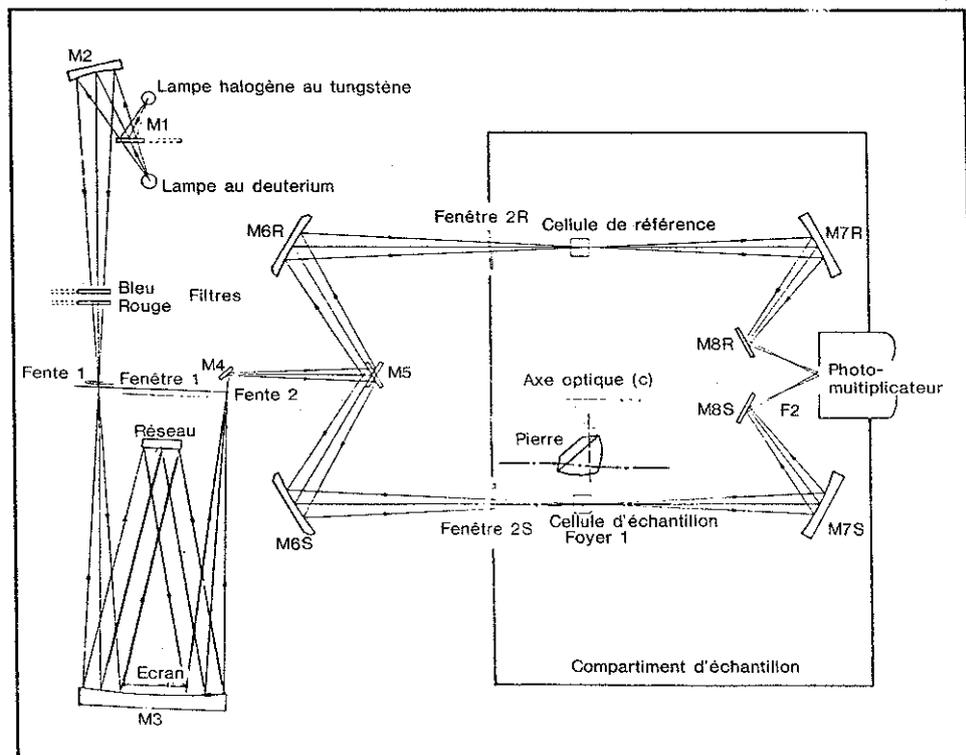


FIGURE 6.9.1

FIGURE 6.9.1.bis - Trajet optique dans un spectrophotomètre UV,v. (d'après Revue de l'AFG n°79)

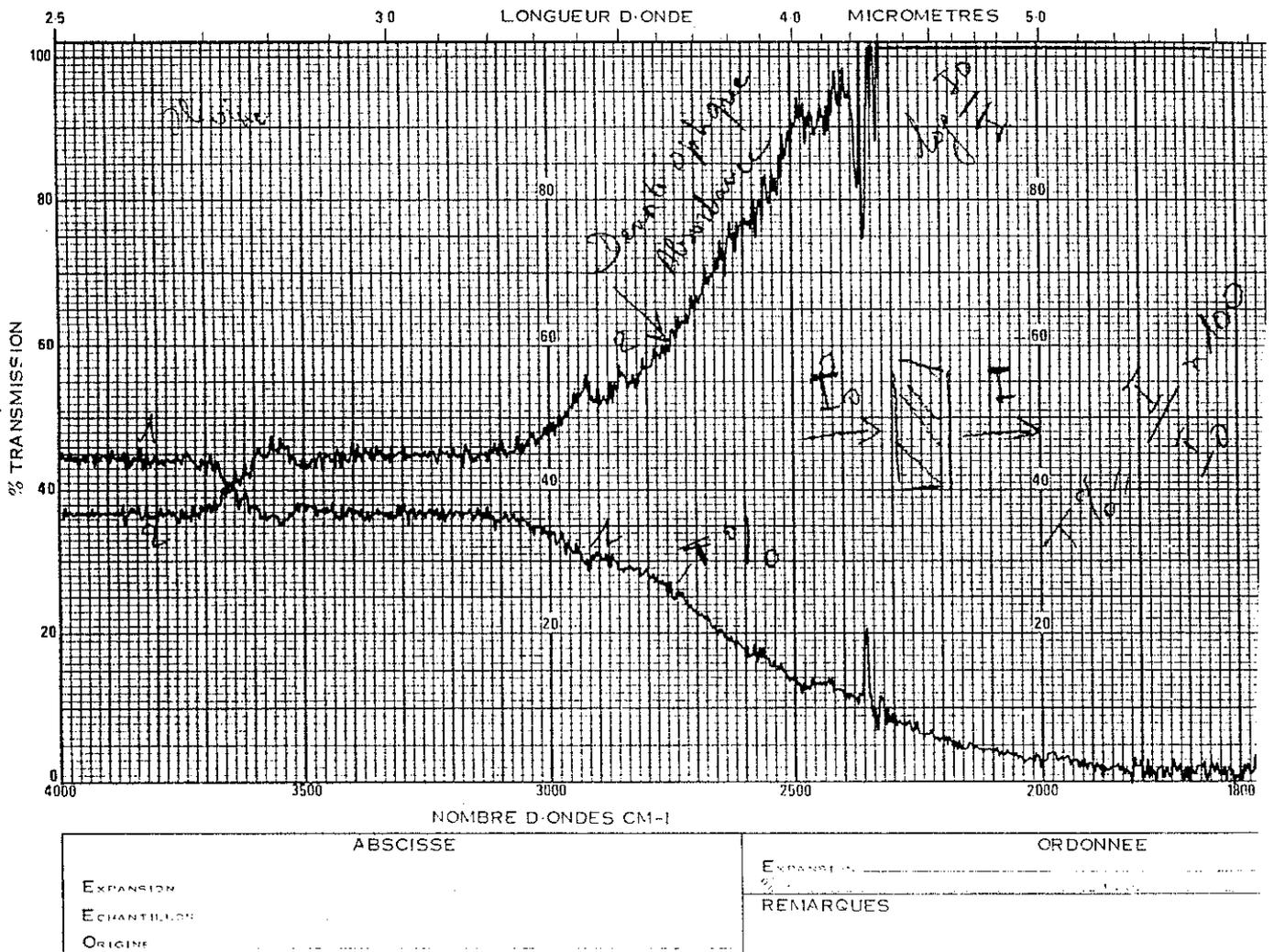


LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

On appelle le rapport I/I_0 la transmittance (T). Elle est toujours exprimée en pourcentage ($T\% = I/I_0 \times 100$).
L'absorbance (A) - ou encore densité optique - est à l'inverse le logarithme de I_0/I . $A = \log (I_0/I)$. Ou encore $A = -\log T$.

La figure 6.9.2 illustre ceci sur un spectre I-R d'olivine acquis à la fois en transmission et en absorption.

