

ANNEE 2012-2013

**DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE**

Présenté

Devant l'Université de Nantes

U.F.R. des Sciences et des Techniques

Par

Madame Sophie SEGUIN-LEBLAN

**LA LUMINESCENCE UV DANS LES  
APATITES**

Soutenu publiquement le 24 avril 2014

Au département des Sciences de la Terre et de l'Univers

Devant la commission d'examen composée de :

M.E. FRITSCH	Professeur	Président
M.B. RONDEAU	Maître de Conférences	Vice-Président
M.F. NOTARI	Directeur, GGTL Laboratories – GemTechLab	Examineur
M.C. EWELS	Chargé de Recherches	Examineur
M.Y. MORIZET	Maître de Conférences	Examineur
M.S. KARAMPELAS	Chercheur, Gübelin Gemlab	Examineur
M.B. LASNIER	Professeur émérite	Invité

# PLAN

## INTRODUCTION

### I – ETAT DES LIEUX

#### 1- LUMINESCENCE

1.1- Définition

1.2- Histoire de la luminescence

1.3- Types de luminescence

1.4- Luminescence cristalline

1.5- Transfert d'énergie

#### 2- LES APATITES

2.1- Structure

2.2- Morphologie des cristaux

2.3- Données gemmologiques

2.4- Lieux et conditions de genèse

2.5- Inclusions et défauts

2.6- Couleurs

2.7- Traitements

2.8- Synthèses

#### 3- LA LUMINESCENCE DANS LES APATITES

3.1- Fluorescence jaune et orange

3.2- Fluorescence bleue et rose

### II – MATERIAUX ET METHODES

#### 1- MES ECHANTILLONS

#### 2- METHODES

### III – RESULTATS

#### 1- DONNEES DE GEMMOLOGIE CLASSIQUE

#### 2- REACTIONS AUX UV

#### 3- ABSORPTION UV-VIS PROCHE INFRAROUGE

#### 4- MEB & CATHODOLUMINESCENCE

5- ABSORPTION INFRAROUGE

6- DIFFUSION RAMAN

7- FLUORIMETRIE

8- FLUORESCENCE-X

IV – DISCUSSION

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

## REMERCIEMENTS

Je tiens, tout d'abord, à remercier M. Fritsch et M. Rondeau pour l'ensemble de leur aide, tant au niveau des cours donnés que pour leur contribution dans les analyses effectuées dans ce mémoire et pour les gemmes prêtées.

Je remercie M. Thierry Pradat pour son prêt spontané suite à mon humble présentation de mémoire à Poil et pour l'envoi rapide de ses magnifiques apatites.

Je remercie M. Olivier Segura de m'avoir accueillie au Laboratoire de Paris et M. Alexandre Droux de m'avoir donné de son temps pour les analyses de mes échantillons en utilisant l'instrument du LFG, plus sensible que celui disponible à Nantes.

Je remercie M. Nicolas Stephant pour les séances de MEB sur mes apatites.

Je remercie mes camarades de promotion avec qui nous avons pu partager et échanger nos avis sur les différentes difficultés rencontrées.

Je remercie M. Philippe Serret et M. Emeric Portier qui m'ont transmis une partie de leur passion, grâce à leurs compétences et leurs qualités d'experts.

Je remercie Mme Carole Tardy de Brosses qui m'a hébergée durant toutes mes semaines de DUG.

Enfin, je remercie les membres de ma famille et mes amis proches (ils se reconnaîtront) pour avoir, chacun à sa façon, contribué à la concrétisation d'un rêve : le DUG de Nantes et la rédaction de ce mémoire. Leur soutien, leur aide précieuse et leurs encouragements tout au long des différentes étapes de cette rédaction ont été un vrai pilier.



## INTRODUCTION

Ce mémoire a été rédigé dans le cadre de la préparation au Diplôme universitaire de gemmologie de Nantes. En suivant cette formation, je souhaitais compléter mes connaissances sur les gemmes en les étudiant grâce à des techniques de laboratoire plus poussées. Ne possédant pas de collection personnelle ni un budget suffisant, étudier les apatites me semblait tout à fait approprié et présenter un bon fil conducteur pour acquérir quelques pierres.

Travailler sur la luminescence me permet aussi de me familiariser avec tout le vocabulaire et les nombreuses études de laboratoire qui y sont rattachés. Enfant, j'étais fascinée par les vers luisants avec lesquels je fabriquais des lanternes éphémères ; gemmologue aujourd'hui, je reste tout autant attirée par ce phénomène lumineux...

On peut trouver de beaux exemples d'apatites dans les collections nationales et internationales : Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, collection des minéraux de l'École des Mines de Paris, Muséum d'Histoire naturelle de Londres, la Smithsonian Institution à Washington D.C.

En étudiant les apatites, on ne peut que s'étonner de leurs réactions très variables de luminescence. En effet, on constate que certaines apatites jaunes émettent des fluorescences rose, les vertes auront une luminescence verdâtre, les bleues passeront d'un bleu violacé à un bleu ciel, les violettes une luminescence vert-jaune ou mauve pâle. Cependant, ceci n'est pas une règle ; il n'est pas rare aussi de tomber sur une apatite qui ne réagit pas.

Alors pourquoi les apatites ont-elles une telle diversité de luminescences ?  
Y a-t-il un rapport avec la couleur, la composition chimique, le gisement ?

## 1- LA LUMINESCENCE

### 1.1- Définition

Du latin *lumen*, *-inis* : « lumière », la luminescence est une émission de lumière d'origine non thermique par un corps non incandescent déterminée par une radiation lumineuse excitatrice (photoluminescence), un courant électrique (électro-luminescence), la radioactivité (radioluminescence), une réaction chimique (chimiluminescence) (*Le Nouveau Petit Robert*)(Lubin *et al*, 1985).

Dans cette définition, on néglige l'aspect lié au temps et certains types d'excitation. Pourtant, c'est ce qui explique en partie le côté complexe du phénomène de luminescence. La luminescence est une émission de lumière dite « froide » par opposition à l'incandescence qui est dite « chaude » : toute lumière est produite par le retour vers un état de moindre énergie des électrons excités, et l'on parle de « luminescence » quand le mode d'excitation n'est pas le chauffage. Quand l'émission de lumière suit l'excitation, on parle de « fluorescence » ( $t$  de l'ordre de  $10^{-8}$ s) ; quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long, on parle de « phosphorescence » ( $t$  de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  s) (Barmarin, 2009)(Lubin *et al*, 1985). Le rayonnement de luminescence émis correspond à la restitution d'une partie de l'énergie absorbée issue de la source d'excitation extérieure.

### 1.2- Histoire de la luminescence

L'histoire de la luminescence des minéraux est liée à celle de toutes les autres formes de luminescence, y compris celle des êtres vivants. A l'origine, en effet, la cause de la luminescence n'était pas connue, et certains scientifiques de toutes les époques se sont penchés sur le phénomène : Bechil, Galilée, Newton, Brand, Goethe, Stokes, Becquerel... La découverte de l'électron, celles des rayons X, de la radioactivité, du laser lui sont liées. (Gaft, *et al*, 2005).

Les phénomènes de luminescence dans la nature sont nombreux, et très tôt l'homme a été intrigué par eux : aurores boréales, animaux, plantes, mer phosphorescente émettant de la lumière la nuit. Aristote mentionne déjà, dans ses écrits, la lueur émise par certaines substances pourrissantes et celle des vers luisants (Mazzolini, 2010). Pline parle de la phosphorescence des *Pholas* mortes et de celle des méduses (Barmarin, 2009).

Les légendes sur les gemmes qui s'illuminent la nuit sont nombreuses et dans toutes les cultures ; on en trouve des mentions dans les différentes mythologies et la Bible (Lubin *et al*, 1985). Au XVII<sup>e</sup> siècle, la pierre de Bologne (baryte ou sulfate de barium ( $\text{BaSO}_4$ ), trouvée par Vincenzo Cascariolo, devient le premier phénomène luminescent étudié scientifiquement et qui passionne les savants (Gaft *et al.*, 2005). Espérant en extraire de l'or ou en tirer quelque essence qui lui permettrait de faire évoluer sa quête de la pierre philosophale, l'alchimiste soumet le minerai à une forte chaleur dans un four en présence de charbon. Le soir venu, il remarque que la pierre calcinée, qui n'a fourni aucun métal, émet dans l'obscurité une faible lueur. Fasciné par le phénomène, il se met à l'étudier et constate qu'il a obtenu, par cette manipulation, une substance des plus curieuses qui « absorbe les rayons du Soleil le jour, pour les réémettre la nuit » !

C'est, en effet, la première découverte certifiée en Occident du « stockage » de la lumière par un matériau ou phosphorescence. Différentes dénominations vont lui être données : *Lapis solaris*, *Lapis lunaris*, *Lapis Lucifer*, *Lapis illuminabilis*, *Lapis phengis*, *Spongia solis*, *Luna*

*terrestris*, *Litheophosphorus* ; on la désigne aussi sous l'appellation *Pietre bolognese* ou encore *Bologna phosphorus* (Gaft *et al.*, 2005), (Barmarin, 2009), (Lubin *et al.*, 1985).

Au XVIII<sup>e</sup> siècle, la connaissance évolue rapidement ; à travers les nombreuses encyclopédies, on retrouve souvent une présentation de la luminescence dans les articles consacrés aux phosphores, à la lumière ou au feu.

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, l'intérêt sur l'origine et la nature de la couleur qui avait été porté par les scientifiques du XVII<sup>e</sup> renaît particulièrement à cause de la découverte d'un certain nombre de minéraux qui possédaient cette propriété, comme la fluorine. Un des facteurs les plus importants dans l'avancée de la science de la luminescence est l'extension du spectre solaire vers l'infrarouge et l'ultraviolet. Une autre avancée viendra du perfectionnement du spectroscope qui permet de voir les premiers spectres de luminescence (Barmin, 2003).

Trois nouveaux types de luminescence allaient encore être découverts avant la fin du siècle : la fluorescence par G.G. Stokes en 1852 ( Anderson, 1971), la radioluminescence en 1858 par J. Plücker, et la chimioluminescence des solutions organiques par B. Radziszewski en 1877. En 1888, Eilhardt Wiedemann, physicien allemand, réunit les notions de « phosphorescence » et de « fluorescence » sous le terme général de *luminescence*. Il propose d'utiliser ce terme pour caractériser l'émission de lumière « froide » d'une substance, c'est-à-dire l'émission d'une lumière sans qu'il y ait chauffage incandescence (Barmin, 2003).

A la fin du XIX<sup>e</sup> et au début du XX<sup>e</sup> siècle, d'autres encore, comme Philipp Anton Lenard en Allemagne ou Becquerel en France, établissent que c'est bien l'impureté introduite sous forme d'ions dans la structure cristalline de la substance luminescente qui est à l'origine de l'émission lumineuse. La notion d'« activateur » est née (Barmin, 2003) (Lubin *et al.*, 1985).

C'est au XX<sup>e</sup> siècle que se produira l'avancée décisive de la luminescence aussi bien dans la compréhension du phénomène que dans ses applications. En 1903, le British Museum of Natural History crée la première exposition publique de minéraux fluorescents à Londres, et George Kunz associé à Charles Baskerville publie le premier catalogue de minéraux fluorescents. Ils ont testé plus de 13 000 spécimens de la collection de l'American Museum of Natural History sous les ultraviolets, les rayons X et les rayons gamma (Barmin, 2003).

### 1.3- Types de luminescence

La luminescence est un phénomène qui peut s'observer dans toutes les formes de matière condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe, tels les gaz, les liquides, les solides, les substances minérales, organiques ou biologiques.

On classe les différents types de luminescence suivant la source d'énergie qui excite l'émission des photons ; tous les types de luminescence peuvent être séparés en fluorescence et en phosphorescence :

- la *photoluminescence* issue d'une excitation par la lumière (souvent des rayons ultraviolets en minéralogie et gemmologie) ;
- la *cathodoluminescence* issue de l'excitation par un faisceau d'électrons accélérés (rayons « cathodiques ») ;
- la *thermoluminescence* liée à la capacité d'un corps d'accumuler l'énergie cédée par les rayonnements ionisants issus de la radioactivité et de restituer cette énergie sous forme de lumière lorsqu'il est chauffé ;
- la *chimioluminescence* excitée par l'énergie d'une réaction chimique ;
- la *bioluminescence*, excitée par une réaction chimique présente chez certaines plantes, certains champignons et certains animaux ;
- l'*électroluminescence* excitée par un champ électrique ;
- la *radioluminescence* produite par l'exposition aux rayons X ou gamma ou à un flux de particules alpha ou bêta ;
- la *sonoluminescence* due à une excitation par les ultrasons ;
- la *cristalloluminescence* liée à la cristallisation d'un composé (Lubin *et al.*, 1985).

## 1.4- Luminescence des cristaux

La luminescence des corps cristallins est due à des centres d'émission qui sont :  
— soit des imperfections physiques du réseau cristallin d'accueil (lacunes, atomes, dislocations...) : on parlera de « luminescence intrinsèque » ;  
— soit, le plus souvent, des imperfections chimiques (atomes d'impuretés) introduites dans le cristal pur en faible proportion (position interstitielle ou substitutionnelle) : on parlera alors de « luminescence extrinsèque » (Lubin *et al*, 1985).

## 1.5- Transfert d'énergie

Le transfert d'énergie est le phénomène physique observé lorsqu'une molécule luminescente à l'état excité cède une part de son surcroît d'énergie à une molécule voisine et acceptrice fluorescente. Cette dernière se désexcitera en émettant un photon de fluorescence. (Figure 1)

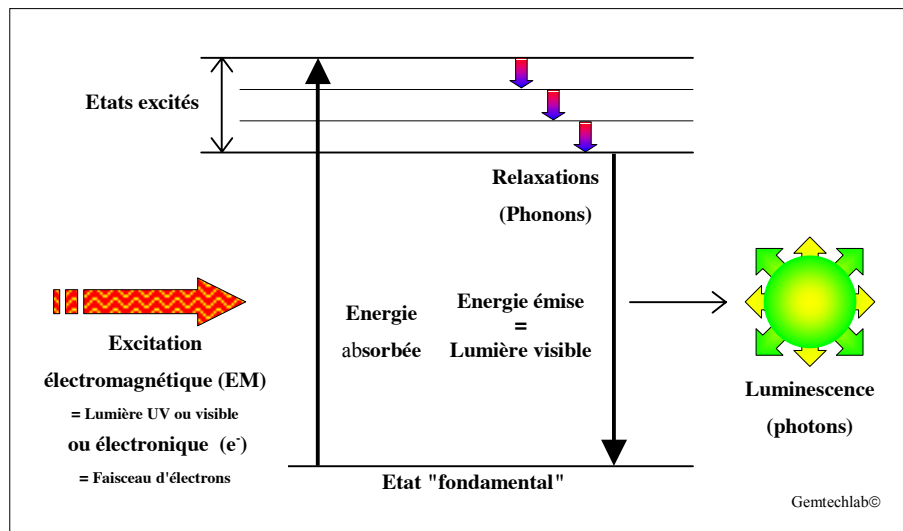


Figure 1 : Principe général du phénomène de luminescence. L'énergie apportée par l'excitation permet à un électron d'accéder à un niveau d'énergie supérieur. En revenant à son état initial, il restitue cette énergie sous forme non radiative (vibration = phonons) ou sous forme de lumière (luminescence = photons) (Boillat *et al*, 2001).

