

**Diplôme d'Université de Gemmologie
2017-2018**

Université de Nantes
U.F.R. Sciences et Techniques
Pr. E. Fritsch
Dr. B. Rondeau

Rapport expérimental

**Analyse d'une série de verres facettés
imitation cubic zirconia et de deux
cabochons imitation turquoise**

Merry Demaude

Remerciements

Je tiens à remercier le Pr. Emmanuel Fristch et le Dr. Benjamin Rondeau de m'avoir prêté les échantillons sur lesquels j'ai travaillé. Mener l'enquête sur leur nature et leur composition chimique fut difficile mais passionnant ; j'adore les défis de ce genre.

J'aimerais aussi remercier chaleureusement Mr Laurent Lenta pour son aide lors de l'ablation et du polissage de la culasse d'une partie des échantillons.

Enfin, un tout grand merci à mon compagnon, Gilles, pour la réalisation du diagramme ternaire.

Table des matières

1. Introduction	1
2. Le verre et la turquoise	2
3. Matériel et méthodes	3
3.1. Gemmologie classique	3
3.2. Equipements de laboratoire	4
4. Description générale des échantillons	5
5. Résultats : propriétés gemmologiques	5
5.1. Observation à la loupe	5
5.2. Pléochroïsme	6
5.3. Réaction au filtre Chelsea	6
5.4. Observation entre filtres polarisants	6
5.5. Indice de réfraction et densité	6
5.6. Spectroscopie Visible	6
5.7. Luminescence sous UV	6
5.8. Observation au microscope	7
5.9. Magnétisme	8
6. Résultats : analyses de laboratoire	9
6.1. MEB	9
6.2. Raman	12
6.3 UV-Vis.-NIR	13
6.4. Photoluminescence	17
7. Discussion	18
7.1. Les échantillons MD01 à MD06	18
7.2. Les échantillons MD07 et MD08	27
8. Conclusion	28
9. Références bibliographiques	29
10. Annexes	31
Annexe 1	31
Annexe 2	35
Annexe 3	40
Annexe 4	43
Annexe 5	44
Annexe 6	47
Annexe 7	48

1. Introduction

Le verre est un matériau omniprésent dans nos vies. On le retrouve aussi bien dans des objets du quotidien (fenêtres, lunettes, verres à boire, etc.) que dans le domaine des hautes-technologies, comme l'optique et l'opto-électronique (lentilles, lasers, diodes, etc.) (Assadi *et al.*, 2014). En gemmologie, nous distinguons les verres naturels, tels que le verre libyque ou la moldavite, des verres artificiels, tels que les fameux verre-céramiques Nanosital (RusGems) ou encore les verres Swarovski. En général, les compagnies qui fabriquent ce genre de produit ne cherchent pas à dissimuler leur nature. RusGems, par exemple, est très honnête sur son site internet, et explique bien qu'il ne s'agit pas de pierres précieuses mais d'imitations en verre cristallisé (verre-céramique) (RusGems, n.d.). En revanche, rien n'empêche une personne mal intentionnée d'en acheter et de les vendre en tant que saphirs, diamants, etc. Et ce cas de figure est malheureusement assez fréquent. Les sites de vente en ligne regorgent d'annonces frauduleuses, parfois même assez comiques (pour le gemmologue) tellement l'arnaque est grossière et évidente.

Une partie des échantillons analysés dans le cadre de ce travail sont justement des verres facettés, vendus comme imitations de cubic zirconia. Ils sont ainsi des imitations d'imitations puisque le CZ est lui-même un simulatant du diamant. Notre but a été de confirmer qu'il s'agissait bien de verre, d'en déterminer la composition chimique et la structure et de mettre en évidence un lien entre ces dernières et leurs propriétés gemmologiques. La seconde partie des échantillons que nous avons analysés sont deux cabochons censés imiter la turquoise. Après nous être assurés qu'il ne s'agissait effectivement pas de turquoises, nous avons essayé d'identifier leur nature.

Afin de mener à bien notre projet, nous avons commencé par établir les propriétés gemmologiques de toutes les pierres. Ensuite, nous les avons analysés au MEB (composition chimique, imagerie, cartographie), au spectromètre Raman (structure, uniquement pour les échantillons facettés), au spectromètre UV-Vis-NIR (origine de la couleur, uniquement pour les échantillons facettés), et au spectrofluoromètre (photoluminescence excitée par laser, uniquement pour un échantillon). Enfin, nous avons tenté d'interpréter au mieux les données, à l'aide de nos connaissances (dont celles acquises lors de ce DUG) et de la littérature.

2. Le verre et la turquoise

Le CZ est un oxyde de zirconium fabriqué en laboratoire, de système cristallin cubique et de formule ZrO_2 . Sa densité va de 5,50 à 5,90, et son indice de réfraction va de 2,088 à 2,176 (Dedeyne & Quintens, 2007 ; Mindat, n.d.). Nos échantillons n'étant pas des CZ mais bien des imitations en verre, c'est plutôt à cette dernière matière que nous allons nous intéresser.

Les propriétés d'un verre dépendent fortement de sa composition chimique, elle-même régissant partiellement la structure, des conditions de fabrication et des éventuels traitements postérieurs.

En ce qui concerne la structure, la thermodynamique nous enseigne que sous la température de fusion, une matière de composition chimique simple (ex : SiO_2) à l'équilibre est cristalline. Cependant, pour que la matière cristallise, il faut que les liens entre ses unités structurales (ex : les tétraèdres SiO_4) se rompent, grâce à un apport en énergie thermique suffisant, et se réarrangent de la bonne manière. Or, si on arrive à la priver de cette énergie avant qu'elle n'ait pu réaliser ces opérations, en la refroidissant rapidement, il en résultera un verre. Ainsi, le verre est caractérisé par une structure amorphe métastable, se situant entre celle d'un liquide et celle d'un solide (ex: Fig. 1). Il est ce qu'on peut appeler un liquide quasi solide de par son immense viscosité (10^{13} dPa.s) dans un intervalle de température relativement étroit. Néanmoins, amorphe ne signifie pas totalement désordonné. Il existe un ordre à courte distance (« short-range order ») bien défini représenté par les unités structurales qui sont presque identiques à celles des cristaux (ex : les tétraèdres SiO_4 du verre silicaté et du quartz). Les propriétés macroscopiquement isotropes résultent en fait de la perte de l'ordre à longue distance (« long-range order ») (Bange *et al.*, 1999).

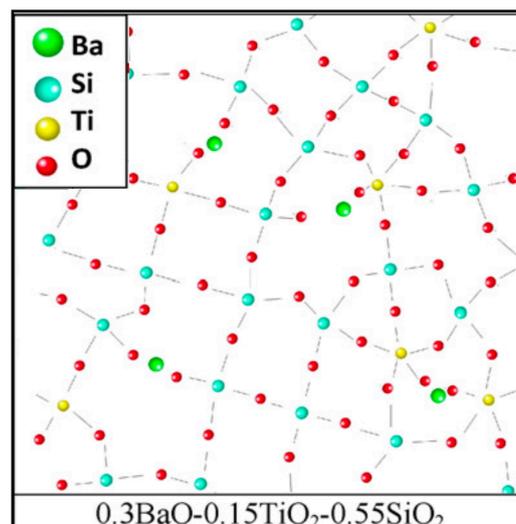


Fig. 1. Schéma en 2D de la structure d'un verre dont les unités structurales sont constituées de Ba, Si, Ti et O. D'après Mezeix *et al.*, 2016.

En fonction de leur composition chimique, on peut définir toute une série de familles, telles que celle des verres silicatés, les verres sodocalciques, les verres tellurites, les verres de borate, les verres de titanate, etc. Identifier et quantifier les différentes unités structurales qui y coexistent, notamment par spectrométrie Raman et Infra-Rouge, permet d'obtenir de précieuses informations sur la manière dont les atomes s'agencent entre eux dans ce liquide « figé ».

La turquoise, quant à elle, est un phosphate alumino-cuivrique hydraté de formule $\text{Cu}(\text{Al,Fe}^{3+})_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de système cristallin triclinique. Sa densité est comprise entre 2,6 et 2,9, et son habitus cristallin le plus courant est l'agrégat réniforme ou mamelonné. Il s'agit d'une gemme connue des Hommes depuis l'Antiquité, aujourd'hui exploitées en Iran, en Afghanistan, aux Etats-Unis, en Chine, en Israël, etc. (Dedeyne & Quintens, 2007 ; Schumann, 2014). Son franc succès auprès du public lui vaut un très grand nombre d'imitations (plastique, verre-céramique, howlite teintée, pâte Fimo, agrégats de matériaux divers, etc.), parfois difficile à identifier comme telle. Et ne parlons pas des synthèses, des traitements et des pierres reconstituées. Finalement, pour qu'un cabochon puisse passer pour une turquoise aux yeux d'un amateur, il lui suffit d'être opaque, du même bleu, avec éventuellement quelques veines noires. Le peu d'exigence que cela demande démultiplie le champ des possibilités.

3. Matériel et méthodes

3.1. Gemmologie classique

I) Petits instruments optiques et polariscope

Parmi les petits instruments optiques utilisés, on retrouve une loupe x10, un dichroscope à calcite, et un filtre Chelsea. Concernant les observations entre polarisateurs (filtres polarisants) croisés, les échantillons ont été étudiés au polariscope, à sec mais aussi dans une solution de monobromonaphtalène (qui permet une meilleure observation).

II) Balance hydrostatique

Les échantillons ont été pesés avec une balance hydrostatique Mettler-Toledo. La densité, quant à elle, a été calculée sur base du principe d'Archimède : $d = m_{\text{air}} / m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}$. Cette grandeur implique l'utilisation d'un standard, celui de l'eau à 4°C en l'occurrence. Or, les appareils utilisés fonctionnent avec de l'eau à température ambiante (~20°C). La différence de valeurs obtenues étant de quelques millièmes, nous estimons (dans le cadre de ce travail) qu'elle est négligeable.

III) Réfractomètre

Etant donné qu'il était impossible de mesurer l'indice de réfraction des échantillons avec un réfractomètre classique ($n > \sim 1,80$), c'est un Presidium Refractive Index Meter II qui a été utilisé. En effet, il peut mesurer des indices allant de 1,000 à 3,000.

IV) Spectroscopie Visible

Afin d'observer les éventuelles bandes d'absorption et d'émission des échantillons, nous avons utilisé un spectroscopie fixe à prisme (Opti-Tech, modèle OT-SP1).

V) Luminescence sous UV

D'après Eaton-Magaña & Breeding (2016), la fluorescence est simplement une photoluminescence dont la durée de vie est inférieure à 10 nanosecondes. Cependant, dans le monde de la gemmologie classique, la distinction entre les deux repose plutôt sur une question de technique et de matériel. Ainsi, pour observer la « fluorescence » d'une gemme, le gemmologue travaillera à température ambiante, avec des lampes à UV (à larges bandes ou à plusieurs bandes) et ses yeux en guise de détecteur. En revanche, pour étudier la « photoluminescence », il travaillera avec des lasers et non des lampes, éventuellement de très basses températures, et des spectromètres. Ici, par « luminescence sous UV », nous entendons la fluorescence selon la gemmologie classique. Pour analyser nos échantillons, nous avons utilisé un appareil muni de deux ampoules à UV (UV-longs : 365 nm et UV-courts: 254 nm) de 230 V et 50/60 Hz, placé dans une chambre noire qui permet d'observer au mieux la luminescence ou son absence.

VI) Microscopie optique

Le microscope optique utilisé est un Zeiss, modèle Stemi - 2000C, dont le grossissement va de $\times 32,5$ à $\times 250$. L'appareil est monté horizontalement, en microscope à immersion. Le liquide utilisé est de l'iodure de méthylène, qui permet une excellente visibilité des inclusions.

3.2. Equipements de laboratoire

I) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage nous a tout d'abord permis de déterminer la composition chimique en éléments majeurs des échantillons (avec une limite de détection de 0,1% et à partir du carbone, les éléments plus légers n'étant pas détectés), grâce à la fonction ED-XRF. Nous avons également réalisé des cartographies de la concentration en ces éléments afin de vérifier l'homogénéité de leur répartition. Enfin, le MEB nous a fourni des images de la surface de deux échantillons grâce à la fonction Backscattered Electrons (BSE). L'appareil est un JEOL JSM 5800

LV. Le faisceau d'électrons avait un voltage de 15 keV et un amperage de 0,5 nA pour la composition chimique et de 1,5 nA pour les cartographies.