FIGURE 6.9.2



Les spectrophotomètres permettent de travailler sur des échantillons opaques ou non en lumière réfléchie (cf. article de F. Martin, H. Mérioux et P. Zecchini paru dans Gems & Gemology hiver 1989).

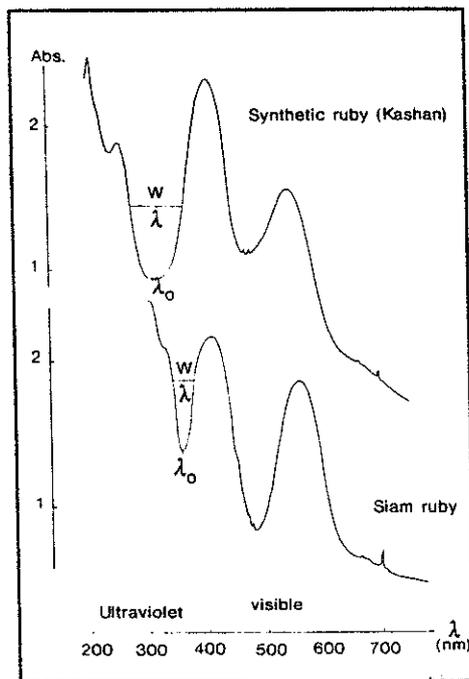
6.9.2 La Spectrophotométrie U-V, v. et ses applications gemmologiques

L'application la plus importante en spectrophotométrie U-V, v. est sans conteste la méthode que G. Bosshart a décrite dès 1981 "Die

Unterscheidung von echten and synthetischen Rubin mit UV - Spektralphotometrie - Z. Dt. Gemmol. Ges." pour distinguer les rubis synthétiques des rubis naturels - cf. article dans la revue de l'A.F.G. n°79
La méthode s'appuie sur les constatations suivantes :

- 1/ Les rubis synthétiques présentent une grande fenêtre, large et profonde que l'on peut paramétrer (cf. fig. 6.9.3).
- 2/ Les rubis naturels présentent une fenêtre plus étroite moins profonde et légèrement décalée.

FIGURE 6.9.3 (d'après G. Bosshart dans revue de l'A.F.G. n°79).



Spectre d'absorption orienté d'un rubis naturel de Thaïlande (2.267 ct, vibration $o > e$) et d'un rubis synthétique de Kashan (2.898 ct, vibration $e > o$) avec des différences de caractéristiques en position, épaisseur et profondeur du minimum d'absorption ultraviolette. Evaluation au moyen de la position λ_0 du minimum absolu et par le profil des paramètres λ et W . Bandes du chrome près de 550 et 405 nm (voir section 3c) et lignes du chrome près de 693,476 (doublets) et 469 nm. Les figures d'absorption sont approximatives.

M. Dona dans son D.U.G. de 1987 est arrivée aux mêmes conclusions que G. Bosshart.

Depuis la commercialisation des rubis synthétiques Ramaura cette méthode n'est plus infaillible. En effet, il arrive que certains Ramaura chevauchent la zone des rubis naturels.

De multiples tentatives de caractérisations de gisements de saphirs ont été entreprises (Bosshart, E. Fritsch, H. Hänni et J-P. Poirot) par spectrophotométrie U-V, v, parfois complétées par l'analyse en fluorescence X (cf. 6.5). Ces nombreuses démarches prouvent la grande contribution des spectrophotomètres en gemmologie de laboratoire.

6.9.3 La spectrophotométrie infrarouge et ses applications gemmologiques

Outre la méthode de spectrophotométrie en réflectance citée plus haut, disons que cet appareil vient souvent en complément de la microsonde Raman. A la fois parce qu'elle intéresse (comme la microsonde Raman) le mode vibratoire des liaisons moléculaires de l'échantillon analysé, mais aussi parce que (comme nous l'avons vu en 6.8), quand un échantillon est trop fluorescent à la microsonde Raman son analyse est très souvent intéressante en spectrophotométrie I-R.

J-P. Poirot et al. signalent dans le Larousse des Pierres Précieuses que la distinction entre améthyste et améthyste synthétique hydrothermale de fabrication russe est possible en spectrométrie I-R.

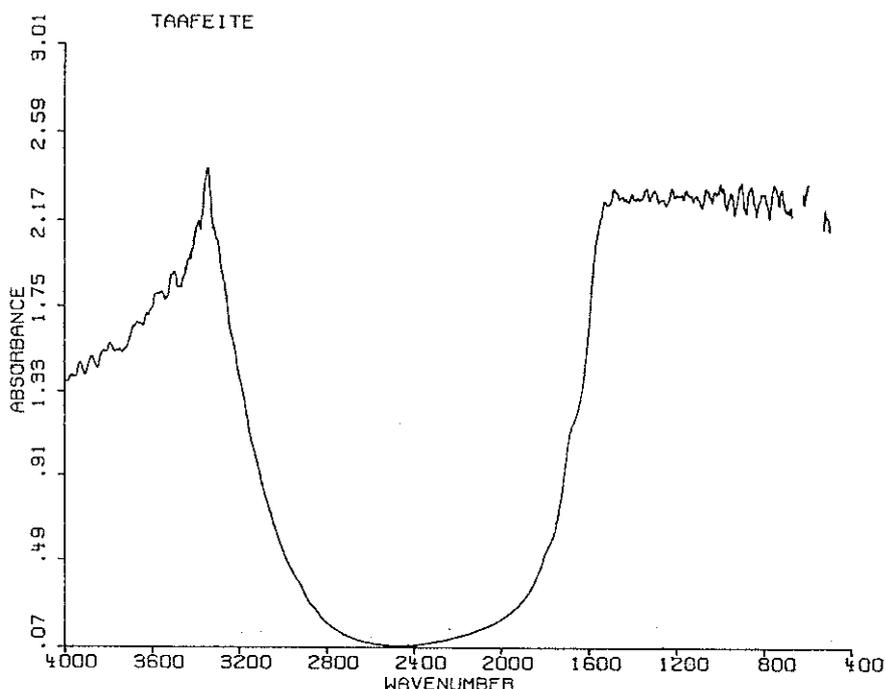
En effet, en gemmologie le principal intérêt de la spectrophotométrie IR (dans le proche infrarouge) est la caractérisation de la molécule H_2O et des hydroxyles (OH). Cette détection est plus aisée qu'en spectrométrie Raman et permet donc d'identifier les synthèses anhydres des gemmes naturelles toujours légèrement hydratées.

De nombreux articles sont parus sur la spectrophotométrie I-R. Une très grande performance de cette appareil est de pouvoir nous renseigner sur la nature de composés organiques (ambre...) mais aussi sur divers produits synthétiques tels que plastiques, colles... utilisés en imitations, ou en imprégnation : imitation ou imprégnation de turquoises, de lapis-lazuli...

Une étude approfondie pourrait être envisagée pour tenter d'identifier par spectrophotométrie I-R les diamants dont la couleur a été modifiée par irradiation artificielle.