## 2- LES APATITES

L'apatite, du grec *apatan* qui veut dire « tromper », fut nommée ainsi par le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner en 1786, en raison de la multiplicité de ses aspects cristallins qui peuvent la faire confondre notamment avec le béryl, le périclote ou la tourmaline (Arem, 1977).

L'apatite appartient à la famille des phosphates de calcium fluorés ou chlorés, très abondante dans la nature et dont la formule générale est  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  (Fernane, 2011). De par sa structure, elle appartient au système hexagonal dont les termes extrêmes sont la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , la chlorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  et l'hydroxylapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . En qualité opaque granuleuse, l'apatite est présente sur les cinq continents ; en revanche, la qualité gemme est plus rare (Pradat, 2012). Et l'on remarque que les apatites gemmes sont surtout des fluorapatites (Arem, 1977) (Piccoli et Candela, 2002). Les cristaux hexagonaux sont plus ou moins allongés, aplatis en lamelles et rarement aciculaires (Bariand et Poirot, 1998).

Les couleurs sont variées : incolore, vert, blanc, bleu, brun, jaune, pourpre, violet, rose, gris... Un collectionneur pourrait posséder une vingtaine de gemmes de couleurs différentes.

L'apatite est fragile avec une dureté qui peut aller de 3 à 5, sensible à la chaleur ; son clivage est imparfait : ce qui la rend difficile à utiliser en joaillerie (Arem, 1977) (Bariand et Poirot, 1998).

## 2.1- Structure

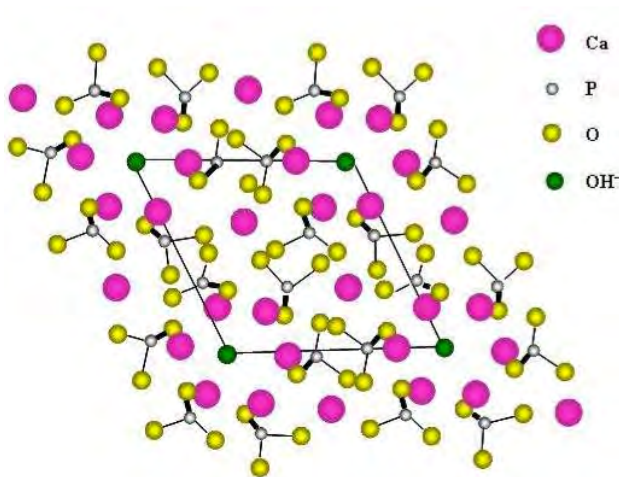


Figure 2 : Structure de l'apatite, Projection sur le plan de base (001) de la maille de l'hydroxyapatite (Demnati, 2011).

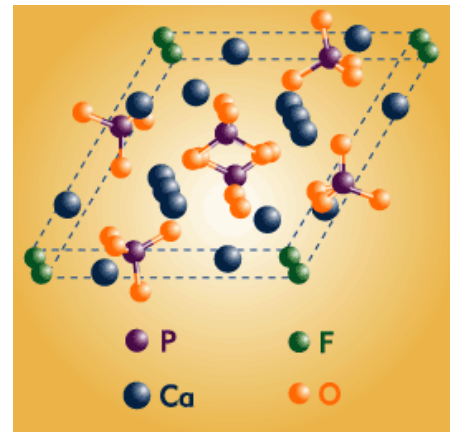


Figure 3 : Projection de la base plane d'un fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , montrant sa maille élémentaire hexagonale (Fillet *et al*, 2002).

La structure de l'apatite, évoque, par la présence de tétraèdres  $\text{PO}_4$ , celle des silicates (Figures 2 et 3). Les atomes de calcium se retrouvent sur deux sites différents : Ca-I et Ca-II. Les sites Ca-I sont occupés par les trois Ca entourant l'atome fluor. Les sites Ca-II correspondent aux chaînes CA-O liées aux groupements  $\text{PO}_4$  (Figure 3). L'existence de ces deux sites distincts pour le calcium entraîne des différences de propriétés chimiques (Hughes *et al.*, 1989) (Gaft *et al.*, 2005). Cette structure moléculaire forme une maille hexagonale (Fillet, 2002).

La fluorapatite est l'espèce la plus commune, mais il en existe d'autres, notamment la chlorapatite et l'hydroxyapatite (Piccoli et Candela, 2002).

## 2.2- Morphologie des cristaux

Dans la nature, l'apatite de qualité gemme se présente sous forme de prisme hexagonal (Figure 4 et 5) ou de cristal tabulaire (Figures 6 et 7) (McConnell, 1973).

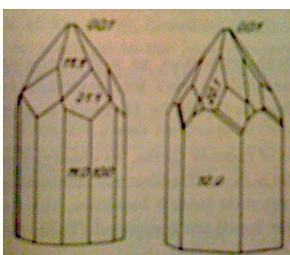


Figure 4 : prisme hexagonal (McConnell, 1973)



Figure 5 : Photos de 2 bruts d'apatites hexagonales : apatite jaune de Durango (collection du C.R.G), apatite bleue de la région de Bahia au Brésil - 4,5 cm ; 18 grs (Cristal source, 2011).

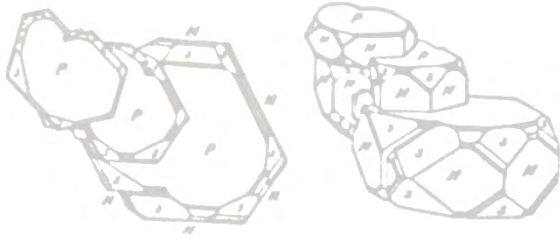


Figure 6 : cristal tabulaire (McConnell, 1973).



Figure 7 : Photo d'un cristal tabulaire d'apatite – 1,7 x 0,9 x 0,8 cm.  
Compreignac. Coll. : G. Fafournoux ; Photo : L.D. Bayle (le Règne Minéral, hors série XIV).

### 2.3- Données gemmologiques

Uniaxe négative, avec une faible biréfringence, on peut noter son appartenance à l'une des trois familles grâce à ses indices de réfraction différents (Arem, 1977) (Bariand et Poirot, 1998).

La fluorapatite	n : 1,629-1,633 Biréfringence variant de 0,003 à 0,004
L'hydroxyapatite	n : 1,644-1,651 Biréfringence variant de 0,005 à 0,007
La chlorapatite	n : 1,653-1,668 Biréfringence variant de 0,001 à 0,005

La densité varie entre 3,16 et 3,23.

La dispersion est égale à 0,013.

Le pléochroïsme est variable : de non perceptible à net. Voici quelques exemples :

- apatite bleue = net : incolore à vert foncé-bleu / bleu foncé à bleu clair ;
- apatite jaune = net : jaune foncé / vert foncé ;
- apatite verte = faible : jaune foncé / vert foncé.

La dureté est habituellement de 5 (Bariand, 1998), mais des exemples dans les variétés massives indiquent une dureté de 3 ou 4 (Arem, 1977).

Transparente à translucide, incolore, rose, jaune, verte, bleue, violette... sa couleur dépend de la teneur en calcium, manganèse, terres rares — d'où des pierres allochromatiques (Schumann, 2012 ; Bariand, 1998 ; Arem, 1977).

Cette diversité de couleurs est apparemment liée à sa composition chimique. L'apatite est en effet connue pour sa concentration en terres rares, il est donc probable que les couleurs variées soient des réponses aux différentes terres rares qu'elle contient et à leurs concentrations (Glenn, 1988).

### 2.4- Lieux et conditions de genèse

De loin le minerai de phosphate le plus répandu sur la terre, l'apatite est un constituant mineur omniprésent des roches ignées, métamorphiques et sédimentaires (Rokovan *et al.*, 2013). L'apatite est d'ailleurs exploitée en quantité pour la fabrication des engrais (Gaft *et al.*, 2005). C'est aussi un constituant inorganique des os, des dents et des vertèbres des hommes (Gaft *et al.*, 2005).

## Les roches ignées (Figure 8) :

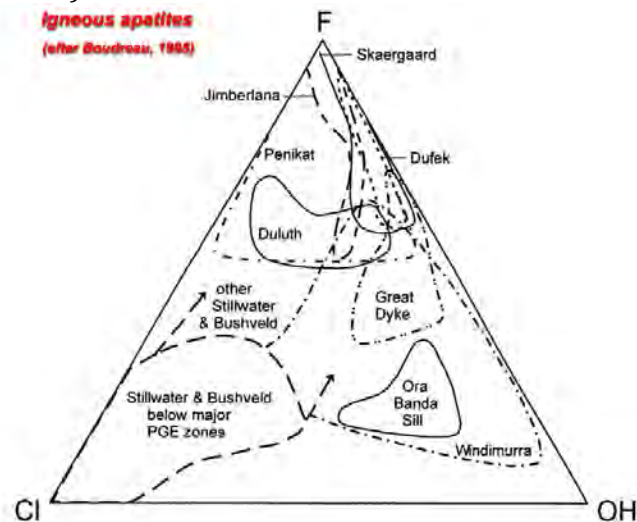


Figure 8 : L'apatite est omniprésente dans la plupart des roches éruptives.

L'apatite est un minéral secondaire mais présent dans la plupart des roches éruptives (ignées). Sa présence vient du fait de la faible solubilité du  $P_2O_5$  dans les silicates fondus et de la quantité limitée de phosphore acceptée par les principaux minéraux lithogénétiques (Piccoli et Candela, 2002). La fluorapatite est de loin la plus commune dans la famille des apatites trouvée dans les roches éruptives, ultrabasiques à granitiques (Piccoli et Candela, 2002).

L'apatite se rencontre aussi dans les pegmatites potassiques où elle est dite de couleur vert asperge comme celle de la province de Murcie en Espagne (Bariand *et al.*, 1985) et dans les pegmatites sodolithiques où les teintes mauves ou bleues sont fréquentes (Chatenet, 2008). Elle apparaît sous la forme de très beaux cristaux violets et jaunes dans les gîtes stannowolframifères (riches en oxyde d'étain et oxyde de tungstène), dans les gîtes de type porphyrique et les fentes alpines (McConnell, 1973). Covilhã, au Portugal, est l'une des plus classiques et certainement l'unique région aussi riche en étain-tungstène. (Bariand et Poirot, 1998).

Des données mettent en avant que certains minerais (mais pas tous) issus des roches plutoniques et felsiques sont riches en apatite Cl (Piccoli et Candela, 2002).

## Les roches métamorphiques :

Dans les roches métamorphiques, l'apatite est un accessoire fréquent ; au Canada, en Afghanistan ou au Mexique, les plus beaux cristaux trouvés proviennent de roches métamorphiques (Bariand *et al.*, 1985). L'étude du gisement de Cerro de Mercado à Durango au Mexique a permis de distinguer deux types différents de gisements métamorphiques de fer et surtout de signifier que la composition chimique des apatites, particulièrement dans le cas où le métamorphisme est impliqué, peut montrer des variantes importantes (McConnell, 1973).

## Les roches sédimentaires :

Les apatites sédimentaires ont une origine chimique. Elles proviennent du dépôt de matières organiques. L'apatite qui s'y forme est principalement de la carbonate-apatite. La partie inorganique des squelettes des vertébrés est essentiellement carbonato-hydroxyapatite et ces squelettes forment des sédiments à phosphates (McConnell, 1973).



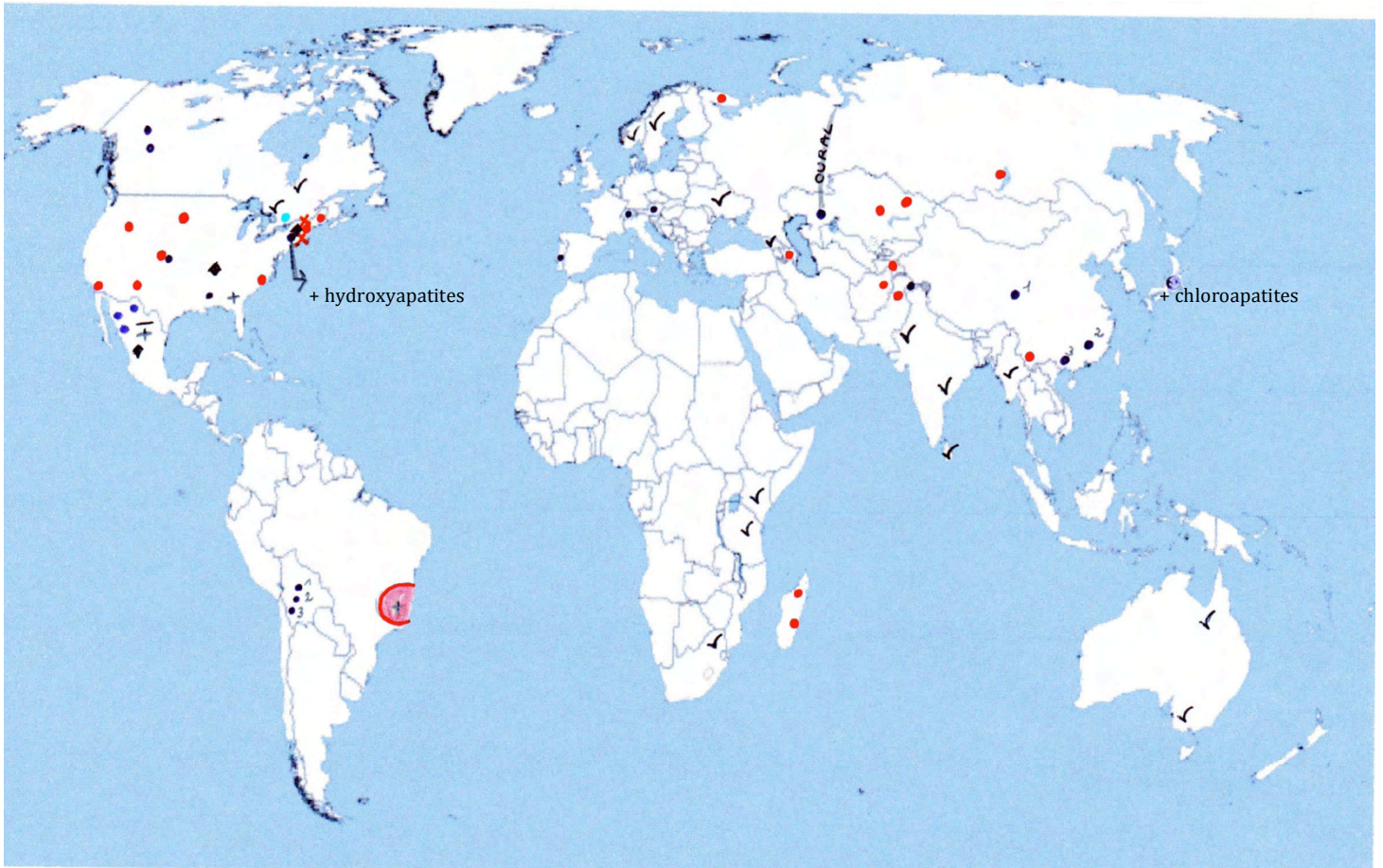


Figure 9 : Sélection des principaux gisements d'apatites gemmes (Rakovan *et al.*, 2013)

- Légende :**
- fentes alpines et pegmatites hydrothermales
  - pegmatites granitiques
  - ✓ gisements non définis en qualité
  - X marbres et skarns
  - ◆ gisements de fer
  - + hydroxyapatites

CANADA : Yukon (falaises) : • Sceptre Claims • LNPG

✓ Ontario

✓ Québec

• Bob's Lake : seul endroit où l'on trouve des chloroapatites, car, au Canada, il n'y a que des fluorapatites.