II) Spectromètre Raman

Selon Bange *et al.* (1999), « La spectroscopie Raman est une des méthodes les plus utilisées pour obtenir des informations sur la structure des verres inorganiques ». Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le spectromètre raman-FT autonome MultiRAM Bruker. Les spectres ont été enregistrés de ~ 50 à 4000 cm^{-1} , avec une résolution légèrement inférieure à 2 nm (1,93 nm).

III) Spectromètre UV-Vis-NIR

Les spectres d'absorption ont été pris dans le domaine UV-Vis-NIR (de 200 à 1500 nm précisément) avec un intervalle de 1nm, par un spectrophotomètre Perkin Elmer (modèle Lambda 1050). Pour réaliser ces analyses, nous avons du procéder à une ablation de la pointe de culasse des échantillons facettés afin d'obtenir une fenêtre parallèle à la table.

IV) Photoluminescence

Pour un échantillon, nous avons enregistré des spectres d'émission de photoluminescence (de fluorescence sensu stricto précisément) à l'aide d'un spectrofluoromètre Horiba-Jobin Yvon (modèle Fluorolog iHR3210). Nous avons utilisé un laser avec une longueur d'onde de 365 nm (domaine UV), et les spectres ont été enregistrés de 399 à 928 nm, avec des résolutions de 0,1 nm, 0,5 nm et 2 nm. Seul celui avec une résolution de 0,1 nm sera présenté dans ce travail.

4. Description générale des échantillons

L'Annexe 1 comprend un tableau avec une petite photo de chaque échantillon, sa masse, ses dimensions, sa taille, sa couleur et sa transparence. Les photos sous le tableau sont là pour illustrer le feu et l'éclat des échantillons facettés, censés imiter le CZ. Il s'agit de 6 pierres facettées, taille poire de MD01 à MD05 et taille brillant pour MD06, et de deux cabochons ovales.

5. Résultats : propriétés gemmologiques

5.1. Observation à la loupe

Les échantillons facettés sont pour la plupart très propres. Seuls MD01, MD04 et MD06 possèdent quelques très petites inclusions, dont certaines peuvent être associées à des bulles de gaz.

En ce qui concerne les deux cabochons, on observe qu'il s'agit d'agrégats opaques de petits grains. S'intéresser à d'autres propriétés gemmologiques que la densité, la luminescence sous UV et la microscopie est dès lors non pertinent.

5.2. Pléochroïsme

Aucun des échantillons ne présente de pléochroïsme.

5.3. Réaction au filtre Chelsea

Les échantillons ne réagissent pas au filtre Chelsea, sauf peut-être MD04 qui semble légèrement rougeoyer.

5.4. Observation entre filtres polarisants

Lorsqu'ils sont observés au polariscope, les échantillons MD01 à MD06 apparaissent éteints avec des tensions internes indéfinies (on les devine à peine pour MD03 qui est presque opaque).

5.5. Indice de réfraction et densité

Tableau 1 : indice de réfraction et densité des échantillons

	MD01	MD02	MD03	MD04	MD05	MD06	MD07	MD08
IR	1,907	1,927	1,860	1,913	1,905	1,985	(opaque)	(opaque)
Densité	4,20	4,210	3,97	4,11	4,17	4,16	2,08	2,07

5.6. Spectroscopie Visible

L'échantillon MD01 présente une ligne vers 650 nm, une ligne vers 540 nm, une bande plutôt large entre ~515 et ~530 nm, une ligne vers 490 nm et une ligne vers 450 nm.

Dans les spectres des échantillons MD02 et MD06 (incolores), on observe une bande d'absorption entre ~570 et ~590 nm. Elle est faible mais reste bien visible. Cette même bande est également présente dans le spectre de l'échantillon MD04 (bleu), bien que plus faible encore, ainsi que dans celui de l'échantillon MD05 (bleu). Ce dernier montre également un cut-off à partir de 490 nm (vers l'UV), et un autre cut-off à partir de 650 nm (vers le NIR).

5.7. Luminescence sous UV

La Figure 2 présente deux photos des échantillons facettés placés sous la lampe à UV. La partie supérieure quand la lampe est éteinte, la partie inférieure quand la lampe à UV-longs est allumée.

Un diamant (serti dans une bague) a été placé à côté afin de servir de référence à l'intensité lumineuse. On constate que l'échantillon MD01 (pierre orange clair), à l'extrême gauche, est le seul à réagir, avec une faible luminescence verdâtre. Aucun ne réagit aux UV-courts.

Les échantillons MD07 et MD08 ne montrent pas de luminescence.



Fig. 2. Photos des échantillons facettés exposés à la lumière de la pièce (partie supérieure), et dans le noir sous UV-longs (partie inférieure). Seul l'échantillon MD01 réagit, avec une faible luminescence verdâtre (la luminescence du diamant est beaucoup plus intense en comparaison). L'apparence légèrement blanchâtre de l'échantillon MD02 donne l'impression que la pierre réagit aussi, mais il n'en est rien. Il ne s'agit que d'un artefact lié à l'appareil photo.

5.8. Observation au microscope

Au travers des différents échantillons facettés (MD01 à MD06), plusieurs types d'inclusion ont été observés. En premier lieu, nous avons repéré quelques bulles de gaz bien sphériques dans les échantillons MD01, MD04 et MD06, reconnaissables à leur apparence noire en lumière transmise, avec un point de lumière au centre (Fig. 3a). Ensuite, nous avons observé des structures de croissance (Fig. 3b) subparallèles très légèrement courbes traversant les échantillons MD04 et MD05 de part en part. Nous avons également constaté la présence de fractures, parfois minimes parfois plus étendues, dans tous les échantillons. Enfin, l'échantillon MD01 possède de toutes petites inclusions ressemblant à des mouches (Fig. 3c). Elles semblent formées d'un corps sphérique (bulle de gaz?) entouré d'une ou plusieurs minuscules fractures circulaires. Il nous a été impossible de les étudier plus en détail, même avec le grossissement maximal (x250).

Les échantillons MD07 et MD08, quant à eux, sont constitués d'une multitude de petits grains (cristaux ?) compactés (Fig. 3d).

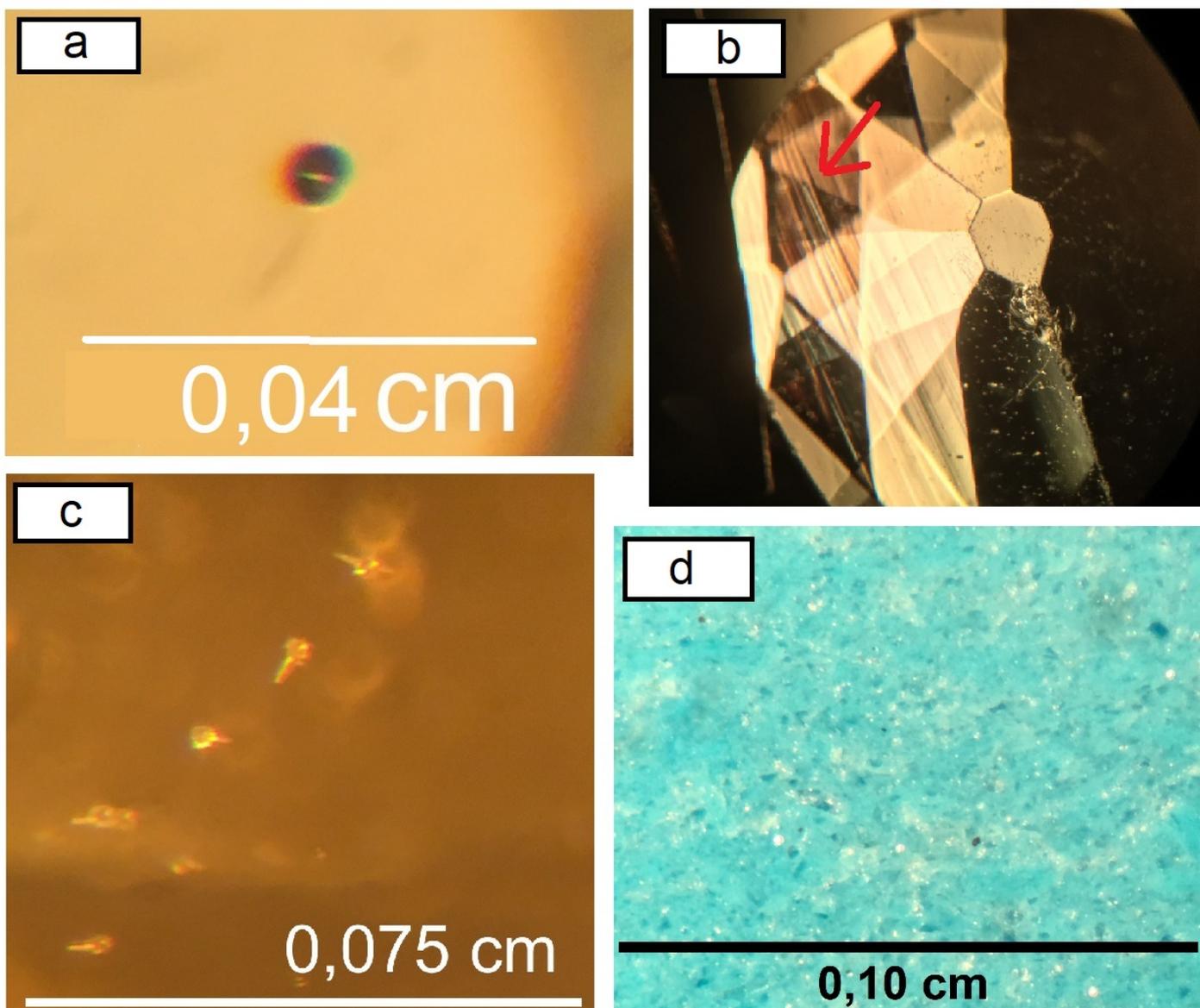


Fig. 3. *a)* Bulle de gaz dans l'échantillon MD01. Grossissement x250. *b)* Structures de croissance observée dans l'échantillon MD04, mises en évidence grâce à une grille de shadowing. Grossissement x125. *c)* Inclusions en « mouches » dans l'échantillon MD01. Grossissement x250. *d)* Structure granuleuse de l'échantillon MD07. Celle de l'échantillon MD08 est similaire, mais présente une couleur plus verdâtre. Grossissement x 250.

5.9. Magnétisme

Aucun des échantillons n'a émis de réaction à l'aimant (attraction ou répulsion).

6. Résultats : analyses de laboratoire

6.1. MEB

Le tableau ci-dessous reprend la composition chimique en éléments majeurs des échantillons MD01 à MD06. Les valeurs les plus élevées sont en rose, les plus faibles en bleu.

Tableau 2 - Composition en éléments majeurs des échantillons facettés

	MD01	MD02	MD03	MD04	MD05	MD06
C	6,21	2,13	11	18,45	46,92	22,14
O	58,01	65,16	58,41	49,62	30,04	49,62
Na	0,1	0,58	2,27	2,02	1,17	1,3
Mg	ND*	ND	0,38	0,26	SLD	0,16
Al	1,51	1	2,26	1,84	1,03	0,82
Si	5,66	5,73	6,6	5,34	3,82	4,7
Ca	2,72	1,47	2,28	2,01	1,53	1,25
Ti	17,96	17,42	10,65	13,68	10,35	14,09
Cr	ND	ND	0,12	SLD	ND	ND
Mn	ND	ND	0,82	ND	ND	ND
Fe	ND	ND	0,1	0,1	ND	ND
Zn	0,56	0,43	ND	ND	ND	0,36
Zr	1,1	1,21	1,19	1,12	0,66	1,09
Ba	6,17	4,86	3,93	5,47	4,4	4,47
A%**	100	100	100	100	100	100
P%**	93,82	97,4	93,71	104,55	104,7	107,71

* ND = non-déteçté (absent ou en concentration inférieure à la limite de détection)

SLD = Sous la Limite de Détection. Dans ce cas-ci, l'élément a été déteçté mais sa concentration est inférieure à 0,1%.