Pour terminer ce paragraphe, nous souhaitons présenter le superbe spectre de la taaféite en spectrophotométrie IR. Cet exemple est choisi pour illustrer la complémentarité qui existe entre la spectrométrie IR et la spectrométrie Raman. En effet, on se souvient que la taaféite présente un spectre Raman complètement plat (cf. fichier Raman).

FIGURE 6.9.4 - Spectre d'absorption dans le proche IR de la taaféite.
(échantillon M-C. Robisco, taaféite taille portrait)



6.10 LA SPECTROMETRIE DE MASSE

6.10.1 Principe de la radiochronologie et spectromètre de masse

Les contributions de la spectrométrie de masse à la gemmologie sont discrètes, mais très intéressantes.

Discrètes, car le spectromètre de masse est un appareil très sophistiqué et son utilisation est coûteuse (en temps de techniciens-ingénieurs, en emploi de réactifs de très grande pureté...). De plus l'échantillonnage est destructif, ce qui créé un rapport à la gemmologie bien éloigné des investigations traditionnelles.

Mais ses contributions n'en demeurent pas moins très intéressantes, car la méthode, largement éprouvée en géologie, est totalement transposable à la gemmologie. En ce sens, la spectrométrie de masse constitue un axe de recherche fondamental en gemmologie très prometteur en enseignement. Les essais de datations et détermination de l'origine des émeraudes par la méthode Rb/Sr, développée par Ph. Vidal, B. Lasnier et J-P. Poirot que nous résumerons en 6.10.2, en témoignent.

Nous considérons les notions d'isotopie et de radioactivité présentées en 1.3 comme acquises.

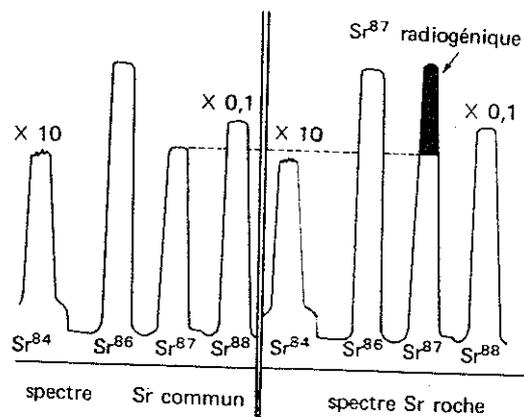
Nous allons illustrer le principe de la désintégration nucléaire par l'exemple du couple Rb/Sr.

Le rubidium est l'un des douze éléments (n° atomique 37) du tableau de Mendeleïev dont l'un des isotopes naturels est radioactif : ^{87}Rb .

^{87}Rb , contenu dans un minéral ou une roche de formation ancienne se désintégrera (au sein du système clos auquel il appartient) pour former ^{87}Sr (dit isotope radiogénique) et une particule β .

La figure 6.10.1.a met en évidence la désintégration nucléaire de ^{87}Rb par la présence de l'isotope radiogénique ^{87}Sr , dans une roche ancienne - à comparer au strontium commun (fig.6.10.1.b)

FIGURE 6.10.1 - Spectre de Sr commun et de Sr d'un minéral. (d'après J. Dercourt et J. Paquet Géologie objets et méthodes, Bordas, 1990)



Les spectres de Sr commun et de Sr d'un minéral. Dans les spectromètres modernes, on fait varier le champ électromagnétique déviateur. Le collecteur fixe enregistre l'arrivée successive des faisceaux séparés d'isotopes de masse croissante par exemple. Le déroulement du papier de l'enregistreur présente donc un pic pour chacun des faisceaux correspondants aux isotopes du Sr. Leur concentration variant de 1 à 100, on change l'échelle de sensibilité de l'enregistreur en fonction de la hauteur de la réponse.

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

Connaissant les périodes de désintégration des éléments radioactifs, il apparaît qu'en mesurant la quantité d'éléments radiogéniques d'un échantillon, on pourra en déduire son âge.

Au temps t , la proportion élément radiogénique sur élément père (par exemple : $^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb}$) vérifie l'équation :

$$(1) : t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N^f}{N} + 1 \right)$$

où,

N^f : élément radiogénique,

N : élément père,

\ln : logarithme népérien

λ : constante radioactive.

D'après la définition que nous connaissons de la période T (cf. 1.3), au

$$\text{temps } T : N^f = N, \text{ et donc, } (1) : T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69325}{\lambda}$$

On retrouve les valeurs de T et de λ dans le tableau de la figure 6.10.2

FIGURE 6.10.2 - (d'après J.-M. Caron, Comprendre et enseigner la planète Terre, Editions Ophrys, 1992)

PRINCIPAUX COUPLES RADIOACTIFS UTILISÉS EN GÉOCHRONOLOGIE

| Couples | Période T (an) | Constante radioactive λ (a ⁻¹) |
|--|----------------------|--|
| $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8 \alpha$ | $4,468 \cdot 10^9$ | $1,551 \cdot 10^{-10}$ |
| $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb} + 7 \alpha$ | $0,704 \cdot 10^9$ | $9,849 \cdot 10^{-10}$ |
| $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 6 \alpha$ | $14,01 \cdot 10^9$ | $4,948 \cdot 10^{-11}$ |
| $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \gamma$ | $1,25 \cdot 10^9$ | $5,55 \cdot 10^{-11}$ |
| $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta$ | $48,8 \cdot 10^9$ | $1,42 \cdot 10^{-11}$ |
| $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + \beta$ | $5,568 \cdot 10^3$ | $1,245 \cdot 10^{-4}$ |
| $^{187}\text{Re} \rightarrow ^{187}\text{Os} + \beta$ | $4,35 \cdot 10^{10}$ | $1,59 \cdot 10^{-11}$ |
| $^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd} + \alpha$ | $1,06 \cdot 10^{11}$ | $6,54 \cdot 10^{-12}$ |
| $^{176}\text{Lu} \rightarrow ^{176}\text{Hf} + \beta$ | $3,57 \cdot 10^{10}$ | $1,94 \cdot 10^{-11}$ |

Le spectromètre de masse est un appareil fonctionnant sous vide poussé. La préparation des échantillons consiste à un nettoyage parfait, une mise en solution (attaque acide à chaud), et une séparation du strontium et du rubidium de la solution par chromatographie sur une résine échangeuse d'ions. Le rubidium et le strontium sont introduit dans le spectromètre de masse au niveau d'une source (cf. figure 6.10.3) où ils sont ionisés, puis fortement accélérés pour arriver dans l'analyseur (consistant en un très fort champs magnétique) qui sépare les masses sur des trajectoires différentes. Le collecteur compte ensuite les différentes masses, on obtient ainsi un comptage précis des différents isotopes du Rb et du Sr.