ETATS-UNIS : • Maine • New Hampshire • Connecticut • Caroline du Nord • Dakota du Sud • Idaho • Colorado • Nouveau-Mexique • Californie (San Diego)

• Massachusetts (+) • Pennsylvanie • Arkansas • Colorado

X New York X Rossie et Moon Lake (N.Y.)

◆ Mineville (N.Y.) ◆ Missouri

+ Georgie



MEXIQUE : •Mina Maria •La Caridad •Cumobabi  
- Las Choyas (carbonates-apatites)  
◆Cerro de Mercado (Durango)  
+ Astellero Mine

BRESIL : •Golconda District (Minas Gerais) : 12 mines  
+Minas Gerais

BOLIVIE : Llalagua : •1-Cochabamba •2-Oruro •3-Potos

PORTUGUAL : •Panasqueira Mines

SUISSE : •Massif de l'Aar-Gothard

AUTRICHE : •Salzbourg •Zillertal

PAKISTAN : •Nord •Shigar Valley

AFGHANISTAN : •Nuristan

RUSSIE : • Péninsule de Kola • Sibérie (lac Baïkal)

AZERBAIDJAN : • Près de la mer Caspienne

KAZAKHSTAN : •Régions de Semey et de Qaraghandy

TURKISTAN : •

CHINE : •Yunnan  
•1-Mont Xueboading •2-Jiangxi •3-Liubao

JAPON : ✓Kanto (chloroapatites)  
• Nord-ouest de Tokyo : Ashio, Tochigi, Koshu

AFRIQUE : ✓ KENYA  
✓ TANZANIE  
✓ AFRIQUE DU SUD (province du Transvaal)

MADAGASCAR : •Manajary •Antsilobe

✓ GEORGIE  
✓ UKRAINE  
✓ MYANMAR (Birmanie)  
✓ SUEDE  
✓ NORVEGE  
✓ AUSTRALIE  
✓ SRI LANKA

LOCALITE	COULEUR	REF BIBLIOGRAPHIQUE
CANADA	Vert soutenu	Rakovan <i>et al.</i> , 2013
ETATS-UNIS	Violet	Rakovan <i>et al.</i> , 2013, Bariand et Poirot, 1998
MEXIQUE	Jaune	Rakovan <i>et al.</i> , 2013, Bariand et Poirot, 1998
BRESIL	Rose ou bleu	Rakovan <i>et al.</i> , 2013, Bariand et Poirot, 1998
BOLIVIE	Incolore	Rakovan <i>et al.</i> , 2013
ESPAGNE	Vert-jaune « pierre asparagus »	Bariand et Poirot, 1998
PORTUGAL	Vert ou violet	Rakovan <i>et al.</i> , 2013
MADAGASCAR	Bleu « paraïba »	Bariand et Poirot, 1998
BIRMANIE	Bleu	Bariand et Poirot, 1998
SRI LANKA	Bleu	Bariand et Poirot, 1998
PAKISTAN	Incolore à rose soutenu	Rakovan <i>et al.</i> , 2013
RUSSIE	Incolore à vert foncé	Rakovan <i>et al.</i> , 2013

Tableau 1 : Liste des principaux pays où l'on trouve des apatites gemmes et leurs couleurs caractéristiques.

Parmi tous ces gisements, voici ceux qui ont une production importante d'apatites et dont la luminescence de ces dernières est établie (Rakovan *et al.*, 2013) : **Franklin et Sterling hill** au New Jersey ; la fluorapatite est la plus commune avec une luminescence variant du jaune-orange à orangé.

**Panasqueira**, au Portugal, produit des apatites reconnues pour leurs qualités, leurs couleurs et parfois une luminescence particulière. Beaucoup d'échantillons ont une faible luminescence orange pâle à jaune, une forte luminescence est plus rare et, si tel est le cas, on découvrira du bleu, ou un zonage bleu à l'extérieur et jaune au centre, le rouge et le rose sont exceptionnels.

**Cerro de Mercado**, à Durango au Mexique, gisements magmatiques dont sont extraites de belles apatites jaunes fluorescent rose.

Enfin, on notera les mines de Bolivie (**LLallagua**) dont sont extraites des apatites étonnantes de par leur taille et leur luminescence bleu-orange.

## 2.5-Inclusions et défauts

L'apatite peut se former dans de nombreuses conditions géologiques et encore aujourd'hui aucun lien n'est établi entre la provenance et la composition chimique de l'apatite (Gübelin, 2008). Il en est de même pour les différents types d'inclusions qui le plus souvent ne sont d'aucune indication du lieu de sa formation ; les apatites jaunes de Durango au Mexique font l'exception : en effet, elles contiennent des inclusions d'épidote que l'on ne trouve que dans ces dernières (Gübelin, 2008).

Les inclusions sont fréquentes et souvent visibles à l'œil nu ou à la loupe 10×.



Figure 10 : Goethite jaune en étoile dans une apatite bleue de Madagascar, Df 10× (Gübelin, 2008).

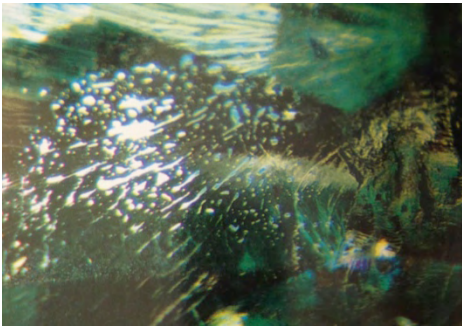


Figure 11 : Inclusions fluides dans une apatite bleue de Madagascar, DF 16× (Gübelin, 2008).

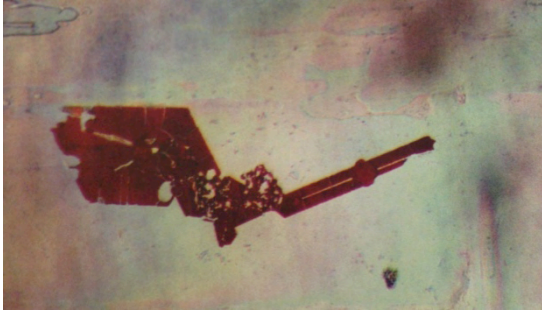


Figure 12 : Remplissage d'une fracture par de l'hématite qui apparaît rouge en lumière transmise dans une apatite du Mexique, 25× (Gübelin, 2008).

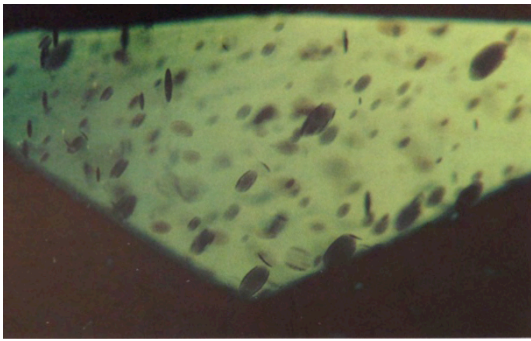


Figure 13 : Biotite dans une apatite verte du Sri Lanka, BF 14× (Gübelin, 2008).



Figure 14 ci-dessus : Cristaux négatifs (lacunes) dans une apatite du Brésil, FO 30x.

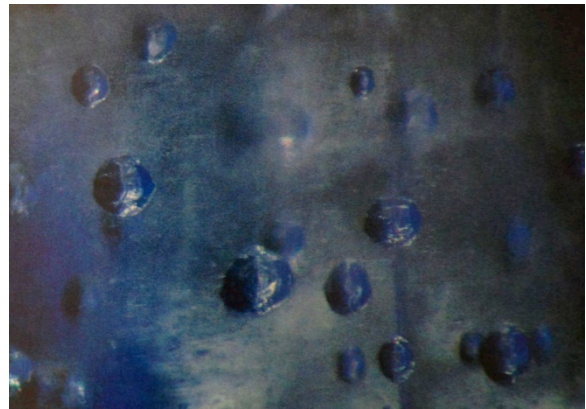


Figure 15 ci-contre : Ilménite dans une apatite bleue du Brésil, orientés dans l'axe optique FO 35× (Gübelin, 2008).

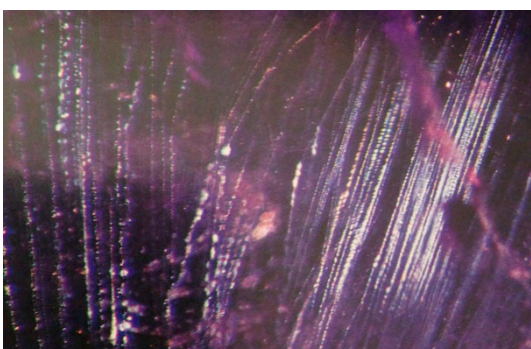


Figure 16 : Canaux de croissance dans une apatite violette du Maine, USA, FO 25×. Ces mêmes canaux donnent l'effet « œil-de-chat » dans les apatites taillées en cabochon (Gübelin, 2008).

## 2.6- Couleurs

Les couleurs de l'apatite sont très variées et souvent associées aux terres rares ; le néodyme semble être le plus présent dans l'apatite. On associe le manganèse à la couleur violette. Beaucoup d'apatites doivent leur couleur à des centres colorés, conséquence d'une radiation naturelle impliquant des ions  $\text{SiO}_3^-$  pour les vertes et  $\text{SO}_3^-$  pour les bleues (Rossman, 2012).

**Couleur jaune :** peu dichroïque. On peut trouver des cristaux allant jusqu'à 15 à 20 carats ; de plus gros sont rares (Arem, 1977).

L'apatite jaune présente un spectre caractéristique lié à la présence de terres rares (didyme : néodyme et praséodyme). On distingue deux groupes de fines lignes : l'un dans le jaune et l'autre dans le vert (Schiffmann, 1975) (Figure 17). Le didyme est un nom donné par C.G. Mosander, chimiste suédois (on lui doit notamment l'erbium et le terbium), à ce qu'il pensait être un nouvel élément identifié plus tard par C. Auer (chimiste autrichien) comme étant un mélange de deux nouveaux éléments qui seront nommés « praséodyme » et « néodyme » (Dictionnaire de l'Académie française, 8<sup>e</sup> édition, janv. 2003).

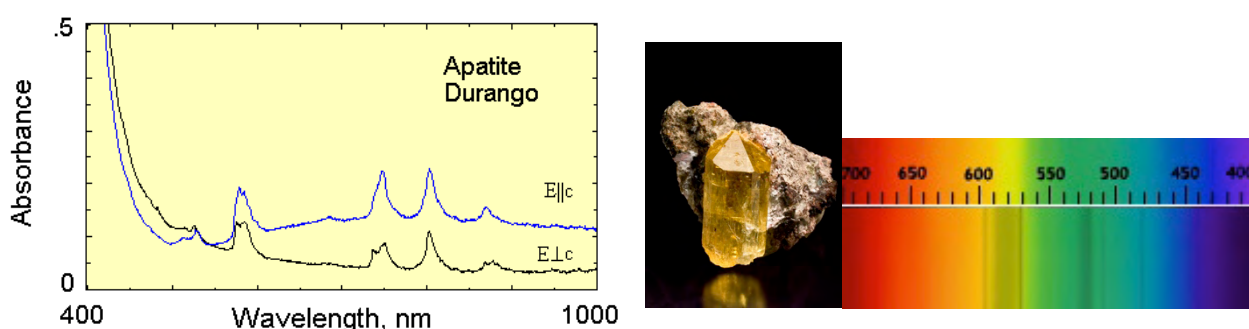


Figure 17 : 2 spectres d'une apatite jaune de Durango au Mexique (à gauche : Rossman, 2012 et à droite : Dedejne, 2007); photo d'un cristal d'apatite jaune 2,5 × 1,7 × 1,5 cm de Durango (Photo de L. Carion).

**Couleur verte :** parfois assez dichroïque, surtout dans les tons bleu-vert, et avec spectre d'absorption très proche des apatites jaunes (Rossman, 2012). On la trouve sous plusieurs noms : staffelite, « pointe d'asperge », notamment en Espagne (Figure 19), apatite vert d'eau en Inde ou encore trilliumite au Canada (Figure 21) ou moroxite en Norvège (Arem, 1977) (J. Rakovan *et al.*, 2013).

L'apatite doit sa palette de verts probablement à la présence conjuguée de l'ion chromophore  $\text{Fe}^{2+}$  responsable de la couleur verte et des terres rares (à supposer  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ ) (Knuston, 1985). On peut trouver de gros cristaux verts (Arem, 1977).

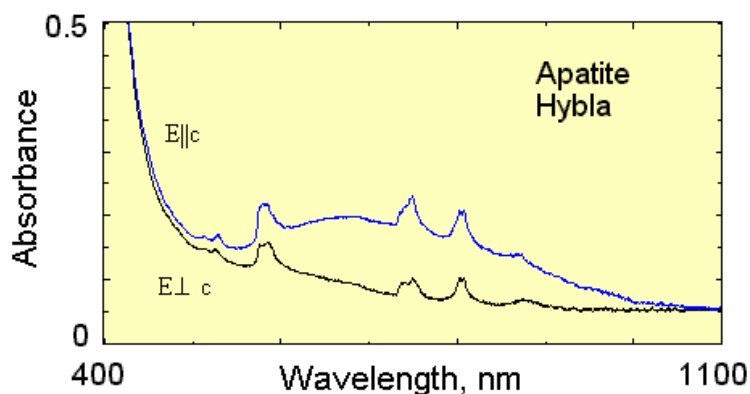


Figure 18 : Spectre d'une apatite verte de la mine d'Hybla au Canada (Rossman, 2012).



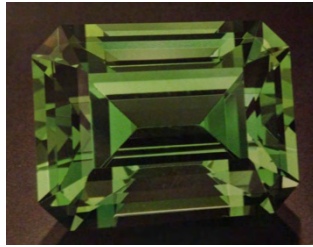


Figure 21 : Apatite verte « Trilliumite », 36,92 cts, Ontario, Canada.  
Photo : M. Bainbridge



Figure 19 : Apatite verte « pointe d'asperge » Espagne.  
Photo : P. Voillot.



Figure 20: Apatite verte d'Inde du sud, 11,02 cts  
Dim. : 15,1 × 11,6 mm (Gems.plus.com, 2013).

**Couleur bleue :** Il existe plusieurs types d'apatites bleues. Les premières (Figure 22) sont très dichroïques, avec deux couleurs nettes (bleu et jaune pâle), dans lesquelles on peut voir un spectre avec des lignes dans le vert et dans le bleu attribuées au néodyme (Rossman, 2012).