** P% est la somme des pourcentages réels enregistrés par le MEB. Dans l'ensemble, ces valeurs sont satisfaisantes. Il est très difficile d'arriver à 100% car il y a toujours des éléments déteçtés en excès ou en déficit, des éléments trop légers pour être déteçtés (H, He, Li, Be, B), des erreurs expérimentales (courant à 0,540 nA au lieu de 0,5 nA), etc. A%, quant à lui, est égal à 100 et correspond à la somme des pourcentages corrigés par le MEB (valeurs du tableau).

On constate que tous les échantillons contiennent majoritairement de l'oxygène, du carbone, du titane, du silicium et du baryum. Ensuite viennent le calcium, l'aluminium, le sodium et le zirconium. Le manganèse et le chrome n'ont été déteçtés que dans MD03, le zinc dans MD01,

MD02, et MD06, et le fer dans MD03 et MD04. Les plus grandes variations de concentration concernent l'oxygène et le carbone, et elles seront discutées plus loin.

Une cartographie de la concentration en chacun de ces éléments a également été réalisée sur l'échantillon MD06, afin de voir s'il existait une certaine hétérogénéité dans leur distribution au sein de la matière. Ces cartes sont présentées à l'Annexe 2. Il semblerait que la répartition soit relativement homogène, nous n'avons pas observé de zone de plus forte ou plus faible teneur.

Concernant les échantillons opaques MD07 et MD08, nous avons procédé à deux analyses par pièce. En effet, les photos des Figures 4 et 5 montrent qu'ils sont constitués de cristaux colmatés entre eux par une sorte de matrice. La plupart semblent subautomorphes et possèdent des plans de clivage, certains ressemblant à des parallélépipèdes, certains présentant une terminaison en biseau. Pour chacun des deux cabochons, nous avons déterminé la composition chimique en éléments majeurs d'un cristal (« bright grain ») et d'une zone de matrice (« dark zone »). Les résultats sont repris dans le Tableau 3.

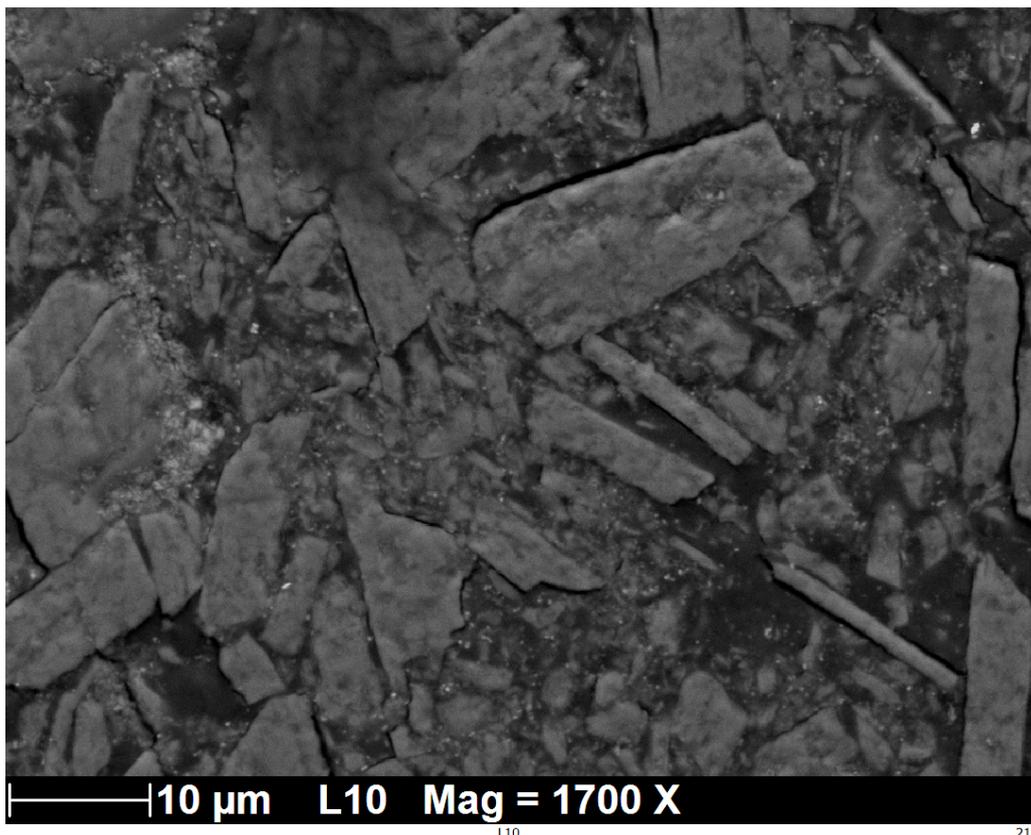


Fig. 4. Image de la surface (base du cabochon) de l'échantillon MD07 réalisée grâce à la fonction Backscattered Electrons (BSE) du MEB. On peut clairement observer la forme et le relief des cristaux, ainsi que la présence d'une matrice qui les colmate.

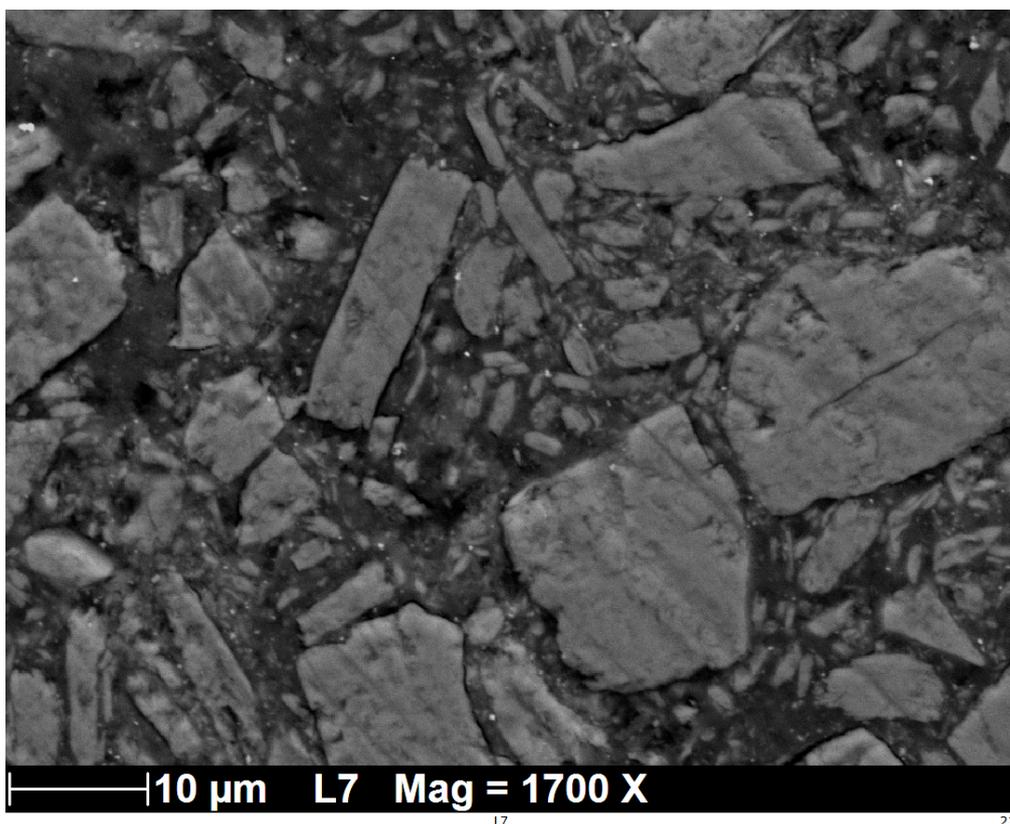


Fig. 5. Image de la surface (base du cabochon) de l'échantillon MD08 réalisée grâce à la fonction Backscattered Electrons (BSE) du MEB. On peut clairement observer la forme et le relief des cristaux, ainsi que la présence d'une matrice qui les colmate.

Tableau 3 - Composition en éléments majeurs des échantillons MD07 et MD08

	MD07 (bright grain)	MD08 (bright grain)	MD07 (dark zone)	MD08 (dark zone)
C	44,81	ND	56,32	54,59
N	ND	2,19	34,26	26,74
O	40,75	70,71	6,14	11,57
Na	0,16	ND	SLD	ND
Al	14,06	27,08	3,04	6,58
Si	0,22	ND	SLD	0,21
Ti	ND	SLD	0,15	0,18
A%	100	100	100	100
P%	115,47	87,10	114,06	78,99

Si on s'intéresse aux cristaux (« bright grain »), la première chose que l'on note, c'est la forte présence du carbone dans l'échantillon MD07 (44,81%) et son absence dans l'échantillon MD08. Ensuite, on remarque que c'est principalement l'oxygène et l'aluminium qui sont détectés. Il

semblerait également qu'il y ait du silicium (0,22%) et du sodium (0,16%) dans l'échantillon MD07, et de l'azote (2,19%) dans l'échantillon MD08.

Les matrices (« dark zone »), quant à elles, contiennent essentiellement du carbone, de l'azote et de l'oxygène, ainsi qu'un peu d'aluminium, de titane et de silicium (pour l'échantillon MD08).

6.2. Raman

Les spectres Raman de nos échantillons montrent deux zones différentes (Fig. 6), l'une comprise entre ~ 50 et ~ 1500 cm^{-1} , l'autre entre ~ 1500 et 4000 cm^{-1} . Le spectre de l'échantillon MD06 ressemble vaguement à celui des 5 autres, mais n'ayant rien donné de vraiment exploitable, il ne sera pas présenté dans ce rapport.

Entre 50 et 1500 cm^{-1} (Annexe 3), les spectres des échantillons facettés MD01 à MD05 sont relativement semblables. On observe une large bande plus intense que les autres entre ~ 720 et ~ 900 cm^{-1} (culminant vers ~ 820 cm^{-1}), une seconde, moins large et moins intense, entre ~ 550 et ~ 650 cm^{-1} , et une troisième, plus large et moins intense que les deux autres, entre ~ 150 et ~ 350 cm^{-1} . L'échantillon MD02 est le seul à montrer clairement deux larges bandes supplémentaires, de très faible intensité, entre 960 et 1060 cm^{-1} , et entre 1100 et 1200 cm^{-1} . Il n'a pas été possible de les détecter sans ambiguïté dans les autres spectres à cause de l'intensité du bruit de fond.

Entre 1400 et 4000 cm^{-1} (Annexe 4), on constate que nos 5 échantillons présentent trois pics à ~ 2878 , ~ 2920 et ~ 2970 cm^{-1} avec une épaule gauche (~ 2600 - ~ 2760 cm^{-1} avec un pic à 2716 cm^{-1} pour MD05) et une épaule droite (~ 3080 - ~ 3290 cm^{-1}), ainsi qu'un pic à ~ 1937 cm^{-1} avec une épaule droite à 2117 cm^{-1} . On observe une sorte d'inversement des proportions relatives au sein de la série. En effet, les pics de la zone 2600 - 3300 cm^{-1} sont très intenses pour MD01, un peu moins intenses pour MD03, faibles pour MD05 et très faibles pour MD02 et MD04. A l'inverse, les pics de la zone 1600 - 2400 cm^{-1} sont très intenses pour MD02, faibles pour MD05, encore plus faibles pour MD03 et très faibles pour MD01 et MD04. Au final, seuls MD05 et MD04 ont leurs deux zones de même intensité.