FIGURE 6.10.3 - (d'après J. Dercourt et J. Paquet, Géologie objet et méthodes, Bordas, Paris, 1990)

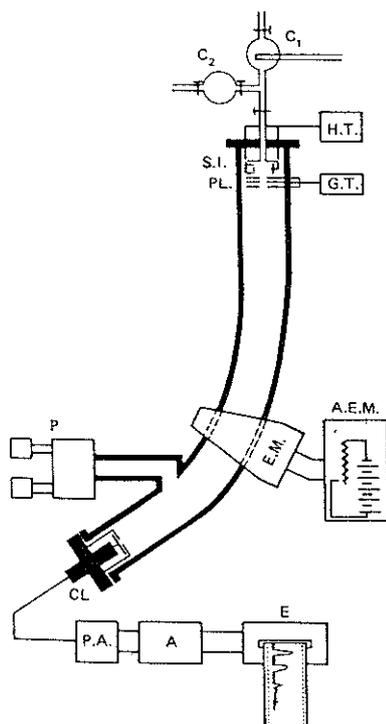


Schéma très simplifié d'un spectromètre de masse à tension constante.

- C₁: chambre de stockage de l'isotope à étudier.
- C₂: chambre de stockage annexe (isotopes-étalons).
- S.I.: source ionisante (filament de tungstène) avec H. T. : générateur de haute tension.
- P.L.: plaques accélératrices avec leur source de tension G. T.
- E. M.: électro-aimant avec son alimentation variable A. E. M.
- P: système de pompes à vide et contrôle du vide.
- C.L.: collecteur avec préamplification (P.A.), Amplification (A) et enregistrement E couplé avec A. E. M.

Notre propos étant de décrire principalement la méthode Rb/Sr, nous ne décrivons que la méthode radiochronologique où l'élément radiogénique est stable. Il faut savoir qu'il existe deux autres méthodes répondant à deux cas bien précis : le cas où l'élément radiogénique est lui même radioactif (U, Th) et le cas où la teneur en élément radioactif est connue à l'instant zéro (méthode du carbone 14, appliquée aux êtres vivants pour lesquels on considère que le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est constant depuis 100 000 ans).

6.10.2 Essai de datation et détermination de l'origine des émeraudes par la méthode Rb/Sr (d'après Ph. Vidal et al.)

Dans la méthode Rb/Sr, l'élément radiogénique (^{87}Sr) est donc stable.

Par contre, la simple mesure du rapport Rb/Sr ne suffit pas car lors de la formation du minéral une quantité non négligeable de ^{87}Sr non radiogénique

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

ou encore initial pouvait être présent. On distingue donc, ^{87}Rb , ^{87}Sr initial, ^{87}Sr radiogénique et ^{87}Sr mesuré, où :

$$^{87}\text{Sr} \text{ mesuré} = ^{87}\text{Sr} \text{ radiogénique} + ^{87}\text{Sr} \text{ initial}$$

Dans la méthode Rb/Sr, l'équation (1) devient

$$t = - \ln \left(\frac{1}{\lambda} \frac{^{87}\text{Sr} \text{ mesuré} - ^{87}\text{Sr} \text{ initial}}{^{87}\text{Rb}} + 1 \right) \quad (2)$$

La mesure du strontium radiogénique effectuée par spectrométrie de masse est exprimée par le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

L'équation (2) peut s'écrire :

$$t = - \ln \left(\frac{1}{\lambda} \frac{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \text{ mesuré} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \text{ initial}}{^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}} + 1 \right) \quad (3)$$

On peut directement avoir l'âge des minéraux à fort rapport Rb/Sr primaire (cas des émeraudes appartenant à des formations très anciennes) à partir de l'équation (3). Ces résultats sont reportés dans le tableau de la figure 6.10.4 dans la colonne âge modèle.

FIGURE 6.10.4

| origine | réf. | poids (mg) | Rb ($\mu\text{g/g}$) | Sr primaire Sr(1) ($\mu\text{g/g}$) | 87 Rb / 86 Sr (2) | 87 Sr / 86 Sr | âge modèle (M.A.) Sr87/86Sr = 0,705 |
|--------------------------|--------|------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------|---------------|-------------------------------------|
| BRESIL n.d. | em.1 | 16,4 | 76,9 | 0,085 | 1148 | 42,59 | 2517 |
| | em.2 | 66,0 | 77,4 | 0,098 | 1779 | 59,07 | 2273 |
| Sante Terezinha | em.1 | 169,7 | 11,8 | 162,8 | 0,210 | 0,72036 | 496 |
| | em.2 | 92,8 | 21,9 | 3,48 | 18,49 | 0,8357 | |
| Socotó | sch | 74,0 | 14,3 | 308,3 | 0,134 | 0,72061 | 1180 |
| | em | 234,4 | 51,3 | 1,24 | 119,4 | 2,717 | 1814 |
| | mi | 24,0 | 1062 | 11,1 | 956,0 | 25,65 | |
| Itaberai | em.1 | 76,4 | 14,3 | 1,02 | 38,64 | 0,98805 | 514 |
| | em.2 | 46,9 | 17,0 | 1,77 | 26,33 | 0,88830 | 489 |
| | mi | 81,4 | 209 | 2,32 | 334,1 | 3,55 | 597 |
| MADAGASCAR | em.1 | 179,7 | 76,0 | 2,26 | 96,9 | 1,5578 | 618 |
| | em.2 | 142,9 | 93,7 | 2,85 | 94,9 | 1,3744 | 497 |
| ZAMBIE | em.1 | 91,4 | 28,1 | 0,029 | 1627 | 12,309 | 500 |
| | em.2 | 94,1 | 94,4 | 0,005 | 10934 | 65,65 | 598 |
| COLOMBIE Peñas Blanca | em.1 | 195,3 | 1,0 | 0,45 | 6,29 | 0,7197 | |
| | em.2 | 161,6 | 2,26 | 0,28 | 22,6 | 0,7324 | |
| | em.3 | 108,1 | 1,42 | 0,20 | 18,61 | 0,7316 | |
| | em.4 | 114,1 | 1,80 | 0,17 | 27,43 | 0,7380 | |
| | ce | 56,0 | 1,47 | 42,8 | 0,0995 | 0,71281 | |
| PAKISTAN | em. | 130,7 | 5,0 | 0,85 | 16,83 | 0,71599 | |
| AFGHANISTAN | em | 151,1 | 16,5 | 7,15 | 6,69 | 0,71388 | |
| SYNTHETIQUES | | | | | | | |
| | Lennix | 31,9 | 0,45 | 0,038 | 13,9 | 0,7122 | |
| | Gilson | 1 | 42,7 | 1,59 | n.d. | n.d. | |
| 2 | | 30,1 | 1,55 | n.d. | n.d. | | |