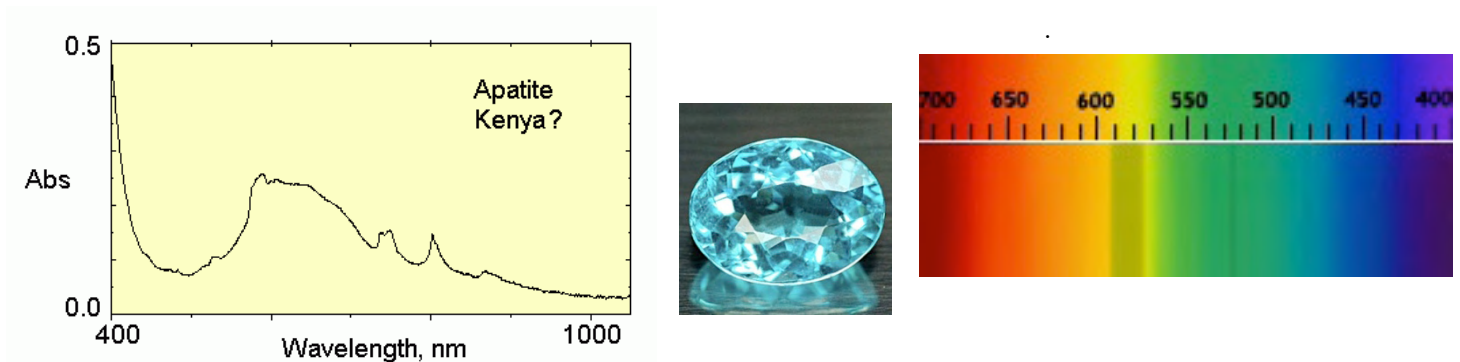


Figure 22 : Spectres d'apatite bleu clair qui doit sa couleur aux terres rares (Néodyme), bien que venant du Kenya, son spectre est similaire aux apatites chauffées de Madagascar (à gauche : Rossman, 2012 et à droite : Dedejne, 2007).

Dans de nombreux articles de *Gems & Gemology*, on mentionne un autre type d'apatite dite « Paraïba » du fait de sa couleur très similaire aux tourmalines de Paraïba d'un bleu-vert vif (Figure 23) ((GN)Su90 ; (GN)Sp91) ; (GN)W91.

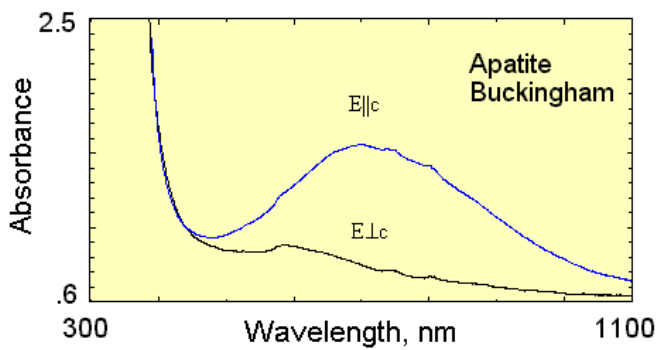


Figure 24 : Spectre d'apatite du Canada, identique à la plupart des apatites de couleur bleu vert. Seule l'intensité des absorptions peuvent être plus ou moins à nuancer en fonction des terres rares à 780 nm et 820 nm (Rossman, 2012).



Figure 23 : Lot d'apatites dites « Paraiba ». Photo : relicsgems.

Enfin, l'apatite bleu foncé (Figure 25) peut réagir au filtre Chelsea en noircissant. La couleur proviendrait d'un transfert de charge  $O^{2-}$  en  $Mn^{5+}$  : on peut parler de l'oxyde  $Mn_2O_5$  ou de l'ion moléculaire  $(MnO_4)^{3-}$ . Ce transfert de charge absorbe fortement la lumière, les transitions sont très directionnelles et provoquent souvent un fort dichroïsme (Fritsch *et al.*, 2001).

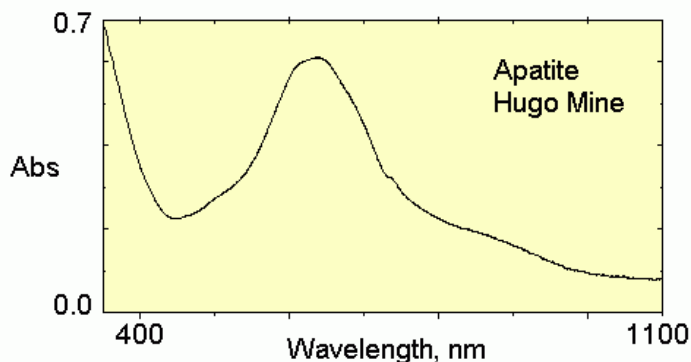


Figure 24 : Spectre de l'apatite bleue, Dakota du sud, USA. (Rossman, 2012).



Figure 25 : Apatite bleue foncée de Madagascar. Photo : P. Voillot

**Couleur violette :** c'est la plus rare et la plus petite, en général inférieure à 2 cts. Toutes les apatites contenant du cobalt sont violettes (Grisafe et Hummel, 1970). Les échantillons ne marquent pas d'absorption dans le rouge extrême et très peu dans le bleu : ce qui explique la couleur violette (Figure 26 et 27).



Figure 26 : The Smithsonian's « Roebling apatite »  
 Dim. : 0,8 × 0,8 × 0,7 cm.  
 Mt. Apatite District, Auburn, Maine, USA.



Figure 27: Collection de Walt Lidstrom.  
 Dim. : 1,5 × 1,2 × 0,8 cm.  
 West Mt. Apatite District, Auburn, Maine, USA .

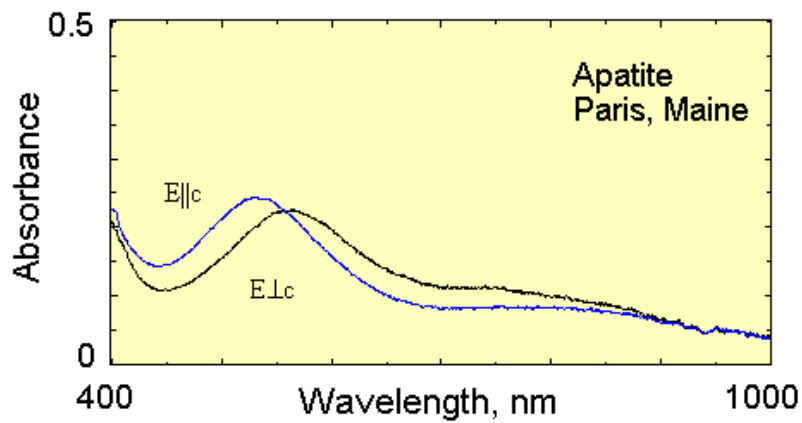


Figure 28 : Spectre d'une apatite violette du Maine, USA (Rossman, 2012)

**Couleur rose :** L'apatite doit sa couleur rose (Figure 29) à une lacune de F avec un électron piégé (Fritsch et Rossman, 2001).

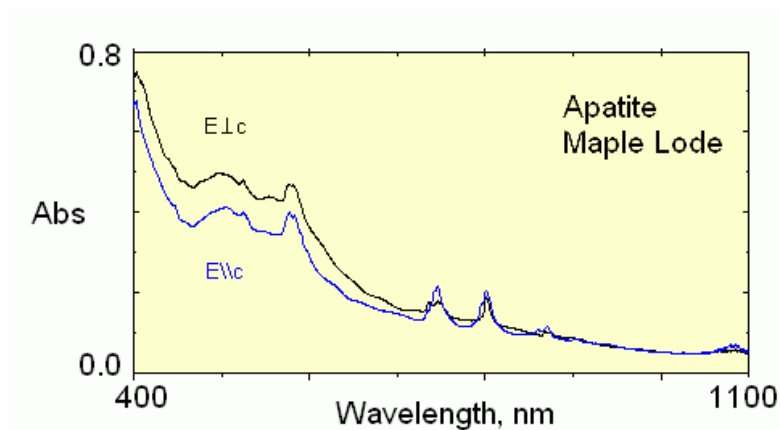


Figure 29 : Apatite rose, brut de qualité gemme provenant de la pegmatite Maple Lode, en Californie, USA (Rossman, 2012).

**Changement de couleur:** Jusqu'en 2002, l'apatite à changement de couleur avait été recensée seulement en synthétique : elle changeait de violet-rose sous une lumière incandescente à violet-bleu sous une lumière fluorescente (Sp01 Lab Notes).

Depuis, dans des pegmatites d'Akzailyau à l'Est du Kazakhstan, on a trouvé des apatites de qualité gemme qui montrent une couleur distincte : rose orangé sous la lumière incandescente et marron clair à la lumière du jour. Les lignes du spectre sont très nettes et typiques du néodyme et du praséodyme. Cette forte concentration en terres rares et sa composition chimique sont liées au comportement de color-change ((GNI)W02).

Un superbe cristal d'apatite appartient à la collection du Dr E.D. David, provenant de la mine de Panasqueira au Portugal et d'une rare qualité (Figure 30). Il présente un changement de couleur : bleu-vert à la lumière du jour et violet sous une lumière incandescente. Ce changement de couleur est connu dans les apatites de Panasqueira, mais ce n'est pas toujours aussi évident que dans l'exemple ci-dessous.



Figure 30 : Apatite à changement de couleur sous lumière du jour à gauche et sous une lumière incandescente à droite. Panasqueira, Castelo Branco Dist., Portugal.  
7,4 × 6,7 × 3,5 cm

## 2.7- Effets optiques

Certaines pierres bleues peuvent présenter un effet « œil-de-chat » ou un effet « étoilé ».  
L'apatite œil-de-chat présente, sous un grossissement, une multitude de fibres aciculaires, fines et courbes d'apparence blanche en réflexion. On remarque aussi de nombreuses longues aiguilles noires orientées dans la même direction, mais elles semblent trop clairsemées pour être la raison du chatoiement. Il faut noter que les apatites œil-de-chat sont peu courantes, mais, d'après mes recherches, d'une grande variété de couleurs (Figure 31) ((GN)F90 ; (GN)F95).



Figure 31 : variété de couleurs des apatites œil-de-chat.

En 2004, se sont vendues, à Tucson, sous le nom d'aigues-marines étoilées provenant d'Inde ou du Sri Lanka, qui se sont révélées être des apatites après des tests simples de gemmologie classique puis des analyses de laboratoire. Les deux cabochons de taille moyenne et de couleur vert-marron (5,63 et 6,65 cts) présentent, sous une source de lumière, 4 branches distinctes (Figure 32). Grâce au grossissement, il apparaît un réseau parallèle formé d'étroits



canaux irréguliers et perpendiculairement orientés à des fines fissures qui sont responsables de l'astérisme (Figure 33) ((GNI) Su09).



Figure 32

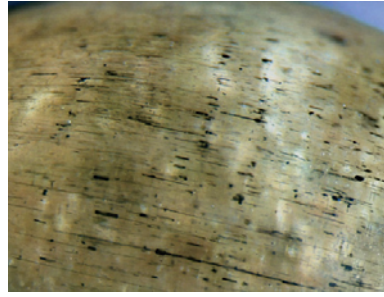


Figure 33

Figure 32 : Apatite étoilée 5,63 cts vendue comme aigue-marine.

Figure 33 : Réseau parallèle formé d'étroits canaux (d'où l'astérisme).

## 2. 8- Traitements

A Madagascar, les pierres sont chauffées dès l'extraction sur un plat en acier placé au-dessus d'un feu : ce qui provoque la cassure des apatites en nombreux fragments, sauf si des marchands parviennent à intercepter la pierre et à effectuer eux-mêmes le traitement ((GN) Sp95).

L'apatite verte traitée par chauffage devient de couleur « néon », ou bleu « Paraïba », ou bleu « indigolite ». En fonction des traitements de chauffage, il est aussi possible d'obtenir un joli vert proche du diopside chromifère. En outre, toutes les pierres n'obtiennent pas la même couleur par chauffage : ce qui fournit une large gamme de couleurs avec un risque à chaque fois que les inclusions se dilatent et que de nouvelles fractures se développent, réduisant alors considérablement la valeur de la pierre (Roskin, 2004). L'apatite jaune chauffée deviendra incolore (Gübelin, 2008).

On peut déceler un traitement thermique, car il semblerait qu'avant d'être chauffée l'apatite présente une luminescence caractéristique de  $Mn^{2+}$ , alors qu'après chauffage une luminescence de  $Mn^{5+}$  apparaît. La luminescence caractéristique révèle qu'il y a une diffusion thermique de  $Mn^{2+}$  des sites de calcium vers les sites de phosphore, accompagnée par une oxydation en  $Mn^{5+}$ , qui produit une intense couleur bleue (Figure 34)(Gaft et Reisfeld, 2005).

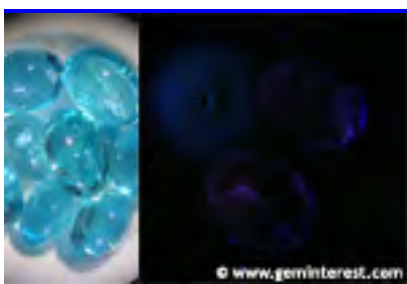


Figure 34: Apatite bleue traitée = coloration bleu fluorescent sous UVC : 254 nm (gemminterest.com).

## 2.9- Synthèses

Chère à fabriquer et très rarement taillée à facettes, l'apatite synthétique est destinée, avant tout, à des applications industrielles de pointe ((Renfro)W10). La contamination des eaux par des polluants métalliques issus de l'activité industrielle constitue un sérieux problème environnemental. Les poudres d'apatite synthétique vont être utilisées pour décontaminer les solutions aqueuses chargées d'ions métalliques (Fernane *et al*, 2011).

En 2001, la revue *Gems & Gemology* recense une apatite à changement de couleur d'une couleur inhabituelle (Figure 35) : violet-rose sous une lumière incandescente et bleu violacé sous une lumière fluorescente, mais présentant toutes les caractéristiques de gemmologie classique d'une apatite naturelle, sauf pour son spectre et l'observation au microscope des inclusions (zones de croissance en chevrons et bulles de gaz étirées), qui permettent d'affirmer qu'il ne s'agit pas d'une apatite naturelle mais synthétique (Sp01 Lab Notes) par une méthode combinant les techniques du flux et du tirage « *top-seed solution growth* ». La fluorescence X-ray EDXRF détermine une quantité significative de néodymium et peu de strontium. Le Dr Bruce Chai, de l'université de Floride, pour ses recherches dans les lasers et l'électronique optique, avait créé une fluorapatite dopée au néodymium. Elle présentait un changement de couleur distinct : bleu sous un éclairage fluorescent, violet à la lumière du jour et pourpre sous une lumière incandescente ((GN)W92).

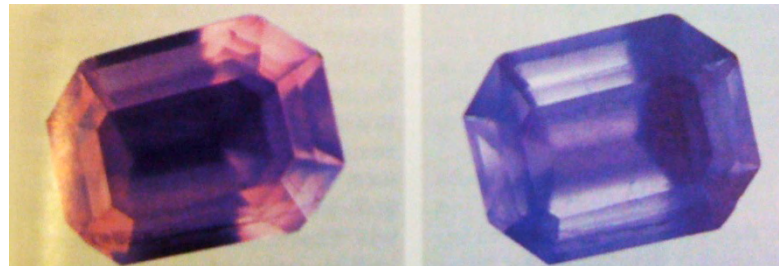
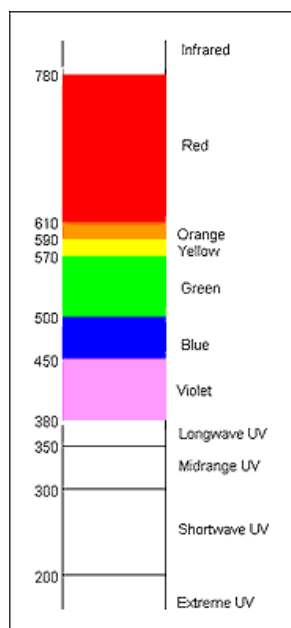


Figure 35 : Apatite synthétique (3,03 cts) montre un changement de couleur du rose-violet sous une lumière incandescente (gauche) au bleu violacé sous une lumière fluorescente (droite) ((GN)W92).