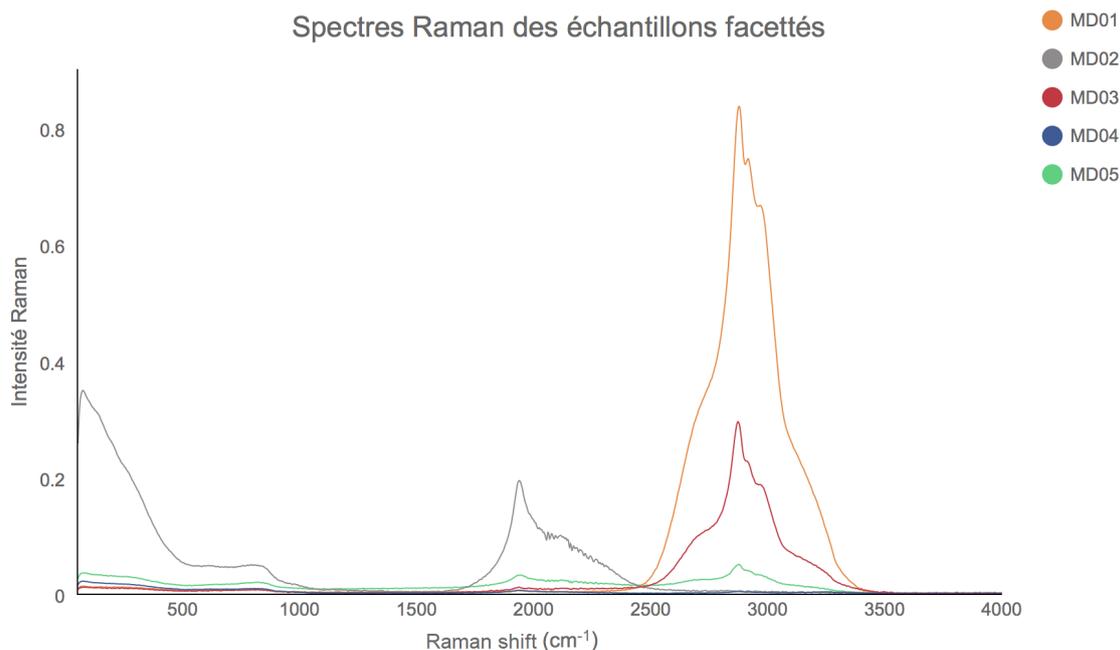


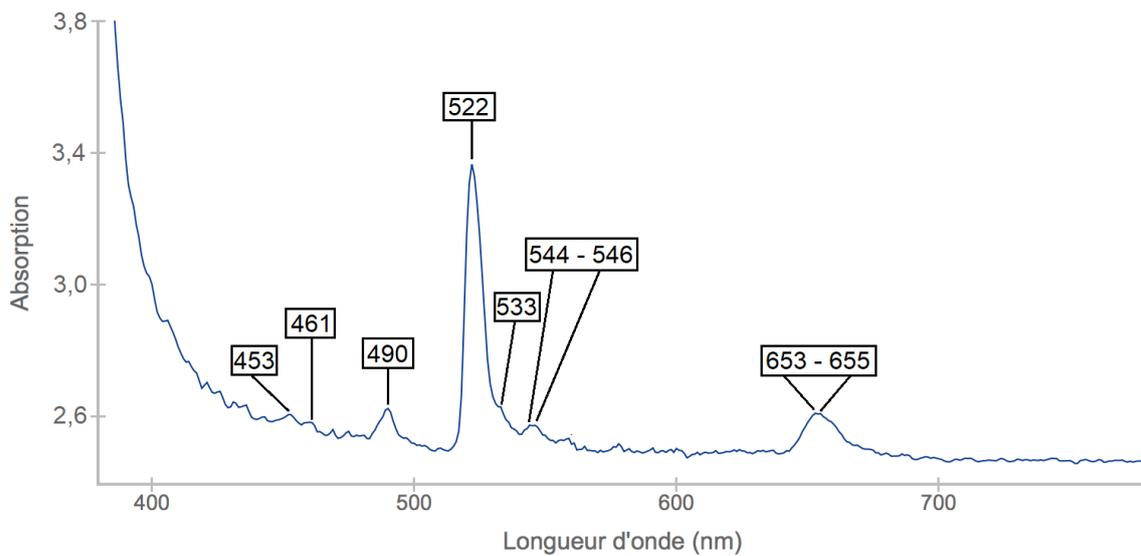
Fig. 6. Spectres Raman généraux des échantillons MD01 à MD05. Les spectres détaillés sont présentés dans les Annexes 3 et 4.

6.3 UV-Vis.-NIR

Les spectres d'absorption UV-Vis.-NIR des 6 échantillons facettés sont présentés à l'Annexe 5. Les figures ci-dessous sont des zooms sur la région visible du spectre électromagnétique.

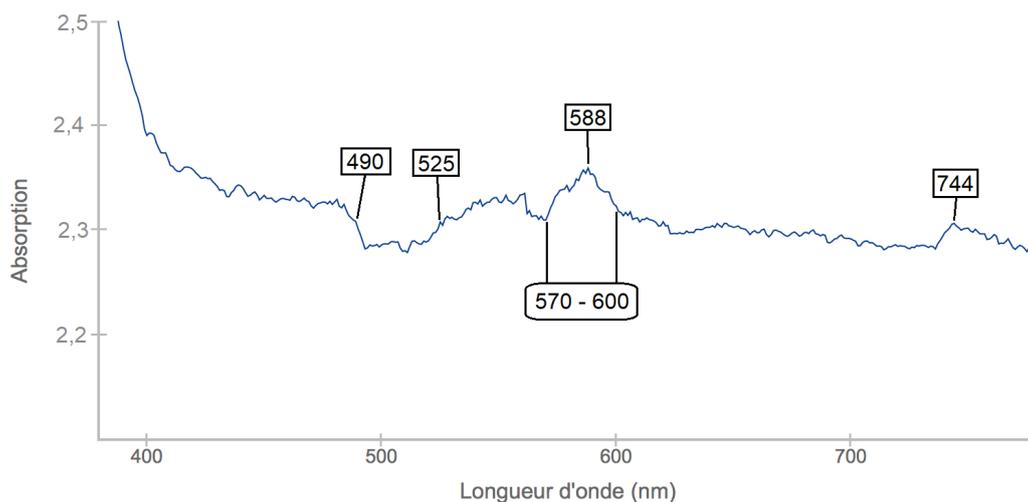
Le spectre de l'échantillon MD01 (Fig. 7) présente un pic intense et étroit à 522 nm avec une épaule à 533 nm (région verte), et des pics moins intenses à 453 et 461 (violet-bleu), 490 (vert-bleu), 544-546 (vert), et 653-655 (rouge) nm. Il existe également un pic de faible intensité vers 799 nm (non-représenté ici), et nous expliquerons en quoi il nous est utile dans la partie discussion.

Spectre d'absorption UV-Vis.-NIR de l'échantillon MD01 (zoom 380 - 780 nm)

**Fig. 7.** Spectre d'absorption de l'échantillon MD01, centré sur la région 380 - 780 nm.

Les pics du spectre de l'échantillon MD02 (Fig. 8) sont très faibles (à peine visibles sur le spectre général, voir Annexe 5). Ils sont situés à 588 nm (sa base est comprise entre 570 et 600 nm, dans la région jaune-vert - orange) et 744 nm (proche infra-rouge). Le spectre présente aussi une petite fenêtre de transmission entre 490 (vert-bleu) et 525 nm (vert), et une plus petite encore entre ~560 et 570 nm (vert-jaune).

Spectre d'absorption UV-Vis.-NIR de l'échantillon MD02 (zoom 380 - 780 nm)

**Fig. 8.** Spectre d'absorption de l'échantillon MD02, centré sur la région 380 - 780 nm.

L'échantillon MD03 est presque opaque, et son spectre d'absorption UV-Vis.-NIR ne montre aucune caractéristique intéressante (Annexe 5). Il ne fait que confirmer que la pierre absorbe beaucoup la lumière.

Sur le spectre de l'échantillon MD04 (Fig. 9), on observe clairement deux fenêtres de transmission. La première est comprise entre ~460 et ~520 nm (couleurs spectrales allant de la fin du violet au début vert), et la seconde entre ~560 et ~585 nm (couleurs spectrales allant de la fin du vert au début du orange). On observe également un pic d'absorption dans le rouge, culminant à 617 nm.

Spectre d'absorption UV-Vis.-NIR de l'échantillon MD04 (zoom 400 - 780 nm)

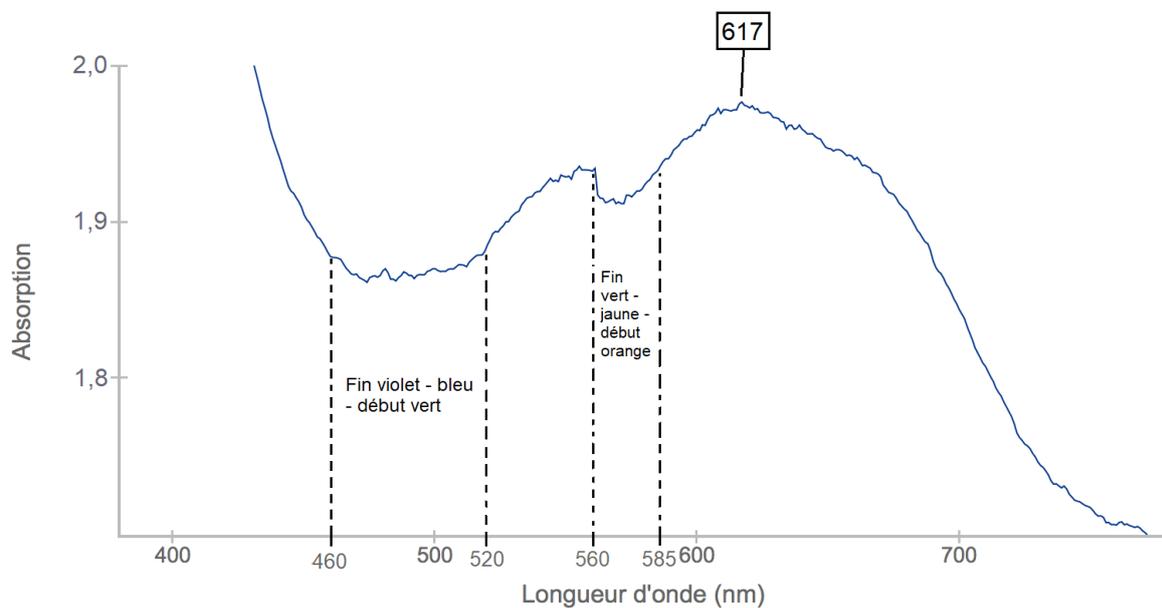


Fig. 9. Spectre d'absorption de l'échantillon MD04, centré sur la région 380 - 780 nm.

On note la présence d'une large fenêtre de transmission dans le spectre de l'échantillon MD05 (Fig. 10), comprise entre ~525 et ~605 nm. Elle recouvre les couleurs spectrales allant du vert au début du orange.

Spectre d'absorption UV-Vis.-NIR de l'échantillon MD05 (zoom 380 - 780 nm)

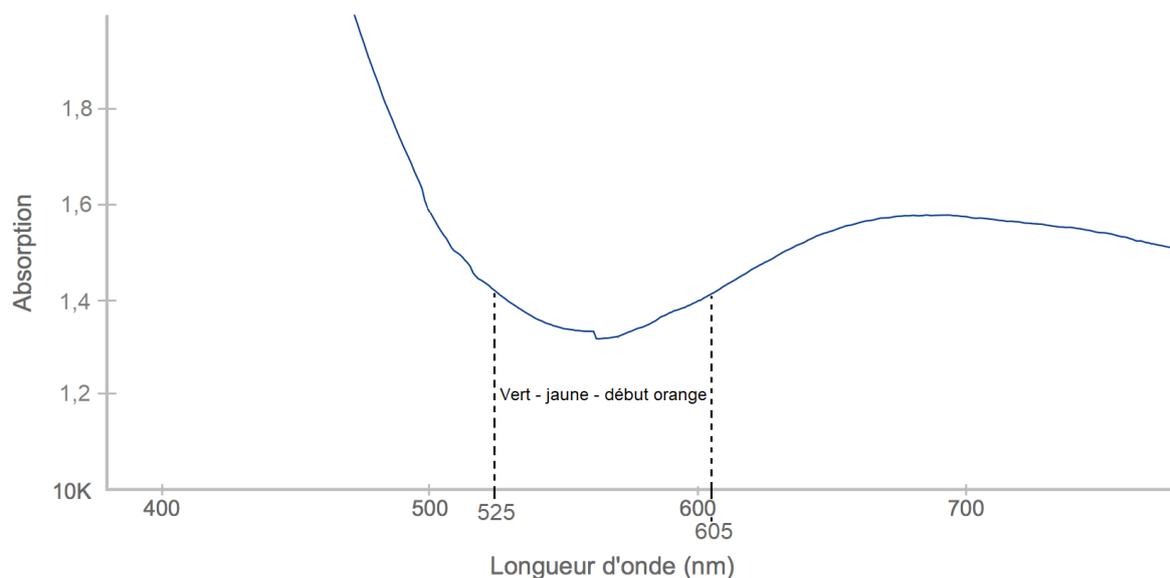


Fig. 10. Spectre d'absorption de l'échantillon MD05, centré sur la région 380 - 780 nm.