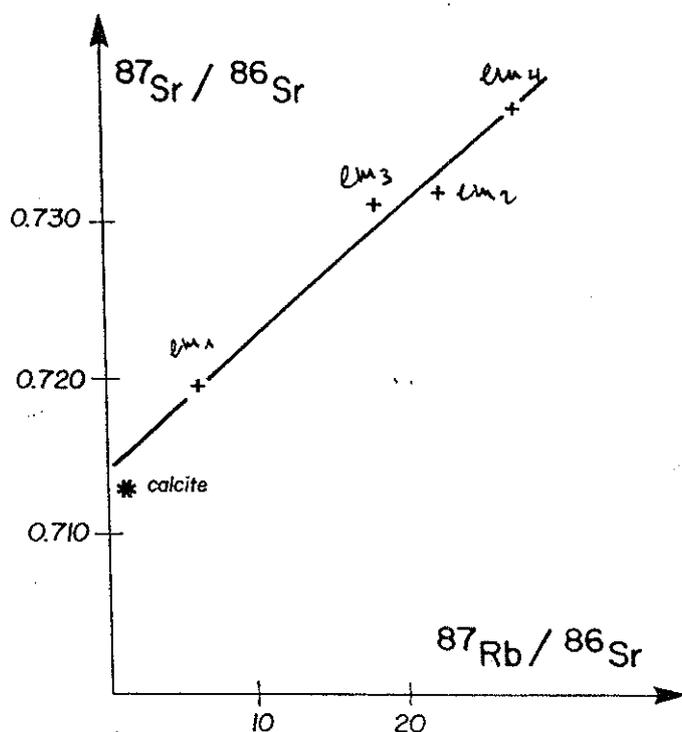
L'équation (3) s'écrit également :

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \text{ mesuré} = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \text{ initial} + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1),$$

Cette équation est du type $y = ax + b$, où la pente de la droite est donnée par $(e^{\lambda t} - 1)$ et l'ordonnée à l'origine est donnée par $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial.

Lorsque on est en possession de plusieurs échantillons récents d'une même origine, on place les résultats obtenus sur un diagramme où le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ est en abscisse et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est en ordonnée (cf. figure 6.10.5). Les points sont pratiquement alignés et la droite est dite "droite des isochrones". Dans le calcul de l'âge des émeraudes Colombiennes l'approximation $e^{\lambda t} - 1 = \lambda t$ est acceptée.

FIGURE 6.10.5



• Isochrone de quatre émeraudes de Penas Blanca (Colombie) fournissant un âge de 61 ± 5 MA.

On peut effectuer simplement le calcul de l'âge ainsi :

considérant les coordonnées des émeraudes 4 et 1, on a :

$$\frac{0,738 - 0,7197}{27,43 - 6,29} = \lambda t = 1,42 \cdot 10^{-11} t, \text{ d'où } t = 60,96 \text{ M.A}$$

ANNEXE

"Extrait de la communication transmise par Ph.Vidal, B. Lasnier, J-P. Poirot"

TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES SUR LES EMERAUDES

Les techniques de routine en usage au laboratoire de Clermont-Ferrand ont été utilisées ; toutefois, afin d'éviter une contamination lors du broyage, les émeraudes ont été mises en solution à partir des cristaux bruts non broyés. Chaque analyse correspond ainsi à un seul cristal, parfois assez important (cf. tableau 1).

L'attaque est précédée par un nettoyage à l'acétone puis au méthanol suivi de plusieurs rinçages à l'eau bidistillée. La mise en solution a été effectuée dans un bécher en teflon Savillex, par action à 150° d'un mélange HF-HCl-HNO₃ ; cette mise en solution, lente par suite de l'état non divisé du cristal d'émeraude, peut durer jusqu'à trois semaines.

Une chromatographie sur résine échangeuse d'ion permet l'obtention de strontium et de rubidium purifiés, qui seront analysés en spectrométrie de masse pour déterminer les teneurs en rubidium et en strontium, ainsi que le rapport $87\text{Sr} / 86\text{Sr}$. Ces analyses isotopiques ont été obtenues sur des spectromètres de masse Cameca et VG 54E.

RESULTATS

Le tableau 1 regroupe les résultats obtenus. Ceux-ci permettent de dégager trois groupes :

Les émeraudes de contexte précambrien (Brésil, Zambie, Madagascar) présentent d'extraordinaires enrichissements en strontium radiogénique ; ceci s'explique surtout par leur âge mais aussi par des teneurs en strontium primaire très faibles et d'assez importantes teneurs en rubidium. Quelle que soit l'hypothèse sur le rapport $87\text{Sr} / 86\text{Sr}$ initial, les âges "modèles" déterminés sont obtenus avec une précision d'environ 2%. Ils sont en accord avec l'évolution connue de ces boucliers précambriens.

Les émeraudes de contextes récents (Colombie, Pakistan, Afghanistan) présentent des enrichissements en strontium radiogénique faibles, du fait d'âges plus jeunes, de teneurs en rubidium généralement plus faibles, de teneurs en strontium primaire apparemment en moyenne plus élevées. Ces trois facteurs jouent dans le même sens et expliquent des rapports $87\text{Sr} / 86\text{Sr}$ mesurés peu élevés.

La mauvaise évaluation du rapport initial $87\text{Sr} / 86\text{Sr}$ conduit, par le même processus de calcul que dans le premier cas, à des âges grossièrement erronés. C'est pourquoi aucun âge modèle n'a été reporté dans le tableau I pour ce qui concerne les émeraudes récentes.

Cependant, l'utilisation de plusieurs échantillons issus d'un même gisement permet d'envisager l'emploi de la méthode des isochrones, car les teneurs en rubidium et en strontium semblent fortement différer d'un cristal à l'autre.

Ainsi, l'on peut voir sur la figure 1 que les quatre échantillons d'émeraude de Colombie (gisement de Peñas Blanca) fournissent un âge de 61 ± 5 MA qui passe à 66 ± 5 MA si l'on intègre dans le calcul la calcite associée et vraisemblablement cogénétique.

Les émeraudes synthétiques

L'émeraude synthétique Lennix présente, comme l'on pouvait s'y attendre, un rapport $87\text{Sr} / 86\text{Sr}$ faible, analogue aux valeurs modernes. La teneur en strontium primaire y est plus faible que celles de la plupart des émeraudes naturelles ; la teneur en rubidium y est également très faible. C'est également le cas pour les échantillons d'émeraudes synthétiques Gilson. Toutefois, les teneurs en strontium primaire y sont tellement basses qu'elles ne peuvent être distinguées des "blancs" de laboratoire ; le rapport $87\text{Sr} / 86\text{Sr}$ n'a donc pas pu être déterminé. Il est cependant clair que l'on n'y observe pas d'enrichissement significatif en strontium radiogénique. Une conclusion s'impose : les émeraudes synthétiques que nous avons analysées ont des caractéristiques chimiques et surtout isotopiques très différentes des émeraudes naturelles.

PERSPECTIVES

La méthode rubidium-strontium permet donc d'authentifier et même de dater les émeraudes ; les émeraudes synthétiques ont par ailleurs des caractéristiques sensiblement différentes des émeraudes naturelles.

D'autres études méritent d'être entreprises. Il peut être intéressant, du point de vue génétique, de déterminer les compositions isotopiques des minéraux associés et des roches hôtes. Ainsi les deux tentatives réalisées dans le cadre de cette étude indiquent que les émeraudes de Peñas Blanca (Colombie) sont en équilibre isotopique avec la calcite associée et celles de Santa Terezinha (état de Goiás, Brésil) avec leur roche hôte.