### 3- LA LUMINESCENCE DANS LES APATITES

Les apatites naturelles sont fluorescentes. Pour comprendre la nature de la luminescence des apatites, il faut examiner le spectre de la luminescence sous des lampes ultraviolettes. La longueur d'onde des ultraviolets est plus courte que la longueur d'onde de la lumière visible. L'ultraviolet est abrégé en « UV » et subdivisé selon la longueur d'onde de l'éclairage ; les termes généraux communs sont les suivants : *UV long*, *UV moyen*, *UV court* (Figure 36).



- **Longwave** ultraviolet : UV long
- **Midwave** ultraviolet : UV moyen
- **Shortwave** ultraviolet : UV court
- Extreme ultraviolet

Figure 36 : Spectre de l'ultraviolet (uvminral.org) en nm..

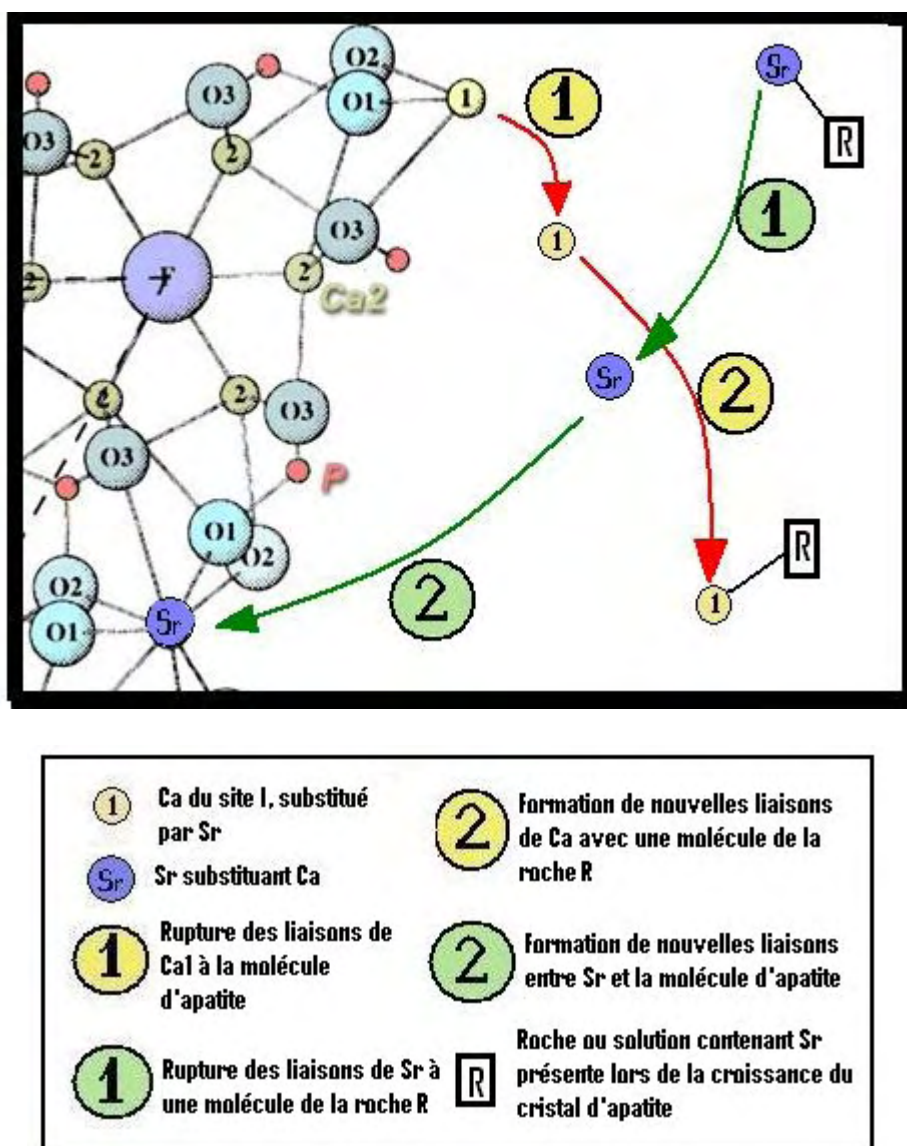
Les notations LW, MW, SW sont les plus utilisées par les minéralogistes avec les bandes généralement centrées autour des lignes d'émissions 365 nm, 311 nm et 254 nm.

Les UVL font partie de la lumière du Soleil. Leur longueur d'onde est la plus faible fréquence d'ultraviolet et donc la plus proche de la lumière visible. Les UVL passent facilement à travers les matières transparentes tels le verre et le plastique. Les lampes à UVL sont les plus durables et les plus courantes.

Les UVC sont aussi émis par la lumière du Soleil, mais ils sont arrêtés dans la haute atmosphère par la couche d'ozone. Les UVC sont les plus utilisés pour voir la fluorescence des minéraux, et l'énergie des photons plus élevés provoque la fluorescence de près de 90 % des minéraux fluorescents (uvmineral.org).

On découvre alors que cette luminescence est déterminée par les bandes caractéristiques de :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ . Dans l'apatite, Ca peut être substitué par de nombreux cations incluant des terres rares et autres dont Sr (Figure 37).

Figure 37: Schéma d'un exemple de réaction de substitution de Ca I par Sr pouvant avoir lieu lors de la croissance d'une fluorapatite (Baiocchi, 2005).



Il y a une grande variété d'émissions colorées des apatites de diverses origines. Certaines de ces variations sont dites « liées » aux différentes concentrations des composants de ces dernières ; d'autres l'expliquent comme la conséquence des étapes de cristallisation donnant des variations de couleurs dans le cristal (zones de croissance, concentration de couleur au bord) (Knuston *et al.*, 1985).

De multiples méthodes d'analyses (destructives ou non destructives) ont permis de déterminer les éléments qui pouvaient se substituer au centre Ca ou P (Bariand, Cesbron et Geffroy, 1985)(Tableau 2).

Eléments pouvant substituer Ca		Remarques	
Symbole	Nom		
Sr	Strontium	< 11% de SrO	Fréquent
Mn	Manganèse	< 7,5 % de MnO	Fréquent
Y	Yttrium	< 10,6 % de SrO	—
Fe	Fer	—	—
Ce	Cérium	—	Terre rare
Nd	Néodymium	—	Terre rare
Pr	Praséodymium	—	Terre rare
Dy	Dysprosium	—	Terre rare
Sm	Samarium	—	Terre rare
La	Lanthane	—	Terre rare
U	Uranium	Tolérance : 0,2 %	2 Ca <sup>2+</sup> substitué par U <sup>4+</sup>
K	Potassium	Tolérance : 4 %	—
Na	Sodium	Tolérance : 7%	—
Ba	Baryum	Eventuel	—
Al	Aluminium	Eventuel	—
Eléments pouvant substituer P		Remarques	
Symbole	Nom		
As	Arsenic	Rare	P <sup>5+</sup> substitué par As <sup>5+</sup>
Si	Silicium	Eventuel	P <sup>5+</sup> substitué par Si <sup>4+</sup>
S	Souffre	—	P <sup>5+</sup> substitué par S <sup>6+</sup>

Tableau 2 : Tableau des éléments qui pourraient se substituer au centre Ca ou P et responsables de la grande variété d'émissions colorées (Bariand *et al.*, 1985).

La spectrométrie en cathodoluminescence est un bon outil pour déterminer la concentration des différentes terres rares et les proportions d'état de valence de l'euprotium. En effet, l'euprotium divalent est prioritaire dans les carbonatites et les apatites ignées. D'autres activateurs importants sont le samarium et le dysprosium.

Une étude de E. Roedder (*Reviews in Mineralogy*, vol. 18, 1988) sur les terres rares dans 14 apatites de gisements géologiquement différents (Figure 38) a permis d'identifier, grâce à la spectrométrie en cathodoluminescence, les bandes de Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> en proportion variable selon leur provenance.



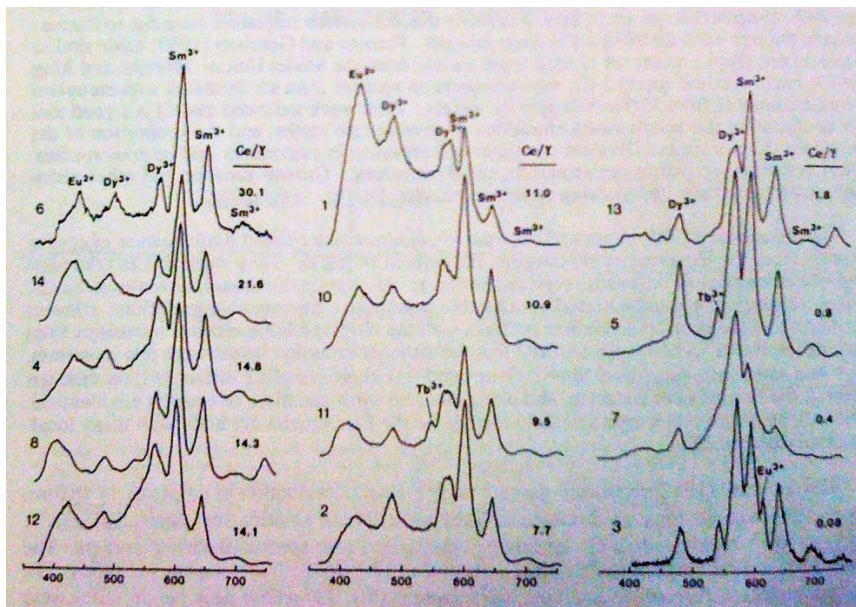


Figure 38 : Spectres en cathodoluminescence de 14 apatites de diverses localités. Les terres rares sont en proportion variable selon leur provenance (Roeder *et al.*, 1987).

Beaucoup de spécimens d'apatites fluorescent dans de larges gammes de couleurs, attribuées à divers activateurs.

Les activateurs peuvent différer d'une apatite à l'autre à cause des différentes conditions physiques et chimiques durant la formation du minéral : une irrégularité dans le réseau cristallin ou la présence d'éléments ou groupes ioniques dispersés dans des quantités minimales et donc non spécifiés dans la formule chimique. Parfois, l'importance des irrégularités dans le réseau cristallin ou l'importance d'éléments étrangers est minimisée dans les descriptions de fluorescence, mais il peut effectivement y avoir une relation précise entre ces deux facteurs et une action combinée peut avoir lieu (Mazzoleni, 2012). Ainsi, la fluorescence de l'apatite est aussi intéressante que jolie à l'œil et mérite toute notre attention.

Seule la fluorite rivalise avec l'apatite dans le nombre distinct d'activateurs qu'elle peut incorporer et ses réponses variées de fluorescence qui en découlent.

Le minéral référent de l'apatite est, *a priori*, la fluorapatite, qui contient un grand nombre de terres rares responsables de sa luminescence.

### 3.1- Fluorescence jaune et orange

L'apatite est l'un des premiers minéraux à se solidifier lorsque les pegmatites commencent à refroidir ; elle possède des formes irrégulières prisonnières dans des quartz ou des feldspaths (Robbins, 1994). L'apatite est souvent opaque et légèrement grise, ou gris-vert, ou gris-bleu (peu aisée à définir parmi les minéraux hôtes en lumière du jour). Mais, dès qu'elle est placée sous les UVC, l'apatite s'illumine d'un jaune citron à jaune orange fluorescent, et alors il est facile de la distinguer. Sous les UVL, la réponse est proche d'un orange et d'un aspect généralement moins brillant (Robbins, 1994).

Les pegmatites sont des sources importantes d'apatites massives et fluorescentes (Wakefield et The Parker Mountain, New Hampshire, ou Strickland près de Portland, Connecticut). Le gisement d'Harward à Greenwood, dans le Maine, produit des apatites violettes qui fluorescent jaune. D'autres exemples de pegmatites peuvent être cités en Caroline, au Nouveau-Mexique, en Arizona et Californie. Récemment, de beaux spécimens ont été recensés en Afghanistan et au Pakistan (Figure 39) avec une belle fluorescence : certains sont des cristaux tabulaires incolores à clair, d'autres sont roses. Les deux fluorescent aux UVC jaune vif (Robbins, 1994).

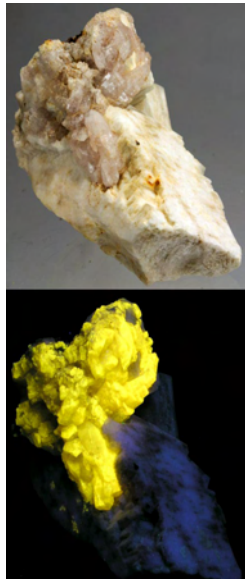


Figure 39 : Fluorapatite sur microcline du Pakistan. Fluorescence jaune vif aux UVC. Photos : S. Schneider.

Mais ce n'est pas toujours le cas. Voici un autre exemple moins spectaculaire qui présente une fluorescence jaune laiteux (Figure 40) :

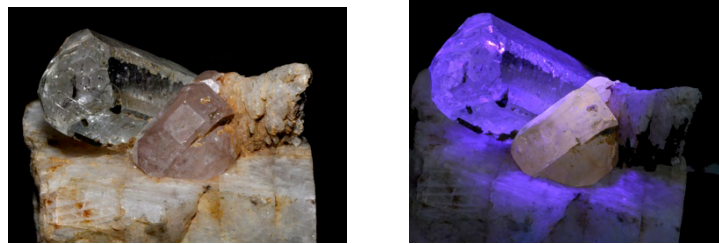


Figure 40 : Apatite rose associée à une aigue-marine sur orthose (4,079 × 2,848 cm). Pakistan. Fluorescence laiteuse sous UVC + réflexion de la lampe. Photos : P.Géry.

Encore un exemple : des apatites de Minas Gerais au Brésil de 1 à 2 cm de haut qui fluorescent jaune vif. Cette fluorescence jaune est la plus courante et la plus caractéristique des fluorescences de ce minéral (Robbins, 1994).

Les apatites des mines de Franklin (New Jersey) sont essentiellement des fluorapatites que l'on trouve associées aux minerais d'or. Ces dernières contiennent une quantité variable d'arsenic qui remplace le phosphore et qui semble provenir de minerais métalliques. Si l'arsenic dépasse la quantité de phosphore, le minéral est défini comme svabite. Il est difficile de différencier les deux minéraux : cristallographie, apparence, fluorescence orange à orange-noir, seule l'analyse fournit une véritable nuance. La fluorapatite et la svabite sont ramassées sous forme de grès, d'amas vitreux associés à des grenats, des feldspaths et de la willémite (Robbins, 1994).

Au nord-ouest du New Jersey, il y a des dépôts de magnétite dans lesquels l'apatite est l'un des constituants, plutôt indésirables à cause de sa concentration en phosphore qui réduit la qualité du fer extrait de ce minerai. La fluorescence de l'apatite est ici jaune (Robbins, 1994).