Le spectre de l'échantillon MD06 possède des pics très faibles (Fig. 11), à peine visible sur le spectre général (Annexe 5), situés à 481 (région bleue), 517 et 528 (vert), 570-590 nm (jaune-vert et orange). Il présente également une toute petite fenêtre de transmission entre ~560 et 570 nm (vert-jaune).

Spectre d'absorption UV-Vis.-NIR de l'échantillon MD06 (zoom 380 - 780 nm)

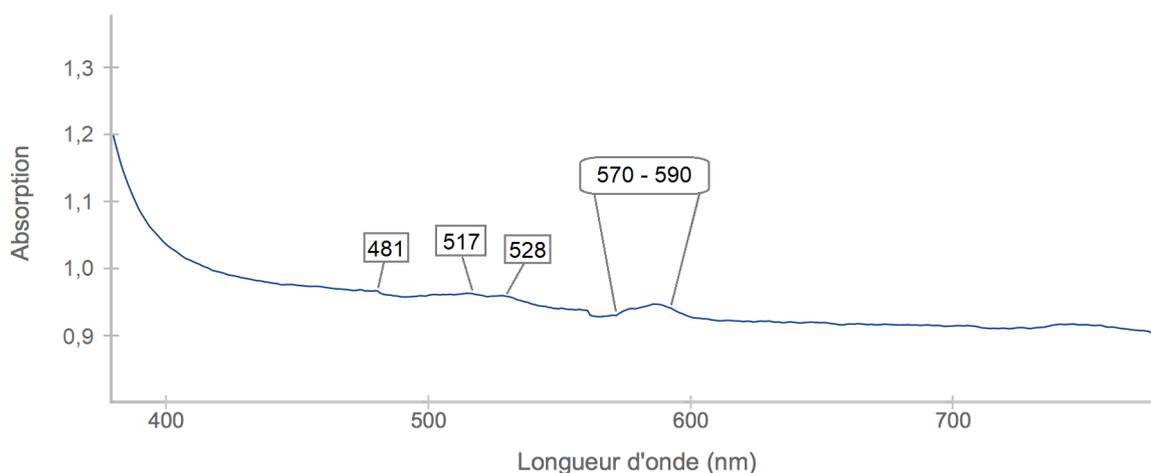


Fig. 11. Spectre d'absorption de l'échantillon MD06, centré sur la région 380 - 780 nm.

6.4. Photoluminescence

L'échantillon MD01, à cause de sa réaction aux UV-longs, est le seul à avoir bénéficié d'une analyse de photoluminescence au spectrofluoromètre. On peut voir, dans un premier temps, que soumis au laser de l'appareil (365 nm), la pierre émet une luminescence verte (Fig. 12a) plus intense que sous la lampe à UV.

Si on observe le spectre d'émission (Fig. 12b), on note la présence de deux pics intenses et étroits, à 550 et 556 nm. Le spectre montre également deux pics étroits mais moins intenses à 527 et 534 nm. Viennent ensuite un pic peu intense à 743 nm, une sorte de triplet de même intensité à 851, 855, 865 nm, un doublet moins intense encore à 408, 413 nm, et enfin deux très faibles pics à 677 et 743 nm.

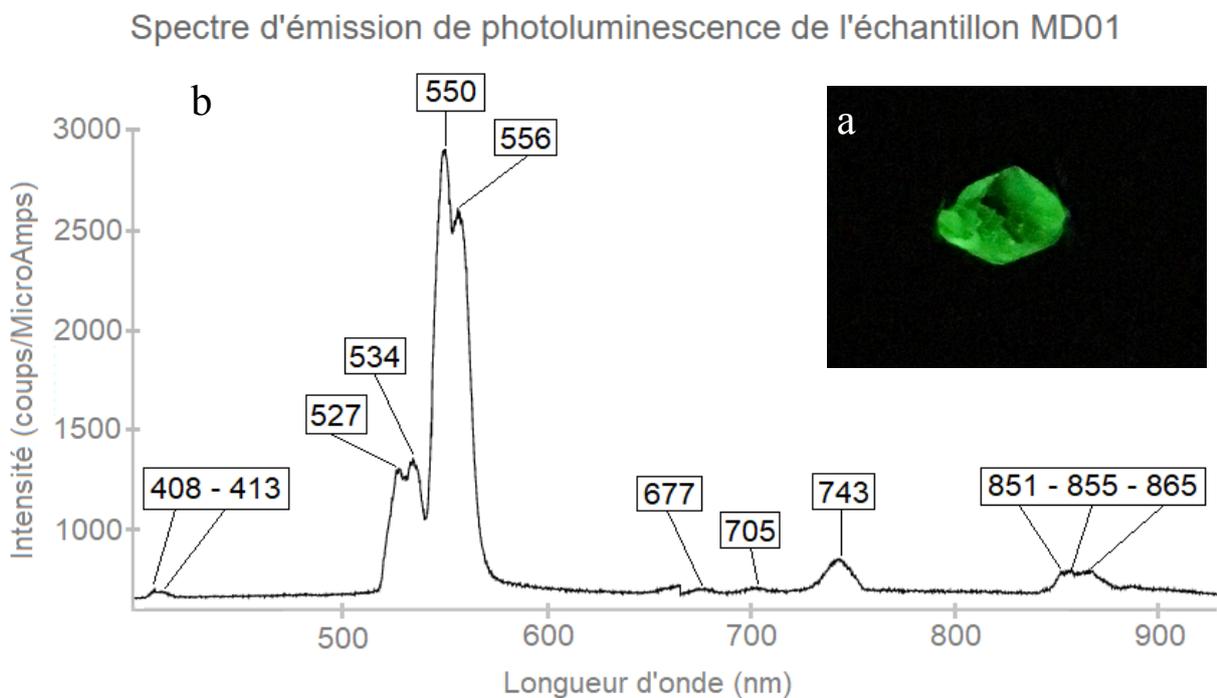


Fig. 12. a) Photo de l'échantillon MD01 soumis au laser de l'appareil (365 nm). On observe une intense luminescence verte. **b)** Spectre d'émission de photoluminescence de l'échantillon (excité par un laser de 365 nm de longueur d'onde, à température ambiante).

7. Discussion

7.1. Les échantillons MD01 à MD06

I) Nature

La réaction au polariscope, les inclusions observées au microscope et les spectres Raman nous indiquent que nous sommes bien en présence de verres et non de cubic zirconia. En effet, le phénomène d'extinction avec tensions observé entre polarisateurs croisés est typique des matériaux isotropes présentant des tensions internes. Ensuite, les bulles de gaz bien sphériques repérées dans 50% des échantillons sont également caractéristiques des matières vitreuses. Quant aux structures de croissance, bien qu'elles ne ressemblent pas aux traces de coulées usuelles, elles n'ont pas non plus l'apparence rectiligne et parallèle des lignes de croissance des cristaux (comme dans les saphirs par exemple). Peut-être leur forme légèrement courbe et subparallèle est-elle due à une viscosité plus importante du verre en fusion (ce qui expliquerait qu'elles ne soient pas tortueuses comme les traces de coulées).

Enfin, concernant les spectres Raman, ils présentent de larges bandes et un pic Boson (localisés à 75 cm^{-1}), typiques des matériaux amorphes (Hehlen *et al.*, 2002 ; Larkin, 2011). Ces derniers seront décrits plus en détail dans la section suivante.

II) Composition chimique

La première chose que nous avons constatée et qui nous a laissés un peu perplexe, ce sont les variations du carbone au sein de la série : on passe de 2% pour un échantillon à presque 50% pour un autre, sans que cela n'affecte la densité ou l'indice de réfraction (Fig. 13). Nous avons alors commencé à suspecter une erreur de calcul de la part du logiciel du MEB ou un problème de graphitisation. Sachant que dans un verre, la somme des oxydes présents est censée être égale à 100% (à peu de chose près), nous avons converti nos teneurs en pourcentages d'oxyde et les avons additionnés (Annexe « oxydes »). Sans compter le carbone, l'oxygène utilisé par les autres éléments pour former leur oxyde est bien loin d'égaliser les teneurs détectées par le MEB. Si on voulait que l'oxygène restant soit utilisé par le carbone, cela nous forcerait à choisir CO comme oxyde (les résultats sont très mauvais avec CO₂), et ça ne fonctionnerait que pour MD06 et MD04 (cellules jaunes du tableau de l'Annexe « oxydes »). A partir du moment où Yoshioka *et al.* (2015) ont réussi à incorporer du CO dans du verre (par l'intermédiaire de Fe(CO)₅), cela signifie que ce n'est pas impossible. Et si on se base sur MD06 (qui a donné le meilleur résultat), nos échantillons en contiendraient ~22%, ce qui semble tout de même énorme. Si on choisissait de l'introduire sous

forme de carbonates de calcium, de sodium et de baryum, ce qui est tout à fait possible (Bailly, 2012), cela n'utiliserait que ~1% de carbone (vu les teneurs en Ca, Na et Ba) et nous serions toujours très loin d'avoir « consommé » tout l'oxygène détecté. On pourrait alors penser qu'un élément invisible au MEB, comme le bore par exemple, serait responsable de cet excès d'oxygène. Mais vu que les analyses en éléments majeurs somment entre ~95 et ~105% (Tableau 2), ça ne laisse pas beaucoup de marge de manoeuvre, et une fois encore, tout l'oxygène ne serait pas utilisé (Ex : si on a 5% de B, 11,1% d'O sont nécessaires pour former B₂O₃). Tout cela nous confirme qu'il y a bien eu une erreur expérimentale, et nous utiliserons ces résultats avec la plus grande précaution. A propos du baryum et du titane, il est important de noter que leurs concentrations relatives sont probablement légèrement faussées. En effet, leurs pics sont très proches (ils se superposent presque) sur les spectres XRF, ce qui a pu induire le logiciel de calcul en erreur.

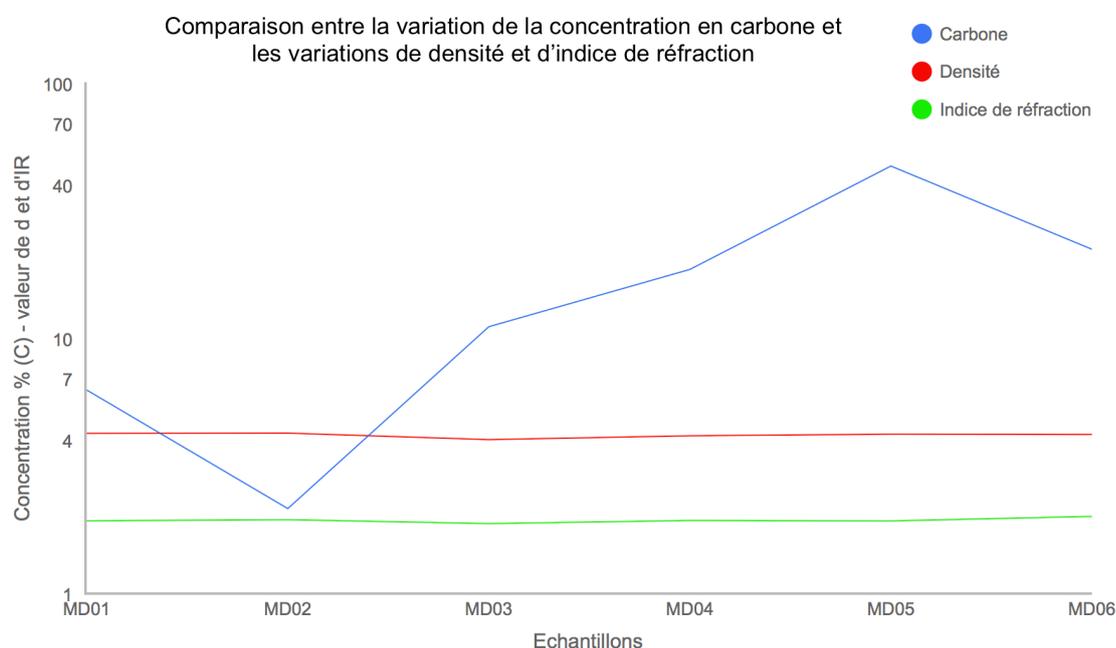


Fig. 13. Graphique illustrant la variation de concentration en carbone des échantillons MD01 à MD06 comparée aux variations de densité et d'indice de réfraction de ces mêmes échantillons. L'axe Y est logarithmique, et les valeurs s'appliquent aussi bien au pourcentage en carbone qu'à la densité et à l'indice de réfraction. On peut voir qu'il n'y a pas de corrélation ; le carbone détecté par le MEB n'influence aucune de ces deux propriétés gemmologiques.