Il faudrait aussi localiser le rubidium et donc le strontium radiogénique des émeraudes. Il est possible que ces éléments se situent dans les canaux structuraux (de même que dans les morganites), mais aussi dans les inclusions fluides et solides. Ainsi, Giuliani et Weisbrod (1988) ont-ils récemment observé des inclusions de phlogopite dans les émeraudes du Brésil. Il serait de même intéressant de localiser le strontium primaire. Les résultats d'un premier essai sont reportés dans le tableau II : un échantillon d'émeraude de Zambie a été partagé en trois parties et l'une d'entre elles a servi à confectionner une lame mince afin de déterminer les inclusions présentes : seuls quelques granules d'opaques (sulfures) et de fins canalicules parallèles à l'axe C ont été observés. Leur contenu fluide n'a pu être déterminé à la sonde Raman car leur section est de l'ordre de 1.10° de micron. Une deuxième partie a permis une analyse isotopique conventionnelle. La troisième partie a été broyée finement ; la poudre a été soumise à un lessivage à l'acide et le résidu ainsi que les produits de lessivage analysés séparément. Il est clair que la totalité du rubidium et du strontium radiogénique sont contenus dans le réseau de l'émeraude et non pas dans d'éventuelles inclusions fluides qui auraient été libérées lors du lessivage.

Enfin, il convient de s'interroger sur la raison de l'étalement, au delà des erreurs analytiques, des âges modèles sur les émeraudes précambriennes (tableaux I et II). Elle est très probablement due à une perte variable, le long de dislocations, de strontium radiogénique mal retenu dans le réseau, phénomène très largement reconnu dans les matériaux riches en rubidium et pauvres en strontium primaire, comme les micas, soumis à un événement thermique postérieurement à leur cristallisation. Il semble, d'ailleurs, au vu des résultats reportés dans le tableau I (Socotó, état de Bahia et Itaberai, état de Goiás) que les émeraudes soient plus sensibles à la perte en strontium radiogénique que les micas qui leurs sont associés.

BIBLIOGRAPHIE

FAURE G. (1986) - Principles of isotope geology. Wiley

GIULIANI G et WEISBROD A. (1988) - Scanning electron microscopy (SEM) and its applications : determination of solid and daughter minerals in fluid inclusions from some brasilian emerald deposits. Anais do VII Congresso latino-americano de geologia, geologia , Belem, Para, v. I: 445-458.

SCHRADER H.W. (1983) - Contribution to the study of the distinction of natural and synthetic emeralds. J. Gemm. 18,6 : 531-543.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient MM. P. CARIO, P. FUMEY, G. GIULIANI et D. PIAT, de leur avoir procuré des échantillons d'émeraude d'origine sûre.

6.11 AUTRES TECHNIQUES DE LABORATOIRE

6.11.1 R.M.N, R.P.E et effet Mössbauer

La Résonnance Magnétique Nucléaire (R.M.N), la Résonnance Paramagnétique Electronique (R.P.E) et l'effet Mössbauer, sont des méthodes d'analyse qui reposent sur les propriétés magnétiques de la matière. A priori, ces méthodes sont très attirantes pour le gemmologue car elles sont non destructives. Malheureusement, on ne connaît à ce jour, que très peu de travaux sur ces propriétés particulières des gemmes et tout reste à faire.

Avant de résumer l'unique étude que nous avons trouvée pour illustrer notre propos, nous tenterons très brièvement de situer le principe des résonnances magnétiques.

On doit distinguer les corps dits diamagnétiques (qui ne sont pas magnétiques), les corps dits paramagnétiques (qui sont magnétiques) et les corps dits ferromagnétiques (pour lesquels une teneur importante en fer, leur confère un caractère fortement magnétique).

Nous avons évoqué en 1.2.5 le nombre de spin des électrons m_s qui est un moment cinétique auquel correspond un moment magnétique. Les moments magnétiques des éléments sont des caractéristiques mesurables en R.P.E. pour peu que l'élément ait été préalablement libéré de son état dit de dégénérescence (l'état de dégénérescence est celui de l'élément à l'état fondamental - au repos). En lui appliquant un fort champ magnétique alternatif les couches électroniques vibrent et entrent en résonnance. L'analyse en R.P.E. caractérise l'organisation électronique de l'élément par déduction des mesures enregistrées en résonnance.

Le principe de l'analyse en R.M.N. peut être grossièrement assimilée au principe de la R.P.E., mais transposé aux propriétés magnétiques du noyau atomique.

La R.P.E. et la R.M.N. sont des méthodes de spectroscopie qui utilisent des rayons peu énergétiques (grande longueur d'ondes radiofréquences - entre un méga et un gigahertz). Par contre, l'effet Mössbauer dont le principe repose sur la dégradation nucléaire fonctionne à partir d'émission γ .

L'avantage important que l'on doit signaler pour ces méthodes est la possibilité qui nous est offerte d'accéder aux mesures d'éléments de faibles numéro atomique : H, B, Be, Li, Na. Ces mesures sont difficilement accessibles par d'autres méthodes spectrométriques. L'effet Mössbauer est le seul moyen d'analyse non destructive qui permette à ce jour de distinguer fer ferreux et fer ferrique (éléments chromogènes de l'aigue-marine...)

Le professeur J-M. Dereppe a rédigé un article paru dans le Antwerp Gems (vol 1, n°1, 1990) qui indique une méthode de distinction entre émeraudes synthétiques (anhydres et hydrothermales) et émeraudes naturelles par spectroscopie en R.M.N. Cet article très intéressant nous éclaire sur le principe de l'analyse en R.M.N.

La méthode décrite repose sur le fait que les émeraudes synthétiques ne contiennent pas d'alcalins. Or on sait aujourd'hui, que certaines émeraudes synthétiques hydrothermales présentent des alcalins en trace. La méthode décrite, conserve donc son caractère intéressant pour la distinction entre émeraudes naturelles et émeraudes synthétiques anhydres, actuellement sur le marché.

J-M. Dereppe précise également que les caractéristiques spectrales des pierres passées en R.M.N. constituent leur fiche d'identité infalsifiable (même après retaille). Cette information précieuse n'a pas, à notre connaissance, fait l'objet d'application concrète, mais par contre nous rappelle que la cathodoluminescence peut permettre le même genre d'investigations et que ces deux méthodes pourrait très bien se compléter de manière à couvrir un grand nombre de gemmes "personnalisables". L'enregistrement des empreintes génétiques des gemmes constituerait à la fois, une aide efficace pour les restitutions de bijoux volés et un moyen dissuasif contre le recel des gemmes retatables.

Une méthode de détermination entre émeraudes synthétiques hydrothermales et émeraudes naturelles à partir de la R.M.N. pourrait être essayée, par discrimination de l'orientation des hydroxyles dans les canaux structuraux de l'émeraude (aimable communication de M. Landais).