On peut évoquer aussi quelques petites apatites transparentes et incolores qui proviennent de roches poreuses volcaniques : tuf de rhyolite à Jumilla, en Espagne. Les cristaux très similaires, pour la plupart, à ceux des mines de Franklin fluorescent jaune-orange à jaune sous les UVC (Robbins, 1994) (Figure 41).

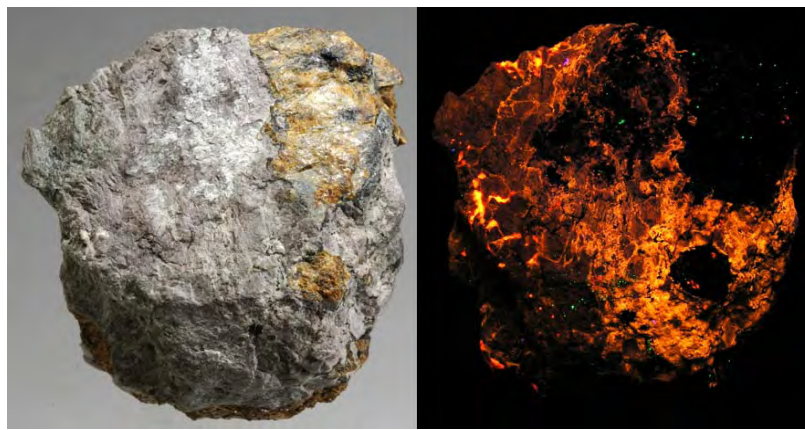


Figure 41 : Fluorapatite du site Mill, Franklin, New Jersey. Fluorescence orange aux UVC.  
Photos : S. Schneider

### Les activateurs :

Des premières recherches dans les années 1940 (Jenkins, McKeary, and Renby 1949) ont mis en avant que la fluorapatite avec le manganèse divalent en remplacement des calciums et qu'une forte concentration en manganèse pouvait fluorescer jaune ou orange.

La luminescence jaune-orange est caractérisée par 4 bandes d'émission (Tableau 3) dont les intensités sont associées à la présence de plusieurs éléments chimiques dans des domaines de concentrations spécifiques (Knuston *et al.*, 1985), (Figure 42). Le mécanisme le plus probable est que  $Mn^{2+}$  agit comme activateur, mais l'absorption de l'ultra-violet se fait par les terres rares. L'énergie absorbée est ensuite transférée à  $Mn^{2+}$ . Parce que  $Eu^{2+}$  et  $Ce^{3+}$  présentent des émissions qui participent à l'absorption, il est donc probable qu'ils sont aussi impliqués dans la luminescence de  $Mn^{2+}$  sensibilisé par les terres rares (Knuston *et al.* 1985).

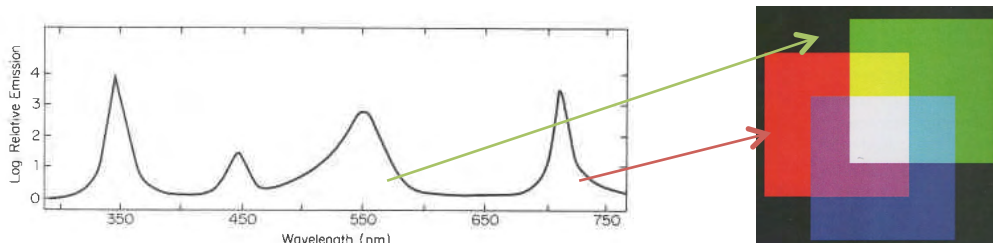


Figure 42: Spectre de luminescence excité à 250 nm (Knuston *et al.*). Jaune = vert + rouge

	Band 1 (349 nm) Rp	Band 2 (445 nm) Rp	Band 3 (555 nm) Rp	Band 4 (701 nm) Rp
Mn	-.70	-.56	-.39	-.30
La	.68	.90	.81	-.16
Ce	.74	.92	.90	-.01
Nd	.51	.71	.77	-.01
Sm	.82	.81	.78	-.06
Eu	.82	.84	.89	-.36
Tb	.71	.78	.79	-.10
Dy	.50	.66	.50	-.56
Lu	.79	.84	.84	.13
Se	-.07	-.04	.33	.51

Tableau 3 : Corrélations entre les 4 bandes d'émission et les concentrations des éléments (Knuston *et al.*)

Basé sur ses observations ainsi que les données de la littérature, Knuston établit un tableau résumant les causes de la luminescence :

- 340nm (violet) : Band 1 : Activation des terres rares probablement  $Ce^{3+}$
- 445nm (bleu) : Band 2 : Activation des terres rares probablement  $Eu^{2+}$
- 555nm (vert) : Band 3 : Activation de  $Mn^{2+}$  avec une sensibilisation par les terres rares  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{2+}$
- 701nm (rouge) : Band 4 : Activateur inconnu (la présence d'  $Eu^{3+}$  peut être une réponse ? (Robbins, 1994)

D'autres raisons sont découvertes :

Pour que les activateurs fluorescent sous les UV, un coactivateur : (plomb, antimoine, arsenic, bismuth, étain, ou divers éléments des terres rares) est nécessaire pour permettre une absorption UV (Robbins, 1994). Il n'est pas certain que le coactivateur ait, dans les apatites des pegmatites, une fluorescence jaune ; cependant le plomb et l'étain sont de bons candidats. La fluorescence des apatites des pegmatites est aussi due au manganèse associé au plomb et au cérium (Robbins, 1994).

Si l'on compare les apatites des mines de Franklin et celles des pegmatites, il est évident que la fluorescence jaune est différente malgré leur teneur en manganèse. Les apatites de Franklin fluorescent souvent orange-rouge ; plusieurs substitutions atomiques peuvent donner cette couleur, mais la plus vraisemblable paraît être le remplacement du phosphore par l'arsenic ( $\text{PO}_4$  par  $\text{AsO}_4$ ).

Pour l'apatite de la magnétite d'Edison, en plus de sa composition riche en manganèse, elle contient des terres rares dont le dysprosium dans une concentration de quelques dizaines de pourcents. Le dysprosium trivalent peut produire une fluorescence orange dans les apatites. Il serait l'élément responsable de la fluorescence jaune des apatites d'Edison (Robbins, 1994).

### 3.2- Fluorescence bleue et rose

Les apatites des gisements hydro-métalliques parfois fluorescent de façon intéressante.

Des petits cristaux vitreux et rose de Minas Gerais au Brésil s'illuminent d'un blanc bleuté avec une trace de rose sous les UVL. Sous les UVC, la couleur change en rose vif ou en violet-rose avec une trace de bleu. La même fluorescence rose et bleue se retrouve dans des exemples provenant de Llallagua en Bolivie.

Cependant, certaines apatites de Franklin font exception avec une fluorescence rose (Figure 43).

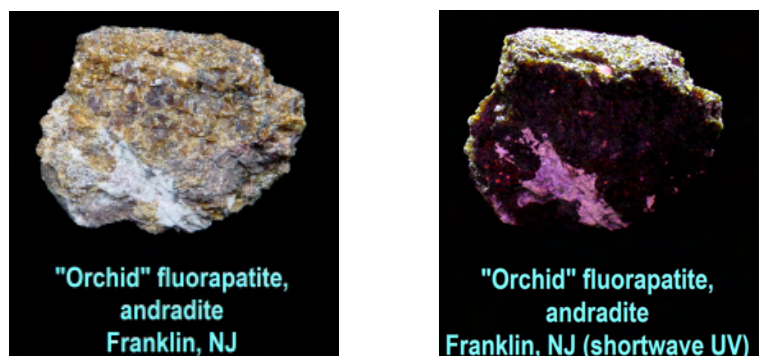


Figure 43 : Fluorapatite rose fluorescence avec de l'andradite. La fluorescence est probablement due à l'association de la fluorescence orange de Mn avec la fluorescence violet-bleu des terres rares. Spécimen qui provient de Cork Hill Rd, Franklin Highway Dept. Yard, USA. Photos : Tozour Family's.

Au Pérou, à Huanzala, département d'Huanuco, les apatites fluorescent bleu lavande aux UVC (Figure 44).



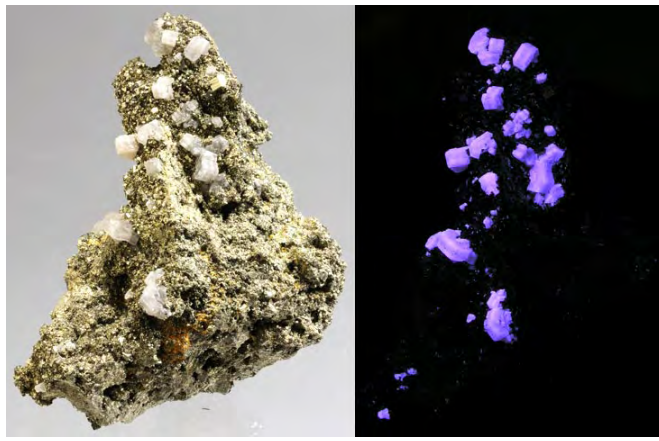


Figure 44 : Fluorapatite sur un cristal de pyrite de Huanzala, Pérou. Fluorescence bleu lavande aux UVC.  
Photos : S. Schneider.

L'apatite est le joyau des mines de Panasqueira, au Portugal. A la lumière du jour, elle est souvent crème, mais sa teinte peut virer vers des nuances plus soutenues bleues et même pourpres (Figure 45). Les variations de croissance sont perceptibles à la lumière du jour, sous les diverses longueurs d'onde UV (Figures 46 et 47). Cet exemple montre qu'il y a plusieurs étapes de croissance. Les luminescences bleue et violette sont attribuées à la présence d'ions  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{2+}$ . La luminescence jaune peut être due aux cations  $Mn^{2+}$  (Warin, 2011). On sait que ces ions sont présents sur le site.



Figure 45 : Apatite à la lumière du jour avec des variations de croissance évidentes. De petits cristaux de gilbertite, une variété locale de muscovite, l'agrémentent. Un cristal de sidérite est posé sur la gangue, ainsi que de l'arsénopyrite. Covilhã, Castelo Branco District, Portugal.

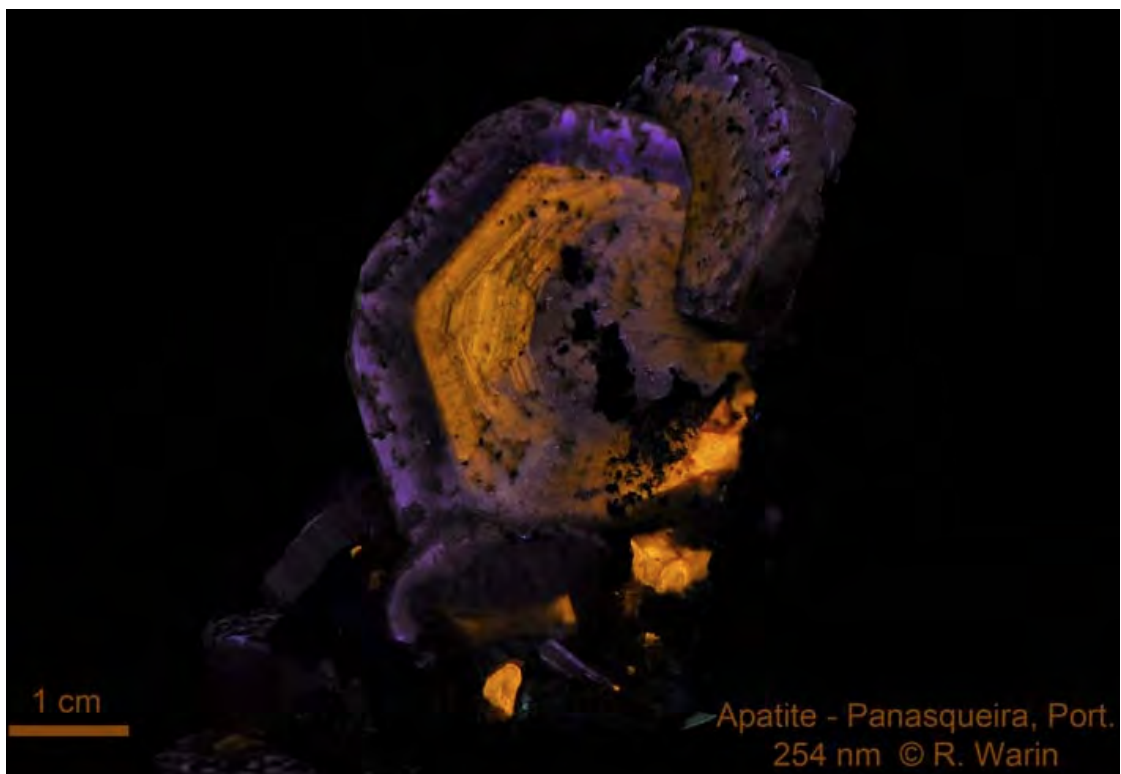


Figure 46 : Même cristal d'apatite, vu sous une lumière UV 254 nm.  
 Déjà en lumière du jour les variations de croissance étaient perceptibles. Sous les diverses longueurs d'onde UV, ce cristal montre qu'il y a eu plusieurs étapes dans sa croissance.

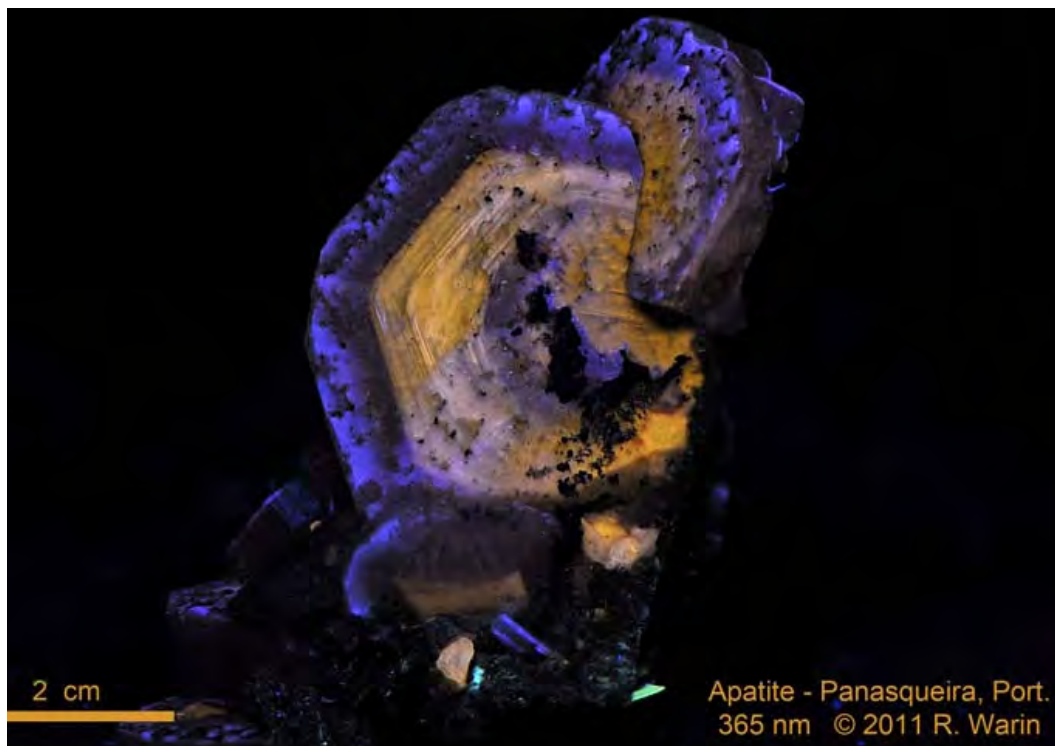


Figure 47 : Même cristal d'apatite, vu sous une lumière UV 365 nm.