Sachant que ces pierres sont censées imiter le cubic zirconium et qu'elles possèdent des densités et indices de réfraction plutôt élevés, il fallait s'attendre à ce que la composition chimique soit peu ordinaire. Au Moyen-Age et encore à l'heure actuelle, c'est souvent le plomb (207,2 g/mol) que l'on rajoute pour donner plus de feu et de stabilité au verre, et il est responsable d'une augmentation de la densité et de l'IR (Cannella, 2006). Or ici, pas de trace de cet élément. Au lieu de cela, on a du titane (47,867 g/mol), du baryum (137,33 g/mol), du zirconium (91,224 g/mol), du zinc (65,38 g/

mol), du fer (55,845 g/mol), du chrome (51,996 g/mol) et du manganèse (54,938 g/mol) (ces 4 derniers n'étant pas détectés dans tous les échantillons). Parmi les éléments les plus présents, le titane et le baryum sont les plus lourds, et ils sont vraisemblablement les principaux responsables de la grande densité. Selon Cleek & Hamilton (1956), ils seraient également à la base du haut indice de réfraction. Malheureusement, à partir du moment où nos concentrations sont faussées, il est impossible d'établir une corrélation fiable entre elles et les propriétés gemmologiques (densité, IR, dispersion). En revanche, le diagramme ternaire de la Figure 14 montre que malgré l'erreur expérimentale mentionnée précédemment, les proportions relatives en Ti, Ba et Si (ramenées à 100%) sont très similaires pour les 6 échantillons.

Quant à la distribution spatiale des éléments majeurs dans les pierres, les cartographies obtenues au départ de MD06 (Annexe 2) montrent une répartition similaire pour chacun d'eux, que l'on peut qualifier d'homogène.

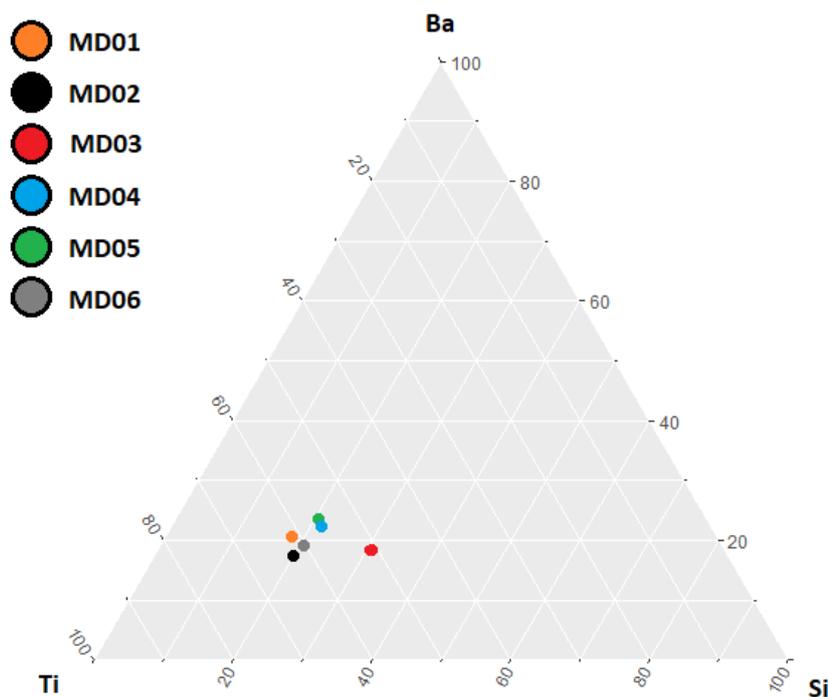


Fig. 14. Diagramme ternaire Ba-Ti-Si pour les échantillons MD01 à MD06.

Intéressons-nous maintenant aux spectres Raman. Leur forme générale nous renseigne sur la nature de la matière (verre), mais la position et l'intensité des bandes, elles, nous apportent des informations sur la nature des groupements moléculaires en présence.

D'après Robinet *et al.* (2008), dans le spectre d'un verre silicaté (où SiO₂ domine), on peut distinguer deux zones : l'une comprise entre 300 et 600 cm⁻¹, et l'autre entre 900 et 1300 cm⁻¹. La

première correspond aux vibrations de déformation de Si-O-Si au sein des tétraèdres SiO_4 , et la seconde aux vibrations d'élongation de Si-O principalement des unités silicatées dépolymérisées. La Figure 15 représente le spectre classique d'un tel verre.

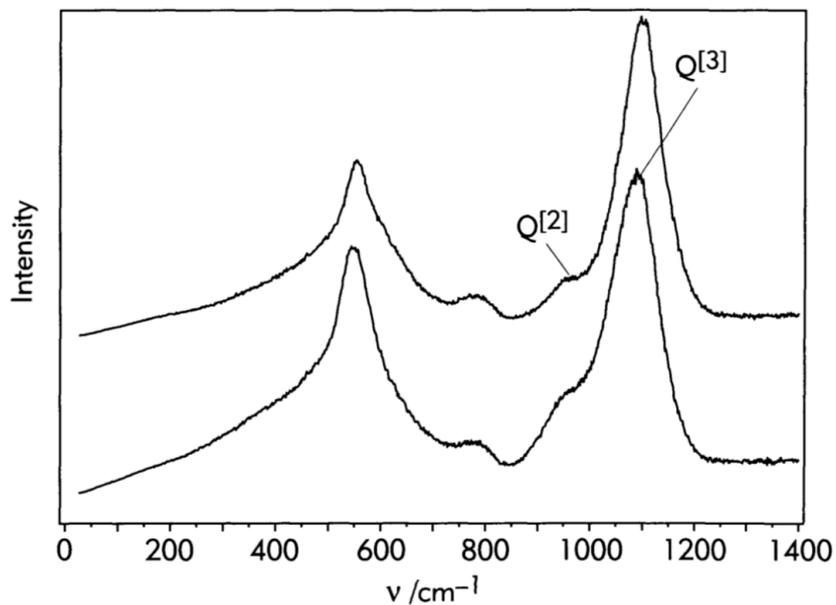


Fig. 15. Spectre Raman d'un verre silicaté. Q3 ($(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$) est à 1070 cm^{-1} et Q2 ($(\text{Si}_2\text{O}_6)^+$) à 940 cm^{-1} .

Or, nos spectres ne ressemblent pas du tout à celui-là (Fig. 16).

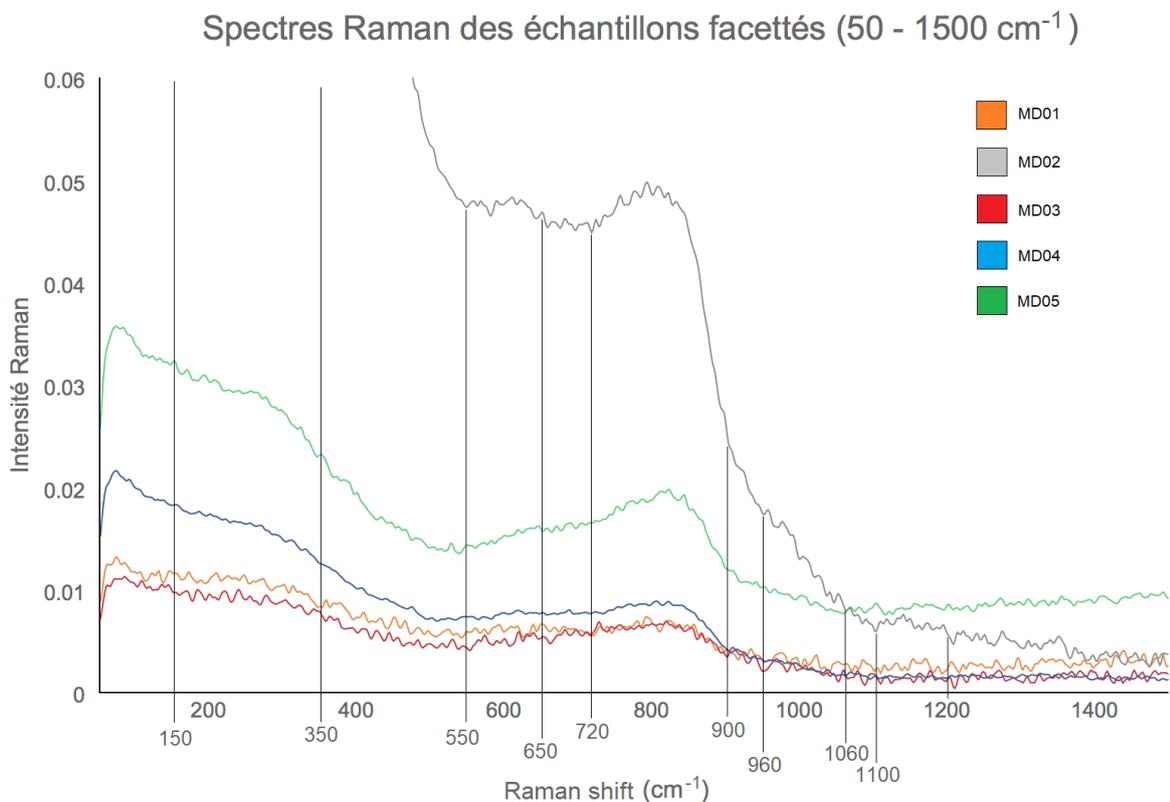


Fig. 16. Spectres Raman des échantillons MD01 à MD05, concentrés sur la région $50 - 1500 \text{ cm}^{-1}$.

L'explication est simple : la composition chimique affecte la structure moléculaire et donc les fréquences vibrationnelles des molécules (Bange *et al.*, 1999 ; Larkin, 2011). En effet, nos verres ne sont pas purement constitués de silicium et d'oxygène, et le silicium n'est même pas majoritaire. Or, d'après Robinet *et al.* (2008) et Bange *et al.* (1999), la présence d'ions alcalins et alcalino-terreux (comme Na, Mg, Ba et Ca) abaisse le degré de polymérisation, ce qui diminue les fréquences vibrationnelles, et la diminution de la concentration en Si est responsable de la disparition de certains pics. De plus, la présence d'autres éléments chimiques (notamment Ti et Ba), peut également produire des modes de vibration visibles en Raman, et donc de nouveaux pics.

Par exemple, la Figure 17 illustre les spectres Raman de verres riches en baryum et titane, à différentes concentrations. On peut constater que la forme générale pour 25% mol. en TiO_2 (=15% en Ti \approx teneur en Ti supposée de nos échantillons) et 30% en BaO (\approx 27% Ba), se rapproche déjà un peu plus de celles de nos échantillons. La bande située entre ~ 280 et $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations de translation et déformation de TiO_5 et de $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ (Q¹), la bande beaucoup plus faible entre ~ 550 et $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ est liée au baryum (sans plus de précision), la bande très intense vers 860 cm^{-1} est provoquée par les vibrations d'élongation Ti-O de TiO_5 , son épaule gauche, localisée autour de $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ serait vraisemblablement liée à TiO_6 , et son épaule droite, entre ~ 1040 et $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$, est due à Q³ ($(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$) (Mezeix *et al.*, 2016).