6.11.2 Microthermométrie des inclusions fluides

Le présent paragraphe est tiré à la fois du cours de M. Lasnier, de la conférence que J. Touret (directeur de recherche à la *Vrije Universiteit Amsterdam* et membre de l'Académie des Sciences de Hollande) a tenu le 13 janvier 1992, à l'école des Mines, et de la lecture du travail de M. J-L. Zimmermann (mémoire n°22 édité à Nancy - mars 1972) intitulé L'eau et les gaz dans les principales familles de silicates. Bien qu'effectué à une époque où les méthodes d'analyse non destructive n'étaient pas encore exploitables (microsonde Raman, spectrométrie I-R...) ce dernier ouvrage a contribué à éclairer notre sujet.

La microthermométrie appliquée aux inclusions fluides consiste à observer, analyser et interpréter leur devenir dans des conditions de pression et température différentes des conditions ambiantes. Cette méthode d'investigation rejoint la gemmologie dans la mesure où elle tend à s'affranchir au maximum de la destruction de l'échantillon. En effet, en microthermométrie la préservation de l'échantillon est importante pour deux raisons : premièrement, l'interprétation des mesures s'appuie sur une analyse de l'ensemble des inclusions contenues dans le minéral ; deuxièmement, briser une inclusion c'est risquer une interaction des fluides avec le minéral et donc fausser les résultats de la mesure. L'analyse des inclusions fluides par microthermométrie est favorablement complétée par les mesures effectuées à la microsonde LASER à effet Raman.

L'intérêt que les minéralogistes portent aux fluides contenus dans ces petites cavités remonte au début du 19^{ème} siècle où Sir Humprey Davy tenta (en 1822) des analyses chimiques et Sir David Brewster décrit (dès 1823) des inclusions à libelles. Ce dernier mettra au point quelques années plus tard une méthode de détermination des indices de réfraction des liquides inclus au moyen de la réflexion totale.

Il apparaît clairement, aujourd'hui que les liquides contenus dans les inclusions fluides des minéraux sont des témoins qui nous renseignent sur les conditions de leur cristallogénèse. Une telle affirmation repose toute fois, sur une hypothèse développée dès 1858 par H.C. Sorby. Cette hypothèse énonce qu'en réchauffant une inclusion, son homogénéisation est réalisée lorsque les conditions de pression et température qui lui sont appliquées sont les mêmes que celles qui régnaient pendant sa genèse.

Le principe de la microthermométrie repose tout d'abord sur l'observation faite au microscope d'un échantillon placé dans une platine réfrigérante et chauffante. Par circulation d'azote liquide à l'intérieur de la platine les températures peuvent être descendues à -192°C, et grâce à des résistances électriques traversant la platine les températures peuvent monter à 1500°C.

On distingue (cf. 3.5.3) les inclusions primaires dans lesquelles les fluides sont piégés pendant la formation du minéral, et les inclusions fluides secondaires où les liquides se sont infiltrés (après la cristallogénèse) par des fissures et ont évolué en fonction des modifications de pression et température subies par le minéral.

Dans une inclusion fluide on distingue les différentes phases contenues.

J-L. Zimmermann propose la classification suivante :

- 1/ les inclusions à deux phases : liquide et vapeur,
- 2/ les inclusions à trois phases : liquide, liquide et vapeur - généralement pour les liquides : H₂O et CO₂. La phase CO₂ s'estompant vers 31°C,
- 3/ les inclusions à trois phases : liquide, solide, vapeur - décrites dans les émeraudes, les topazes, les quartz, les fluorines...

4/ les inclusions à quatre phases : deux liquides, solide, vapeur. On remarquera que cette classification tient compte des liquides différents, mais pas des solides différents et que l'on préférerait le terme "constituant" au terme "phase".

L'observation des inclusions commence généralement par la réfrigération de l'échantillon, de manière à éviter les risques de décrépitation des cavités. Ces risques seront réels lors de l'élévation de la température.

Lors de l'abaissement de la température on observe la solidification des différentes phases de l'inclusion, ce qui indique leur différentes températures de fusion. Lors de l'élévation de température, le contenu de l'inclusion tend à s'homogénéiser.

Températures de fusion et température d'homogénéisation sont des indicateurs des conditions de pression et température de formation des minéraux. D'une manière plus précise, la température de fusion renseigne directement sur les concentrations en sels dissous dans les fluides inclus (Poty, thèse 1967).

Il est important de comprendre l'évolution des inclusions fluides depuis l'époque de la formation du minéral hôte jusqu'à nos jours (échelle des temps : 100 millions d'années).

Dans l'hypothèse où les cavités sont totalement remplies par les fluides d'origine magmatique pendant la formation de l'inclusion, la phase gazeuse ne peut apparaître que par ébullition (abaissement de la pression - liée à la remontée du minéral vers la surface, ou augmentation de la température - métamorphisme par exemple).

Lors des changements de pression et/ou de température la cavité se comporte comme une cocotte minute. Elle subit les variations de pression et/ou de température sans modification de son volume.

Les densités des fluides et des gaz inclus ne subissent donc pas de modifications pendant toute cette évolution. L'étude de ces densités (très inhabituelles) constitue aujourd'hui un axe de recherche de la *Vrije Universitate te Amsterdam*.

Les mesures réalisées par l'étude des inclusions fluides en microthermométrie corrobore parfaitement celles tirées de la géochimie des équilibres paragénétiques appliquées aux roches et à leurs minéraux.

6.11.3 Recouvrement de surface par dépôts de carbone adamantin et de diamant synthétique

Le présent paragraphe est le résumé que les gemmologues pourront retenir des Journées de Formation "CIF 91" organisées conjointement par le Groupe de Recherche 57 du CNRS et la Société Française du vide à Antibes.

Nous terminerons ce bref exposé par un résumé de l'article consacré à ce sujet et rédigé par E. Fritch dans Proceedings of the International Gemological Symposium, 1991.

Le recouvrement de surface par dépôt de carbone dur intéresse la recherche depuis 1975 pour les propriétés suivantes : grande dureté, faible coefficient de frottement, grande résistivité, grande conductibilité thermique, grande inertie chimique, transparence à de nombreuses longueurs d'ondes. Les films diamant présentent des propriétés particulières (une meilleure résistance aux hautes températures) et sont, contrairement aux films de carbone adamantin (amorphe) difficiles à synthétiser en dessous de 500°C. Ce nouveau type de recouvrement de surface possède des débouchés économiques tant civils que militaires et sont parfois déjà exploités.

Les films adamantins (constitués de carbone amorphe) sont produits à partir de carbone solide (DLC: Diamond Like Carbone) ou à partir d'un hydrocarbure (DHLC : Diamond Hydrogenated Like Carbone). Leur exploitation est liée à leur propriétés. On distingue, les propriétés optiques : transparence (couches anti-reflet sur lentilles de Germanium) ; les propriétés électriques : fabrication de transistors à effets de champs, dissipation de la chaleur sur les semi-conducteurs ; les propriétés chimiques : barrière à l'humidité, et en médecine biocompatibilité sanguine, recouvrement de prothèses ; les propriétés mécaniques : dureté et faible coefficient de frottement pour la fabrication de tranchants de lame.