La mine de San José à Oruro, en Bolivie, fournit des apatites aux caractéristiques semblables à celles de Panasqueira. Sous les UVL, la fluorescence est notée par zonage. Les faces du prisme fluorescent orange, mais les plats des extrémités fluorescent bleu. Sous les UVC, la face du prisme fluoresce orange et les extrémités sont rose bleuté. On remarque le même phénomène pour les apatites d'Allemagne (Ehrenfriedersdorf) et pour celles de la mine d'Eagle à Gilman, dans le Colorado.

Les apatites du mont Saint-Hilaire et celles de la péninsule de Kola au Canada sont des petites apatites d'un bleu clair couleur de l'aigue-marine. Aux UVL, la fluorescence bleue est moins nette que celle de Morro Velho, mais, dans la même teinte, aux UVC, la fluorescence est bleue avec des points roses ou rose orangé.

En Russie, il existe des gisements similaires à ceux de Saint-Hilaire et qui possèdent les mêmes réactions de fluorescence aux UV.

#### Les activateurs :

Les apatites naturelles sont activées par le manganèse divalent et certains éléments des terres rares. Ces activateurs sont la conséquence de la fluorescence aux UV.

En s'appuyant sur les recherches de Mariano et Ring en 1975 et sur celles de Portnov et Gorobets en 1969, M. Robbins aboutit à une conclusion avec des résultats à nuancer :

— Dans la majorité des cas, la fluorescence bleue des apatites issues des gisements de métal et autres est causée par la présence de l'euprotium divalent et plus rarement par celle du cérium.

Si on compare la fluorescence de l'apatite à celle de la fluorite, la première est plus claire en couleur car moins saturée que la seconde.

Le spectre plus large peut être responsable du nombre important des différentes substitutions possibles dans l'apatite. Celles-ci modifient les cristaux de différentes façons, propageant les niveaux d'énergie à l'intérieur de l'activateur, et ainsi provoquent l'élargissement du spectre.

Si les terres rares et le manganèse sont présents tous les deux dans l'apatite, l'euprotium transfère son énergie au manganèse ; c'est donc uniquement le manganèse qui fluoresce. Pour ce transfert, les atomes doivent être très proches l'un de l'autre. Les atomes d'euprotium divalent sont un peu plus grands que les atomes de calcium qu'ils remplacent et les atomes de manganèse divalent sont un peu plus petits ; du coup, les atomes d'euprotium se fauillent dans le réseau plus facilement quand ils se rapprochent du manganèse, facilitant le transfert d'énergie entre les deux.

— La couleur rose bleuté vu sous les UVC des apatites de Morro Velho est le résultat d'une fluorescence orange et rouge additionnée à une fluorescence bleue de l'euprotium divalent. Quand il y a la présence de l'euprotium divalent, l'euprotium trivalent est aussi habituellement présent. Ce dernier donne la couleur rouge fluorescent dans l'apatite. Le pourcentage de ces deux formes d'euprotium dépend des conditions fluides à partir desquelles l'apatite s'est formée. Si le fluide est oxydé, la forme trivalente de l'euprotium dominera, tandis que les conditions réductrices favorisent l'euprotium divalent.

— Le dyprotium trivalent est souvent présent dans l'apatite (bande large car fort absorbeur) : ce qui permet l'activation du jaune comme pour le manganèse. Associée à du rouge ou du rose produit par d'autres activateurs, la couleur rose-orange en découle.

Le samarium trivalent présent dans l'apatite peut donner cette couleur rose et orange-rouge en fluorescence.

La fluorapatite existe sous de nombreuses variétés dans l'environnement géologique. Les activateurs qui la composent et la fluorescence qui en découle sont la conséquence de l'environnement minéral lors de sa formation. Pour cette raison, le fluor est un indice pour reconnaître son environnement d'origine. La fluorapatite n'a d'égale que la fluorite, qui fait de même dans de nombreux environnements et montre de nombreux types différents de fluorescence.

Une constante de la fluorapatite de toutes provenances (ou presque) est sa fluorescence jaune à jaune orangé due au manganèse divalent qui se substitue à une partie du calcium dans la structure du minéral. Le manganèse forme un système fluorescent avec un deuxième élément, habituellement le plomb qui est capable d'absorber les UV orange foncé ou rose-orange des apatites de Franklin au New Jersey. Ainsi, le manganèse génère un très large spectre de couleurs fluorescentes grâce un coactivateur, en général le plomb (Mazzoleni, 2012).

On sait, par ailleurs, que le dysprosium trivalent peut donner une fluorescence jaune dans la fluorapatite. Les diverses fluorescences bleue, rose et rose bleuté concernant essentiellement les apatites des gisements de métaux sont dues aux terres rares sous forme divalente ou trivalente. L'euporium est, dans ce cas important, produisant soit du bleu, soit du rose. Le samarium peut être aussi un composant qui produit alors du rose. Le dysprosium peut être la raison d'une fluorescence jaune.

Il semble que c'est dans les gisements hydrothermaux de métaux que la fluorescence due aux terres rares est la plus spectaculaire car largement présente (Robbins, 1994).

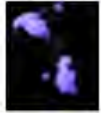


Couleurs	BLEU-VIOLET 	JAUNE 	ROSE-ORANGE 	ROUGE
Plusieurs causes	$Ce^{3+} + Eu^{2+}$ et si $Eu^{2+}$ présence souvent de $Eu^{3+}$	$Mn^{2+} + Ce^{3+} + Eu^{2+}$	$Sm^{3+}$	$Eu^{3+}$
		TR + $Ce^{3+}$		
		TR + $Eu^{2+}$		
		$Mn^{2+} + Pb$		
		$Mn^{2+} + Ce^{3+}$		
		$Mn^{2+} + Dy^{3+}$		
	$Mn^{2+} + As$			

Tableau 4 : Récapitulatif des causes connues de la luminescence : activateurs ou sensibilisateurs d'après les études de Robbins, 1994 ; Mazzoleni, 2014).



Il peut être intéressant de présenter aussi une liste des contextes géologiques potentiels pour une fluorescence. La liste ci-dessous prend en compte de nombreux exemples italiens (Tableau 5). Les roches et les assemblages minéraux sont classés dans un ordre décroissant approximatif de la température de formation. A la lecture de cette liste, il faudra cependant toujours garder en mémoire que, dans la nature toute classification est pleine d'exceptions où les contextes peuvent se répéter ou se mélanger (Mazzoleni, 2012).

- **I** - Alkaline complexes (Greenland, Canada, Norway, Tajikistan and so on);
- **II** - Polymetallic deposits rich in manganese, ancient and strongly metamorphosed <sup>(13)</sup> (as Franklin and Långban);
- **III** - Polymetallic deposits with skarn <sup>(14)</sup> (Långban and nearby ore deposits in Bergslagen, Sweden; Italian example: Brosso and Traversella mines, Piedmont);
- **IV** - Ca-silicate rocks (examples: contact zones between granites and carbonate rocks, with “humites,” diopside, wollastonite and other varieties; “volcanic ejecta” of volcanoes built over a carbonate bedrock like Vesuvius);
- **V** - Pegmatites (Pakistan, Afghanistan, Norway; Italian example: Elba Island; Màsino-Bregaglia);
- **VI** - Pb-Zn-Ag-Cu-Mo hydrothermal deposits (Arizona etc.);
- **VII** - Pb-Zn-Cu-F-Ba Mississippi Valley-type deposits (Illinois, Missouri, Pennine Mounts of England etc.);
- **VIII** - Mn deposits (Italian example: Val Graveglia mines, Ligurian Apennine);
- **IX** - Polymetallic deposits related to evaporite-bearing sedimentary sequences (Italian example: Southern Tuscany);
- **X** - Uranium-bearing mineral deposits (North-American example: Colorado Plateau; Italian example: Cuneo region, Piedmont);
- **XI** - Zeolite deposits (flood basalts of Deccan; Nova Scotia; “trap rocks” in New Jersey; Italian examples: Sardinia, Màsino-Bregaglia);
- **XII** - Evaporite rocks with sulfur mineralization (example: sulfur mines, Sicily);
- **XIII** - Halide, carbonate, borate and sulfate deposits in desert environments.

Tableau 5 : Contextes géologiques potentiels pour une fluorescence (Mazzoleni, 2012).










## II – MATERIAUX ET METHODES




### 1. MES ECHANTILLONS

J'ai rassemblé 21 échantillons sélectionnés pour leur luminescence remarquable sur les 50 que je possédais (Tableau 6). Certains m'ont été prêtés, d'autres achetés par mes soins à la Bourse de Liège ou à Paris. Même si l'apatite est reconnue comme un minéral qui fluoresce, il n'est cependant pas évident d'en rassembler.

Tableau des échantillons (Tableau 6)

PHOTOS	REF.	PROVENANCES	DIMENSIONS	POIDS CARATS	FORMES	COULEURS
	SL1	PAKISTAN	Diam. : 0,81 cm Ep. : 0,65 cm	4,92	HEXAGONALE	INCOLORE
	SL2	PARELHAS RIO GRANDE, BRESIL	0,80 cm x 0,59 cm	1,62	HEXAGONALE	VIOLETTE
	SL3	MADAGASCAR	Long. : 0,65 cm Larg. : 0,52 cm Ep. : 0,33 cm	0,85	OVALE	BLEU NEON
	SL4	SOANALA, MADAGASCAR	Diam. : 0,43 cm Ep. : 0,28 cm	0,27	RONDE	VERTE
	SL5	Inconnue, Coll. L.F.G.	Diam. : 0,825 cm Ep. : 0,531 cm	2,93	RONDE	ŒIL-DE-CHAT bleu-gris
	SL6	SRI LANKA	Long. : 0,86 cm Larg. : 0,38 cm Ep. : 0,52 cm	1,56	OVALE	ŒIL-DE-CHAT bleu foncé
	SL7	SOANALA, MADAGASCAR	Long. : 0,69 cm Larg. : 0,49 cm Ep. : 0,44 cm	1,26	OVALE	ORANGE FONCE
	SL8	BRESIL	Larg. : 0,712 cm Ep. : 0,4 cm	1,26	OCTOGONALE	BLEU NEON

PHOTOS	REF.	PROVENANCES	DIMENSIONS	POIDS CARATS	FORMES	COULEURS
	SL9	Inconnue, Coll. L.F.G.	environ Haut. : 0,650 cm Larg. : 0,20 cm	20,06	HEXAGONAL	JAUNE
	SL10	MADAGASCAR	Long. : 0,651 cm Larg. : 0,552 cm Ep. : 0,35 cm	0,99	OVALE	BLEU VIF
	SL11	MADAGASCAR	Long. : 0,50 cm Larg. : 0,352 cm Ep. : 0,21 cm	0,33	RECTANGULAIRE	VERT FONCE
	SL12	SOANALA, MADAGASCAR	Long. : 0,60 cm Larg. : 0,47 cm Ep. : 0,37 cm	0,68	OVALE	VERT PROFOND
	SL13	MADAGASCAR	Long. : 0,35 cm Larg. : 0,32 cm Ep. : 0,205 cm	0,15	OVALE	BLEU VIF
	SL14	Inconnue, Coll. L.F.G.	Long. : 0,80 cm Larg. : 0,62 cm Ep. : 0,425 cm	1,5	OVALE	BLEU FONCE
	SL15	MINAS GERAIS, BRESIL	Diam. : 0,99 cm Ep. : 0,752 cm	5,12	RONDE	VERTE
	SL16	MINAS GERAIS, BRESIL	Long. : 0,106 cm Long. : 0,90 cm Long. : 0,85 cm Ep. : 0,45 cm	2,31	TRIANGLE	INCOLORE à JAUNE TRES PALE
	SL17	PAKISTAN	environ Haut. : 0,90 cm Larg. : 0,87 cm	5,17	HEXAGONALE	ROSE
	SL18	PAKISTAN		44,12	TABULAIRE	INCOLORE

PHOTOS	REF.	PROVENANCES	DIMENSIONS	POIDS CARATS	FORMES	COULEURS
	SL19	INDE	Long. : 0,93 cm Larg. : 0,685 cm Ep. : 0,335 cm	1,92	OVALE	VERTE
	SL20	INDE	Long. : 0,35 cm Larg. : 0,92 cm Ep. : 0,46 cm	4,25	HEXAGONALE	VERTE
	SL21	INDE	Long. : 0,70 cm Larg. : 0,73 cm Ep. : 0,56 cm	2,42	CARREE	VERT ANIS

## 2. METHODES

Les analyses de gemmologie classique effectuées sur mes pierres ont été faites à Nantes ou chez moi. Les spectres UV-VIS et analyses chimiques ont été effectués à l'IMN (Institut des Matériaux Jean-Rouxel de l'université de Nantes).

### Le matériel utilisé :

- un polariscope Euromex
- un réfractomètre Euromex gemmological refractometer RF.5382 (Pays-Bas)
- une balance Tanita complétée d'un dispositif hydrostatique « maison » (Figure 48)



Figure 48

- un filtre Chelsea
- un spectroscope à réseau OPL
- une binoculaire Euromex
- une lampe UVC/UVL, Vibert Lourmat, VL-6.LC, 2 tubes de 6W, 230V 50/60Hz (cf. Spectre de la lampe en Annexes p 77)

### Les photographies :

Les photos des échantillons de ce DUG, sauf indications contraires, sont de l'auteur. L'appareil photo utilisé est un Canon EOS 5 MARK II. Toutes les photos des gemmes sont prises à paramètres constants.



Les tests de laboratoire ont nécessité l'usage :

— d'un microscope électronique à balayage (MEB) : appareil utile en gemmologie, car celui-ci est non destructif et permet de faire des analyses chimiques de surface tant au niveau qualitatif que quantitatif. On peut aussi l'utiliser pour l'obtention d'images.

Les échantillons sont montés sur un plot métallique de façon à présenter une surface plane supérieure et exempte de toute poussière ou trace de doigt. Le faisceau frappe perpendiculairement cette surface plane ; le contact « plot/gemme » se fait grâce à une laque d'argent, conductrice de l'électricité.

Les échantillons ainsi préparés sont métallisés avec du carbone, ou encore un alliage or-palladium pour rendre les gemmes conductrices.

Conditions expérimentales : MEB Jeol JSM 5800LV scanning microscope ;

mesures effectuées selon les conditions suivantes : voltage de 20 kV et courant de 0,3 nA

— d'un spectromètre UV-VIS proche infrarouge : Afin d'obtenir un bon spectre, l'échantillon doit posséder deux faces parallèles afin que le faisceau lumineux qui traverse la pierre puisse être facilement mesuré. J'ai donc été obligée de polir plusieurs de mes échantillons.

Conditions expérimentales : CARY 5G, domaine spectral allant de 350 à 1 500 nm, bande passante à 1 nm, vitesse 240 nm/mn, un changement de détecteur à 800 nm et de lampe à 325 nm.