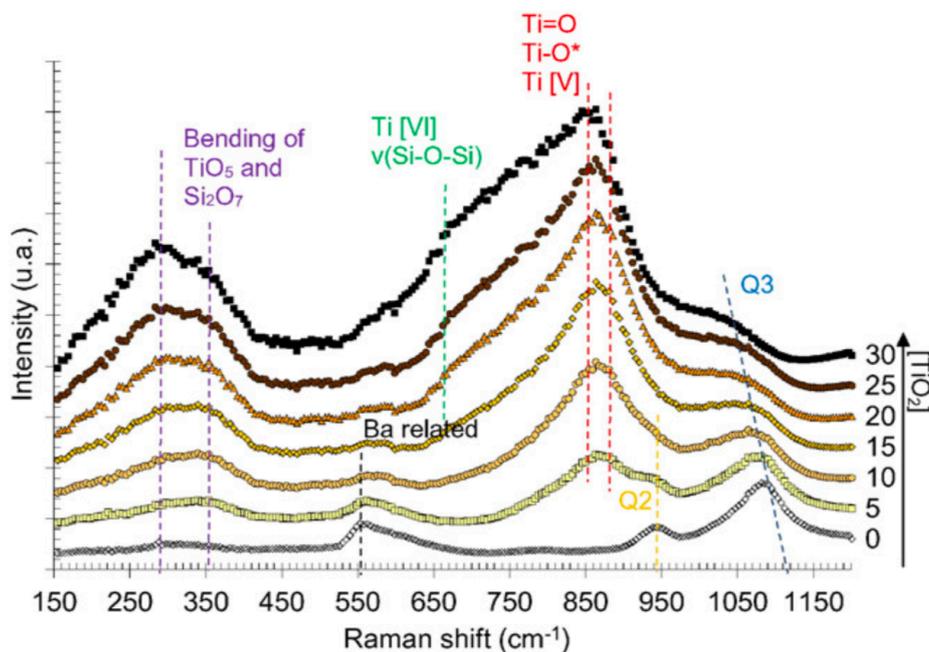


Fig. 17. Spectres Raman d'une série de verres contenant du baryum et du titane en différentes concentrations. Les teneurs en Ba, Ti et Si dépendent de la formule suivante : $0.3\text{BaO} - x\text{TiO}_2 - (0.7-x)\text{SiO}_2$. D'après Mezeix *et al.*, 2016

La figure 18, quant à elle, reprend plusieurs spectres pour des verres silicatés possédant différentes teneurs en baryum. D'après les auteurs de l'étude (Gueguen *et al.*, 2016), pour des teneurs proches de 5% en BaO, et jusqu'à 10%, les spectres Raman ressemblent fort à celui de la silice amorphe. Ils sont caractérisés par la présence de deux pics (D1 à $\sim 495 \text{ cm}^{-1}$ et D2 à 600 cm^{-1}) de faible intensité typiques des verres au baryum, et de celle des bandes liées à Q² (930 cm^{-1}) et Q³ (1070 cm^{-1}), également de faible intensité. On note aussi la présence de la bande T à $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ liée au mouvement du silicium dans sa cage tétraédrique d'oxygène.

Non représentés ici, nous avons également les spectres de verres composés de silice, sodium et titane, dans lesquels un pic lié au titane se développe à 725 cm^{-1} dès que la concentration en TiO₂ dépasse 15% mol. (Osipov *et al.*, 2011).

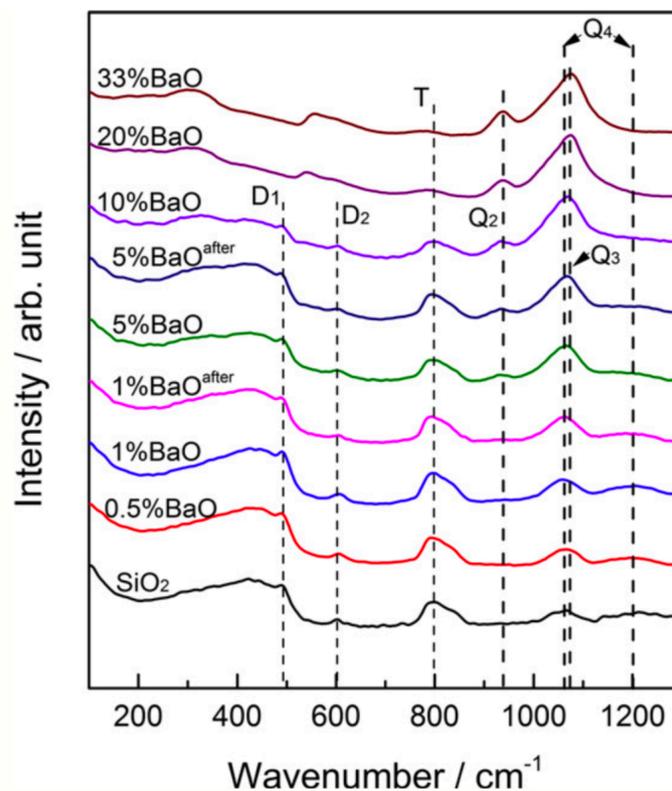


Fig. 18. Spectres Raman de verres constitués de BaO et SiO₂. D'après Gueguen *et al.*, 2016

En ce qui concerne nos verres facettés, la bande comprise entre ~ 150 et $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ serait alors due aux vibrations de translation et déformation de TiO₅ et de (Si₂O₇)⁶⁻ (Q¹). Celle comprise entre 550 et 650 cm^{-1} pourrait éventuellement être liée au baryum (D2?) voir également aux vibrations de déformation de Si-O-Si. La bande la plus intense, située entre 720 et 900 cm^{-1} avec un maximum vers 820 cm^{-1} serait, quant à elle, peut-être due à une combinaison de plusieurs modes de vibration. A savoir, celui lié au titane détecté à 725 cm^{-1} , celui lié aux mouvements du silicium dans sa cage

d'oxygène (780 cm^{-1}), et celui lié au titane [V] (880 cm^{-1}). Enfin, les très faibles bandes repérées dans le spectre de l'échantillon MD02, comprises entre 960 et 1060 cm^{-1} et 1100 et 1200 cm^{-1} , pourraient être dues à des vibrations d'élongation de Si-O dans Q^2 et Q^3 (Bange *et al.*, 1999 ; Gueguen *et al.*, 2016 ; Mezeix *et al.*, 2016 ; Osipov *et al.*, 2011 ; Robinet *et al.*, 2008). Le fait que les bandes de nos spectres ne soient pas tout à fait localisées aux Raman shifts « théoriques » (ceux de la littérature) est provoqué par la différence de composition chimique et les différences de concentration. En effet, non seulement Ba, Si, Ti et O ne sont pas présents dans les mêmes proportions que dans la littérature, mais en plus, il faut compter les autres éléments présents. Hélas, la fragilité des teneurs empêche toute corrélation fiable avec la position des bandes. Cependant, le fait que ces bandes aient les mêmes Raman shift et une forme similaire, pourrait conforter l'hypothèse tirée du diagramme ternaire (Fig. 14), à savoir que les proportions relatives en Ti, Si et Ba sont pratiquement les mêmes pour les 6 échantillons.

A propos de Ca, Na, Al, Zr, Zn, Fe, Cr, Mn, nous n'avons pas cherché à identifier leur impact précis sur les spectres Raman car ils sont présents en trop faibles concentrations. Les bandes associées sont probablement englouties dans celles de Ti, Si, Ba et O.

Concernant la présence éventuelle de CO dans nos verres, il convient de regarder la seconde partie des spectres (Annexe 4), comprise entre 1400 et 4000 cm^{-1} . En effet, c'est dans cette région de plus haute fréquence que sont identifiés les pics liés aux vibrations des atomes légers (Larkin, 2011).

D'après ce que nous avons lu dans l'ouvrage de Larkin (2011), les trois pics à 2878 , 2920 et 2970 cm^{-1} pourraient être liés à CH_3 , ce qui impliquerait la présence d'hydrogène (indétectable au MEB) dans les verres. Le pic à 2117 cm^{-1} , quant à lui, serait du à CO (Yoshioka *et al.*, 2015). Les vibrations de groupes combinant C, H, O et éventuellement d'autres éléments légers pourraient avoir provoqué l'apparition des autres pics. En conséquence, il semblerait que le carbone soit bien présent dans nos échantillons, partiellement sous forme de CO et de CH_3 .

Dans la partie « résultats » nous avons évoqué une inversion des intensités relatives des pics. Malheureusement, sans analyses chimiques fiables, il est impossible d'établir une corrélation.

III) Couleur

Dans le cadre de la discussion sur la couleur des échantillons, nous allons utiliser les résultats du spectroscope Visible, du spectromètre UV-Vis-NIR et du spectrofluoromètre.

Pour commencer, la bande d'absorption entre ~570 et ~590 nm, faiblement visible au spectroscope dans les échantillons MD02, MD04, MD05 et MD06, apparaît sur le spectre UV-Vis.-NIR de MD02 et MD06, mais pas sur celui de MD04 et MD05 (sans doute perdue dans le bruit de fond). Sachant que tous ces verres ont une couleur différente (deux incolores, un vert et un bleu), elle n'intervient probablement que de manière très limitée dans la coloration.

En ce qui concerne les échantillons MD02 et MD06, leur spectre UV-Vis.-NIR sont relativement « lisses » (Annexe 5). Si on observe leurs zooms (Fig. 8 et 11), on peut voir qu'ils présentent des fenêtres et des bandes d'absorption très limitées en termes d'intensité et de largeur, laissant ainsi passer beaucoup de lumière. Les pierres nous paraissent donc incolores.

Le spectre de l'échantillon MD03 est quasiment inexploitable ; on peut simplement constater qu'il absorbe beaucoup la lumière (Annexe 5). Le résultat est le même au spectroscope. Nous percevons la pierre d'un rouge très saturé lorsqu'elle est puissamment éclairée. Un ou plusieurs éléments chimiques non détectés par le MEB, comme le selenium par exemple (selon Helmenstine, 2017), éventuellement en association avec le manganèse, pourraient être responsables de la couleur et de sa saturation.

L'échantillon MD04 nous apparaît d'un bleu plutôt chaud (photo de l'Annexe 1). Son spectre présente une forte absorption dans le rouge, et la première fenêtre, centrée sur le bleu, est beaucoup plus large et plus intense que la seconde, centrée sur le jaune. Cela explique que nous voyions la pierre comme étant bleue. Mais considérant aussi que notre oeil est plus sensible au jaune qu'au bleu (Fritsch & Rossman, 2001), nous percevons la pointe de jaune dans la couleur finale, qui lui confère une sorte de sous-ton chaud. Le cobalt (non détecté au MEB) pourrait être l'élément chromophore car il produit une réaction rouge ou rougeâtre au filtre Chelsea. De plus, le spectre ressemble à celui de verres bleus colorés au cobalt étudiés par Klysubun *et al.* (2014).

Le spectre de l'échantillon MD05 présente une large et intense fenêtre allant du début du vert au début du orange, et une intense absorption dans le rouge, le bleu et le violet. Le spectroscope, quant à lui, affiche deux cut-off, l'un à 490 nm et l'autre à 650 nm. Le résultat est un beau vert avec un sous-ton chaud lui aussi (du à la composante jaune). Le chrome et le fer peuvent donner cette couleur, mais nous n'avons pas de preuves de leur présence.

Malheureusement, sans analyse des éléments en trace, il est impossible d'aller plus loin.

Le cas de l'échantillon MD01

L'échantillon MD01 est orange clair (teinte saumonée). Contrairement aux autres, il possède quelques pics d'absorption étroits et non de larges bandes et fenêtres. La majorité d'entre eux se situant dans le vert (notamment le plus intense), le bleu et le violet, et un seul dans le rouge, toute la région jaune à orange se retrouve sans absorption.

Nous n'avons pas pu déterminer les éléments chromophores pour les autres échantillons (seulement les supposer), principalement parce que le MEB ne les a pas détectés, et aussi parce que nous n'avons pas trouvé de correspondance concluante entre nos spectres UV-Vis.-NIR et ceux de la littérature.

En revanche, nous avons trouvé une correspondance très satisfaisante pour l'échantillon MD01, grâce aux pics étroits de ses spectres UV-Vis.-NIR et d'émission de photoluminescence. L'élément responsable de la couleur et de la fluorescence pourrait être l'erbium, et plus particulièrement l'ion Er^{3+} , une terre rare fréquemment retrouvée dans les verres spéciaux destinés aux hautes technologies (Assadi *et al.*, 2014). Nous avons comparé nos spectres de photoluminescence et d'absorption UV-Vis-NIR avec ceux présentés dans deux articles (Assadi *et al.*, 2014 ; Kamma *et al.*, 2013) portant sur des verres tellurites dopés à l'erbium. Concernant la photoluminescence, leurs spectres (Fig.2 et 3, Annexe 7) montrent une certaine ressemblance avec le nôtre. Les pics sont plus ou moins situés aux mêmes longueurs d'onde, et ils possèdent une largeur et une intensité relative similaire. Selon ces auteurs, la plupart des pics observés sont provoqués par des transitions électroniques au sein de la couche 4f d' Er^{3+} partant d'états excités vers l'état fondamental. Le détail de la comparaison est présenté à l'Annexe 7. La fluorescence verte observée est due aux 4 pics intenses situés entre 530 et 560 nm.