La vitesse de croissance des films minces de diamant étaient jusqu'en 1975 très faibles (inférieures à 0,1µm/heure - à comparer à la même époque avec les vitesses de croissance du diamant synthétique par la technique HTHP : 1000µm). Depuis 1976 la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) a permis d'augmenter conjointement les vitesses de croissance des films (200µm/heure) et la dimension des surfaces recouvertes. Les techniques PVD (Physical Vapor Deposition) et LASER permettent d'exploiter ce recouvrement sur des surfaces à faible température de fusion (matières plastiques...).

Aujourd'hui deux problèmes sérieux demeurent. D'une part l'adhérence du film diamant sur la surface recouverte qui nécessite une préparation spécifique (sablage du substrat, attaque chimique préalable...) et d'autre part la rugosité du film (témoin de sa nature polycristalline) qui oblige à une attaque chimique ultérieure dans la plupart des utilisations. La granulométrie du recouvrement, diminuant ces dernières années, est un signe positif pour s'affranchir du problème de la rugosité.

Pour diagnostiquer et donc contrôler la qualité des films diamant l'utilisation de la microsonde LASER à effet Raman est de loin la plus performante : identification des liaisons sp^3 du diamant, sp^2 du graphite, différenciation diamant synthétique monocristallin, polycristallin obtenus par la technique CVD et naturel... Toutefois l'utilisation de la microsonde LASER à effet Raman est avantageusement complétée par les MEB, MET, et les observations en cathodoluminescence.

Les applications du recouvrement de surface par des films minces de diamant sont liées aux propriétés tribologiques : dureté (10000 kg/mm²),

LES TECHNIQUES DE LABORATOIRE ADAPTEES A L'ETUDE DES GEMMES

conductivité thermique (20 W/cm K à 30°C), contrainte de rupture (entre 0,5 et 14 10^6 psi), coefficient de frottement semblable à celui du téflon (0,5), très bonne élasticité ($1,2 \cdot 10^{12}$ N/m²) ; outils de coupe, protecteur anticorrosif - thermocouple, tête de boîte de vitesse...

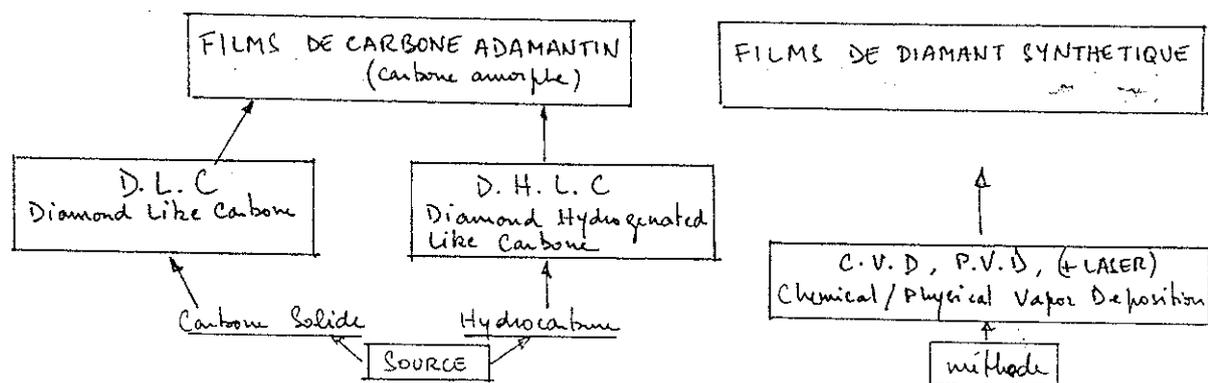
Les propriétés électriques et optiques sont liées à son dopage et à sa pureté, là encore les applications sont nombreuses, originales et en cours d'exploitation.

E. Fritsch mentionne des films de carbone adamantin réalisés par des chercheurs de l'Université de Nantes sur des pierres taillées et tendres telles que béryl, opale, quartz, titanate de strontium. Pour toutes ces pierres, la résistance à la rayure s'est trouvée grandement améliorée. Dans le cas de l'opale ce recouvrement constitue en plus, une bonne prévention contre la déshydratation.

L'inconvénient du recouvrement sur ces pierres réside dans la vivacité inhabituelle, qu'il leur confère, mais appliqué sur des oxydes de zirconium cet inconvénient n'en est plus un !

E. Fritsch évoque également le dépôt de film de diamant synthétique bleu (électriquement conducteur). La méthode utilisée est la technique CVD, la source utilisée est du carbone dopé au bore. Le dépôt appliqué sur des diamants incolores taillés engendre une couleur bleue dont l'origine est trahie par des zones blanchâtres observables à la jonction des facettes par grossissement optique. Des recouvrements de film diamant synthétique sur des diamants pesant un peu moins de 1,00 ct augmenterait le poids de ces pierres et les ferait passer au-delà du seuil des 1,00 ct.

DEPOTS DE CARBONE DUR



CONCLUSION

Cet exposé très général consistait à regrouper une certaine quantité d'informations dispersées dans les livres, revues, ou conférences. Très tôt, ce travail ingrat a été encouragé par le regret qu'un petit nombre d'étudiants ont ressenti pour ne pas avoir proposé ce sujet à ma place. L'ardeur de quelques autres à vouloir me démontrer son caractère inutile, voire prétentieux, m'a vivement aidé à peaufiner mon travail (j'avais décidé qu'il serait ce qui me resterait de mon année universitaire). La passion, contrebalancée par ces polémiques, m'a donné la force de rester dans un exposé très théorique, sans pouvoir autant que je l'aurai souhaité, toucher à la pratique de la gemmologie.

L'impatience que de nombreux confrères gemmologues m'ont exprimée à attendre ce mémoire m'a rendu la lucidité nécessaire à son achèvement.

A leur attention et à tous ceux qui sont en mal de trouver un sujet de mémoire - ils sont nombreux à m'en avoir fait part - je voudrais affirmer combien un travail qui consiste à regrouper et/ou vérifier les informations préexistantes autour d'un sujet (aussi pointu soit-il) peut être riche et fécond. De tels sujets pourraient être aussi bien : l'étude d'une gemme en spectrométrie, les distinctions entre une gemme et ses synthèses, la mise en évidence d'un type de traitement, l'identification d'un gisement par telle ou telle méthode...

Les développements systématiques de tels sujets devraient être nombreux et pourraient servir la gemmologie.

Plus ces publications viendront s'ajouter aux analyses de laboratoire parues dans les différents périodiques, moins la gemmologie paraîtra obscure, et plus les gemmologues - voire les experts - garderons confiance dans les moyens d'investigations des laboratoires.

Aujourd'hui le négoce des pierres doit retrouver confiance, économiquement bien-sûr, mais aussi en ses laboratoires.