Du côté des spectres d'absorption, les pics représentent des transitions électroniques au sein de la couche 4f d' Er^{3+} aussi, mais partant de l'état fondamental vers les états excités. La Fig. 5 de l'Annexe 7 reprend le spectre d'absorption de l'étude de Kamma *et al.* (2013), avec les états excités correspondant à chaque pic, ainsi que le détail de la comparaison.

Au vu de tout cela, il semble très vraisemblable que l'échantillon MD01 contienne de l'erbium. En revanche, ce dernier est censé donner une couleur rose au verre (Kamma *et al.*, 2013). Or, MD01 est orange! Selon Souza *et al.* (2013), des verres (plomb-cadmium-germanate) co-dopés à l'erbium et à l'euporium peuvent prendre des teintes allant du rouge au vert en passant par le jaune et l'orange. Cependant, notre échantillon ne présente pas les pics caractéristiques de l'euporium (590 et 610 nm), qui apparaissent déjà à 0,25% mol. Il est possible aussi qu'un des éléments détectés par le

MEB soit responsable d'une modification de la couleur donnée par l'erbium. Seule une analyse plus poussée de la composition chimique pourrait nous aider à y voir plus clair.

7.2. Les échantillons MD07 et MD08

La densité de la turquoise étant comprise entre 2,60 et 2,90 (Dedeyne & Quintens, 2007) et celle de nos échantillons étant de 2,08 et 2,07, nous avons rapidement constaté que nous étions bien en présence d'imitations (pour une masse ~9 ct, la marge d'erreur sur la densité est assez limitée).

Au microscope optique, nous avons pu observer que la matière était constituée d'une multitude de petits cristaux compactés, généralement bleus ou verts (quelques-uns blanchâtres, grisâtres ou noirs). Nous avons alors tenté de déterminer la nature de ces cristaux à l'aide du MEB.

Les images de la surface, réalisées avec la fonction BSE de l'appareil, sont plutôt éloquentes. On y distingue clairement des cristaux subautomorphes en forme de parallélépipèdes (avec des plans de clivage et parfois une terminaison en biseau), colmatés entre eux par une matrice. Du point de vue des analyses chimiques, la matrice est composée de carbone, d'azote et d'oxygène essentiellement, avec un peu d'aluminium et des traces de titane et de silicium. Il pourrait s'agir d'une résine quelconque. Concernant les cristaux, celui qui a été analysé dans l'échantillon MD07 possède presque 50% de carbone, alors que celui de l'échantillon MD08 n'en possède pas. A partir du moment où les cristaux sont d'apparence très similaire et que les densités sont assez proches, il y a fort à parier qu'on est à nouveau face à une erreur expérimentale. La surface des cabochons n'étant pas lisse, il est tout à fait possible qu'un excès de graphite se soit déposé à certains endroits pendant la graphitisation. Ou peut-être s'agit-il d'une contamination de la substance utilisée comme matrice, qui est elle, riche en carbone? Si on part du principe qu'il s'agit d'une erreur, les principaux éléments présents dans les cristaux sont l'oxygène et l'aluminium, ainsi qu'un peu d'azote et des traces de sodium et de silicium. L'azote provient très certainement aussi de la matrice qui en possède ~30%.

Nous serions donc en présence d'un oxyde ou hydroxyde d'aluminium constitué de 27,08% d'aluminium pour 70,71% d'oxygène (MD08). Parmi les différents minéraux possédant presque exclusivement ces deux éléments, la composition chimique de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) semble la plus proche, sans toutefois être la même : 34,59% d'Al pour 61,53% d'O. Sa densité est comprise entre 2,38 et 2,42, et elle se présente souvent sous forme de prismes hexagonaux ou losangiques (Sweegers *et al.*, 2001). En conséquence, on pourrait considérer que nos cabochons sont constitués de petits fragments de gibbsite colmatés. En effet, la morphologie de nos cristaux peut être

interprétée comme losangique (voir Fig. 2 et Fig. 10 de l'article de Sweegers et al., 2001) et la différence de densité peut s'expliquer par la présence de la matrice carbonée. En revanche, cela signifierait que les teneurs calculées par le MEB sont très approximatives (erreurs expérimentales). Mais s'il ne s'agit pas de gibbsite, alors qu'est-ce? Ces concentrations en Al et O ne correspondent ni au corindon (53% Al ; 47% O), ni à la diaspore (45% Al ; 53% O), ni à aucun autre minéral. Nous avons parcouru la liste des minéraux contenant de l'aluminium sans rien trouver. La microscopie Raman ou la diffraction des rayons X (destructive) auraient pu apporter de précieux renseignements.

8. Conclusion

En conclusion, les échantillons MD01 à MD06 ne sont pas des cubic zirconia mais bien des verres. Nous les avons identifiés comme tels grâce aux tensions entre polarisateurs croisés, aux bulles de gaz, et aux spectres Raman (larges bandes et pic Boson). Ils contiennent des éléments qui rentrent très fréquemment dans la composition des verres (O, Si, Al, Na, Ca, Mg), mais aussi des éléments moins habituels et plus lourds, tels que le titane et le baryum, sans doute responsables de la grande densité et du haut indice de réfraction. On y retrouve également du carbone ainsi que d'autres éléments en quantités bien moindres (Zn, Zr, Fe, Cr, Mn). Malheureusement, une erreur expérimentale a faussé les valeurs de concentration, notamment celles du carbone et de l'oxygène, ce qui nous a empêché d'établir toute corrélation entre la composition chimique, la structure et les propriétés gemmologiques. Pour les échantillons MD03, MD04 et MD05, nous n'avons pas pu identifier l'origine de la couleur. En revanche, les spectres UV-Vis.-NIR et d'émission de photoluminescence de l'échantillon MD01 sont indicatifs de la présence de l'erbium, à l'origine de sa fluorescence verte sous UV-longs, et totalement ou partiellement responsable de sa teinte orange clair. Finalement, pour atteindre notre objectif initial, nous aurions du aussi analyser la composition en éléments en trace (notamment pour trouver les chromophores), et préférer l'utilisation d'un appareil ne nécessitant pas de graphitisation.

Concernant les deux cabochons, il ne s'agit bien sûr pas de turquoise, mais d'un agrégat de petits cristaux artificiellement colmatés par une matrice carbonée (résine?). Il s'agirait de gibbsite, mais ce n'est pas certain. L'idéal aurait été de prélever quelques-uns de ces cristaux et de réaliser une analyse par diffraction des rayons X pour en déterminer la nature avec certitude. Nous aurions pu également prendre des mesures in-situ par microscopie Raman (non-destructive), ce qui nous aurait aidé à confirmer ou infirmer l'hypothèse de la gibbsite.

9. Références bibliographiques

- Assadi A.A., Damak K., Lachheb R., Herrmann A., Yousef E., Rüssel C., Maâlej R. (2015) Spectroscopic and luminescence characteristics of erbium doped TNZL glass for lasing materials. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 620, pp. 129-136.
- Bange K, Heimerl W., Krause D. (1999) Overview. In : *Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics*. Berlin, Springer-Verlag, Schott Series on Glass and Glass Ceramics, 528 p.
- Bailly S. (2012). *La transformation du sable en verre suivie en temps réel*. Pour la Science. <https://www.pourlascience.fr/sd/materiaux/la-transformation-du-sable-en-verre-suivie-en-temps-reel-11310.php>. Consulté le 29 mars 2018.
- Cannella A.-F. 2006. *Gemmes, verre coloré, fausses pierres précieuses au Moyen-Age. Le quatrième livre du « Trésorier de Philosophie naturelle des pierres précieuses » de Jean d'Outremeuse*. Genève, Librairie DROZ, 480 p.
- Cleek G.W. & Hamilton E.H. (1956) Properties of barium titanium silicate glasses. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 57, No. 6, pp. 317-323.
- Dedeyne & Quintens (2007) Tables of gemstone identification. 1ère ed. Gent, Glirico, 309 p.
- Eaton-Magaña S. & Breeding C.M. (2016) An introduction to photoluminescence spectroscopy for diamond and its applications in gemology. *Gems & Gemology*, Vol. 52, No. 1, pp. 2-17.
- Fritsch E. & Rossman G. R. 2001. L'origine de la couleur dans les gemmes. 4^{ème} partie. *Revue de Gemmologie A.F.G.* 143, 26-37.
- Gueguen Y., Houizot P., Célarié F., Chen M., Hirata A., Tan Y., Allix M., Chenu S., Roux-Langlois C., Rouxel T. (2016) Structure and viscosity of phase-separated BaO-SiO₂ glasses. *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 100, No. 5, pp. 1982-1993.
- Hehlen B., Courtens E., Yamanaka A., Inoue K. (2002) Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 307–310, pp 87-91.
- Helmenstine A.-M. (2017) *Colored glass chemistry*. ThoughtCo. <https://www.thoughtco.com/the-chemistry-of-colored-glass-602252>. Consulté le 30 mars 2018.
- Kamma I., Mbila M., Steege Gall K.E., Rami Reddy R. (2013) Spectroscopic characterization of erbium doped glass ceramic. *Optical Society of America*, Vol. 3, No. 6, pp. 884-892.
- Klysubun W., Hauzenberger C.A., Ravel B., Klysubun P., Huang Y., Wongtepa W., Sombunchoo P. (2014) Understanding the blue color in antique mosaic mirrored glass from the Temple of the Emerald Buddha, Thailand. *X-Ray Spectrometry*, Vol. 44, No. 3, pp. 116-123.
- Larkin, P.J. (2011) *Infrared and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation*. 1ère ed. San Diego (USA), Elsevier, 230 p.
- Mezeix P., Célarié F., Houizot P., Gueguen Y., Muñoz F., Rouxel T. (2016) Elasticity and viscosity of BaO-TiO₂-SiO₂ glasses in the 0.9 to 1.2T_g temperature interval. *Journal of Non-crystalline solids*, Vol. 445-446, pp. 45-52.
- Mindat (n.d.). *Cubic Zirconia*. Hudson Institute of Mineralogy. <https://www.mindat.org/min-39976.html>. Consulté le 29 mars 2018.
- Osipov A.A., Korinevskaya G.G., Osipova L.M., Muftakhov V.A. (2012) Titanium Coordination in TiO₂-Na₂O-SiO₂ Glasses of xTiO₂ · (100 - x) [2Na₂O · 3SiO₂] (0 ≤ x ≤ 30) composition based on Raman spectroscopy. *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 38, No. 4, pp. 357-360.
- Robinet L., Bouquillon A., Hartwig J. (2008) Correlations between Raman parameters and elemental composition in lead and lead alkali silicate glasses. *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 39, No. 5, pp. 618-626.
- RusGems (n.d.) *Nanosital. Unrivalled imitation of natural gems*. RusGems. <https://nanosital.com>. Consulté le 25 mars 2018.

- Schumann W. (2014) *Guide des pierres précieuses, fines et ornementales*, 3rd ed., Paris, Delachaux et Niestlé, Guide Delachaux, 319 p.
- Souza W.S., Domingues R.O., Bueno L.A., da Costa E.B., Gouveia-Neto A.S. (2013) Color tunable green-yellow-orange-red Er³⁺/Eu³⁺ codoped PbGeO₃:PbF₂:CdF₂ glass phosphor for application in white-LED technology. *Journal of Luminescence*, Vol. 144, pp. 87-90.
- Sweegers C., de Coninck H.C., Meekes H., van Enkevort W.J.P., Hiralal I.D.K., Rijkeboer A. (2001) Morphology, evolution and other characteristic of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 233, No. 3, pp. 567-582.
- Yoshioka T., McCammon C., Shcheka S., Keppler H. (2015) The speciation of carbon monoxide in silicate melts and glasses. *American Mineralogist*, Vol. 100, No. 7, pp. 1641-1644.