— d'un spectromètre FT-RAMAN (Figure 49) :



Figure 49 : FT RAMAN.

On obtient un signal qui est dû aux vibrations entre des molécules. Chacune des vibrations entre deux atomes ou plus va se manifester par un pic à un nombre d'ondes donné, code-barres de l'édifice cristallin spécifique à chaque minéral. Les courbes obtenues par le Raman ont pour unités : en abscisses → le nombre d'ondes =  $1/\text{longueur d'onde (cm}^{-1}\text{)}$  ; en ordonnées → l'intensité du signal. Aucune préparation de l'échantillon n'est nécessaire ; cependant il est fondamental de noter l'orientation du faisceau par rapport aux axes cristallographiques de l'échantillon lors de l'analyse de la gemme.

Conditions expérimentales : spectromètre FT-Raman Mulhram Bruker à une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ , accumulation de 100 scans (1 scan = 1 à 2 secondes).

— d'un spectromètre INFRAROUGE (FTIR)(Figure 50) : la spectrométrie infrarouge est comme la spectroscopie FT-Raman, une analyse des énergies vibrationnelles mais cette fois absorbées et non pas diffusées comme en Raman.

Conditions expérimentales : BRUCKER VERTEX 70, spectres réalisés en absorbance et exprimés en nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ). Résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$



Figure 50 : INFRAROUGE.

— d'un SPECTROFLUORIMETRE (Figure 51) : FLUOROLOG®, Hitachi-Horiba.



Figure 51 : SPECTROFLUORIMETRE.

La spectroscopie de luminescence va permettre de définir les absorptions qui donnent lieu à l'émission des luminescences.

Tout d'abord, on effectue un spectre d'émission ; on se fixe autour du maximum d'un pic d'émission pour effectuer un spectre d'excitation. Le spectre d'excitation nous montre les absorptions responsables de l'émission, et cela nous permet de remonter à la cause de la luminescence. On doit retrouver, dans le spectre d'absorption UV-VIS, une ou plusieurs figures du spectre d'excitation.

Ces analyses se feront en fonction des deux longueurs d'onde de lampe UV : 254 nm UVC et 365 nm UVL.

— Fluorescence-X

L'utilisation de la fluorescence aux rayons X permet de caractériser un minéral par un spectre type associé à celui-ci, et aussi d'apporter une indication sur la composition chimique du minéral. Cette analyse sera plus globale, car la surface étudiée est plus étendue qu'au MEB grâce à un faisceau plus large.












Pour l'étude des apatites, et comme complément du MEB, la Fluorescence-X semble mieux appropriée pour mettre en évidence les éléments de substitutions nommés et définis dans de nombreux ouvrages. La position du pic nous donne la nature des éléments et sa hauteur leur concentration relative. L'échantillon doit être propre et avoir une surface plane. Les analyses ont été faites au Laboratoire français de gemmologie (L.F.G).

Conditions expérimentales : spectromètre EDXRF, RIGAKU NEX CG ; voltage du tube : 25 kV ; intensité du courant : 0,10 mA ; diaphragme d'ouverture : 2,00 mm.

### III — RESULTATS

Le tableau 7 reprend les principales caractéristiques des échantillons sélectionnés : indice de réfraction, biréfringence, pléochroïsme et densité ; on peut noter que certaines données ne sont pas indiquées car non mesurables ou non discernables.

1- DONNEES DE GEMMOLOGIE CLASSIQUE (Tableau 7)

Référence échantillon	Indice de réfraction	Biréfringence	Pléochroïsme		Densité
			Couleur	Intensité	
SL1 	Env. 1,630	Non mesurable	Non discernable		3
SL2 	1,636-1,639	0,004	Violet/Violet-bleu	Faible	3,11
SL3 	1,629-1,630	0,001	Non discernable		3,26
SL4 	1,630-1,632	0,002	Incolore/Bleuté	Faible	3,11
SL5 	Env. 1,658	Non mesurable	Gris/Bleu	Net	3,19
SL6 	Env. 1,600	Non mesurable	Non discernable		3,18
SL7 	Env. 1,620	Non mesurable	Orange/Marron	Faible	3,15
SL8 	1,629-1,630	0,001	Bleu/Bleu soutenu	Faible	3,23
SL9 	1,629-1,631	0,002	Incolore/Jaune	Net	3,21
SL10 	1,630-1,631	0,001	Bleu pâle/Bleu	Faible	3,26
SL11 	1,630-1,632	0,002	Vert/Vert foncé	Net	3

Référence échantillon	Indice de réfraction	Biréfringence	Pléochroïsme		Densité
			Couleur	Intensité	
SL12 	1,628-1,630	0,003	Vert clair/Vert foncé	Net	3,23
SL13 	1,630-1,632	0,002	Bleu pâle/Bleu foncé	Net	3
SL14 	1,630-1,632	0,002	Vert /Bleu	Net	3,12
SL15 	1,630-1,634	0,004	Jaune /Vert	Net	3,24
SL16 	1,629-1,630	0,001	Incolore/Jaune pâle	Faible	3,28
SL17 	Env. 1,630	Non mesurable	Incolore/Rose	Faible	3
SL19 	1,630-1,633	0,003	Bleu/Jaune	Net	3,20
SL20 	1,630-1,634	0,004	Bleu/Jaune	Net	3,19
SL21 	1,630-1,633	0,003	Bleu/Jaune	Net	3,22

## 2- REACTIONS AUX UV (Tableau 8)

Alors que la luminescence des apatites est reconnue, j'ai eu du mal à trouver des échantillons avec une luminescence bien marquée comme celle de SL1, SL17 et SL18. Néanmoins, on peut dire qu'une sur deux réagit aux UV.

Référence échantillon	UVL	Intensité	UVC	Intensité
SL1		Jaune		Jaune vif
SL2		Orange		Jaune faible
SL3		Rose faible		Rose vif
SL5		Blanc bleuté vif		Blanc bleuté Laiteux
SL6		Rose		Rose faible
SL7		faible Orange		Orange
SL8		Rose vif		Rose
SL9		Laiteux		Jaune bleuté
SL10		Rose vif		Rose
SL11		Jaune laiteux		très faible






Référence échantillon	UVL	Intensité	UVC	Intensité
SL13		Rose		Rose
SL14		Marron laiteux		Bleu laiteux
SL15		Jaune laiteux		Jaune
SL16		Rose laiteux		Jaune vif
SL17		Jaune ocre		Jaune vif
SL18		Violet vif		Rose vif
SL19		Bleu laiteux		Bleu-vert
SL20		Bleu-violet		Orange
SL21		Orange faible		Orange

Tableau 8

Sur l'ensemble de mes échantillons, je constate que les apatites de couleur peu soutenue réagissent bien aux UV. Les apatites bleues semblent toutes réagir de la même façon à quelques exceptions près. Les apatites vertes ont des luminescences variées plus ou moins intenses.

### 3- UV-VIS PROCHE INFRAROUGE

Les UV-VIS vont nous permettre de voir les absorptions responsables des émissions. On peut noter, sur la Figure 52, que la position de l'échantillon est importante. La première analyse du cabochon SL7UVVIS ((Figure 53) met nettement en évidence deux artefacts. En retournant le montage (Figure 54), l'artefact à 800 nm diminue, celui à 1 200 nm apparaît plus nettement sur le spectre SL7UVVISB, et on n'observe aucun changement à 575 nm. Ce même constat ayant été le même pour tous les cabochons, la position gardée sera celle de la figure bh2.

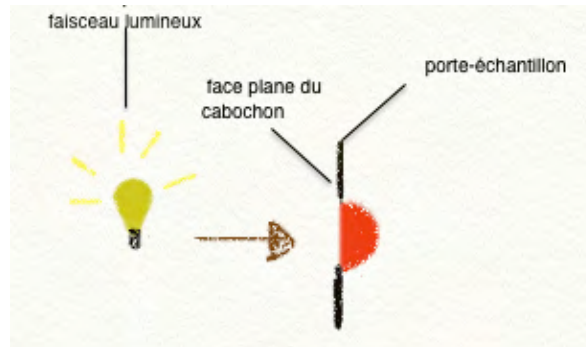


Figure 53 : Position du cabochon pour le spectre SL7UVVIS.

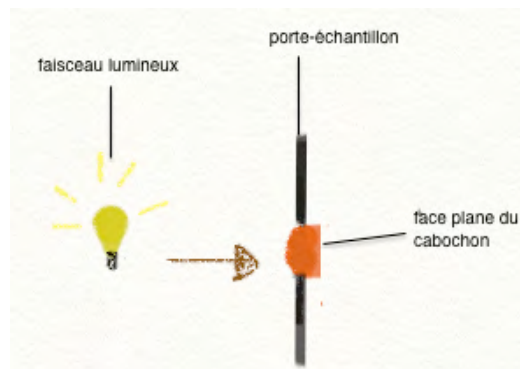


Figure 54 : Position du cabochon pour le spectre SL7UVVISB.

Le spectre SL7UVVISC montre une étude précise entre 600 et 400 nm, car il pouvait y avoir un ou plusieurs autres pics à étudier mais j'ai obtenu le même spectre (Figure 52).

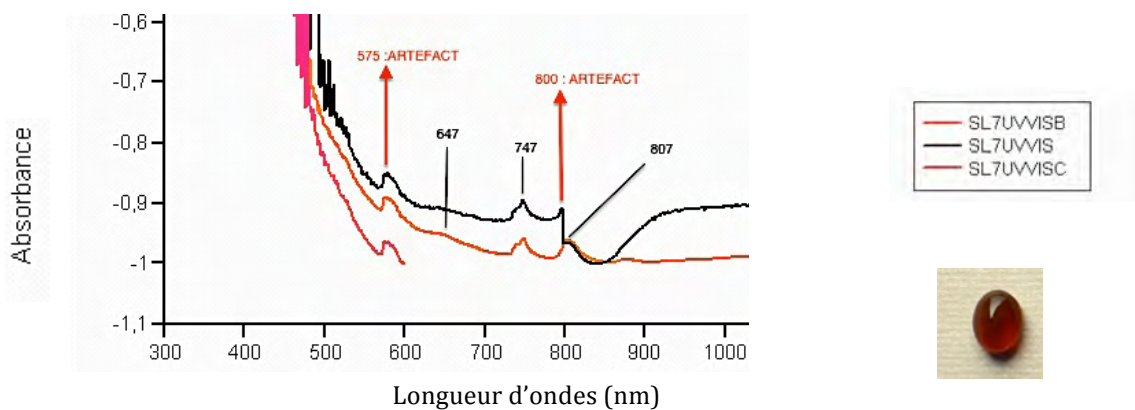


Figure 52 : Apatite cabochon orange positionnée de deux façons par rapport à l'arrivée du faisceau sur l'échantillon SL7UVVIS et SL7UVVISB.

Etude d'une partie du spectre SL7UVVISC entre 400 et 600 nm.

Pour la plupart des échantillons, les spectres conservés sont ceux enregistrés pour un faisceau entrant perpendiculairement à l'axe optique : spectre généralement moins intense, d'un aspect général plus régulier avec des pics bien distincts.

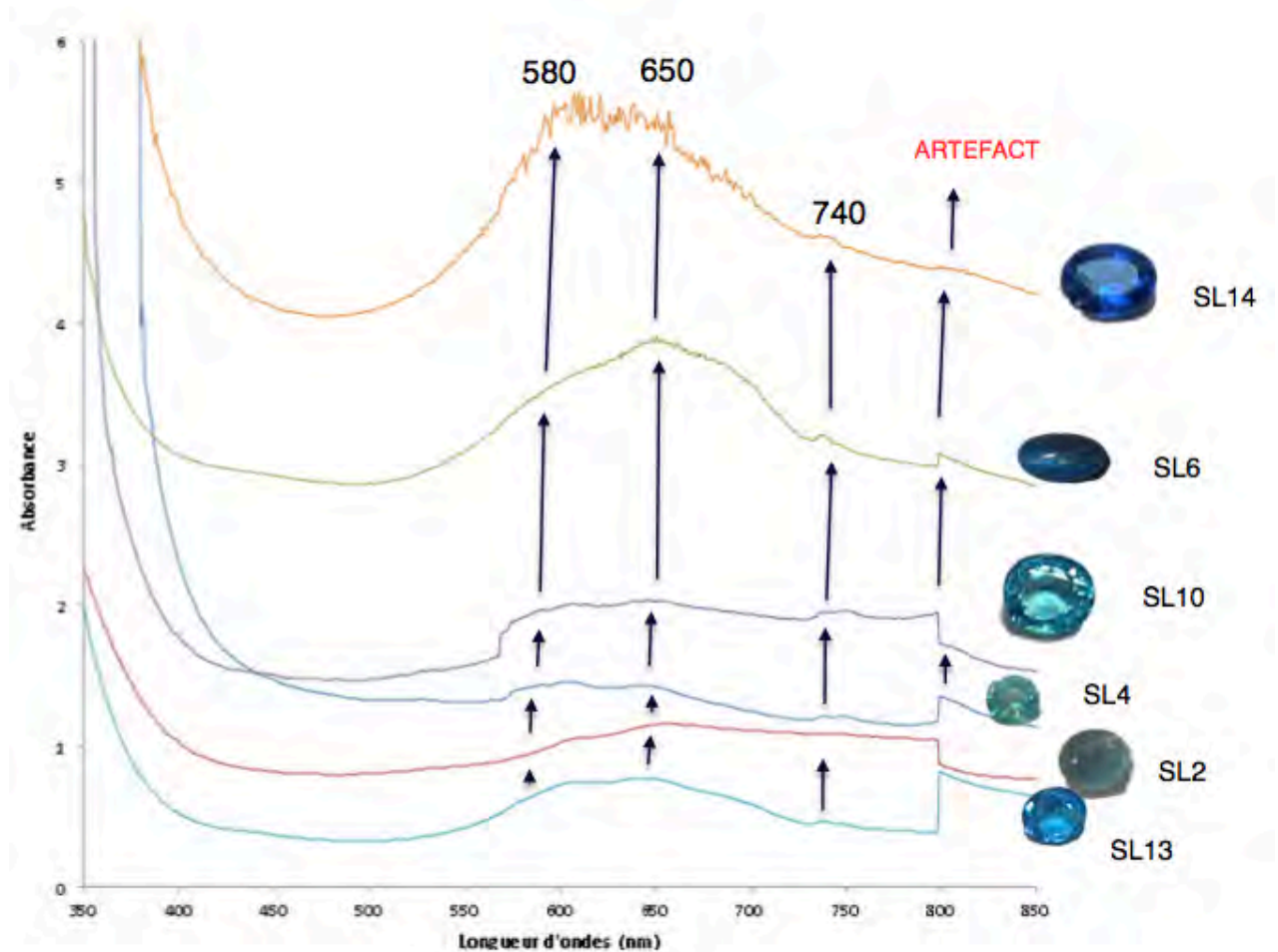


Figure 55 : Spectres des apatites de couleur bleue.

Sur l'ensemble des échantillons, on constate une absorption d'intensité maximale autour de 600 nm typique des apatites en général. On note une série d'absorption autour de 740 nm (Figure 55) et aussi des petites raies d'absorption en dessous de 400 nm dans certains spectres que les apatites soient bleues ou non (Figure 56).

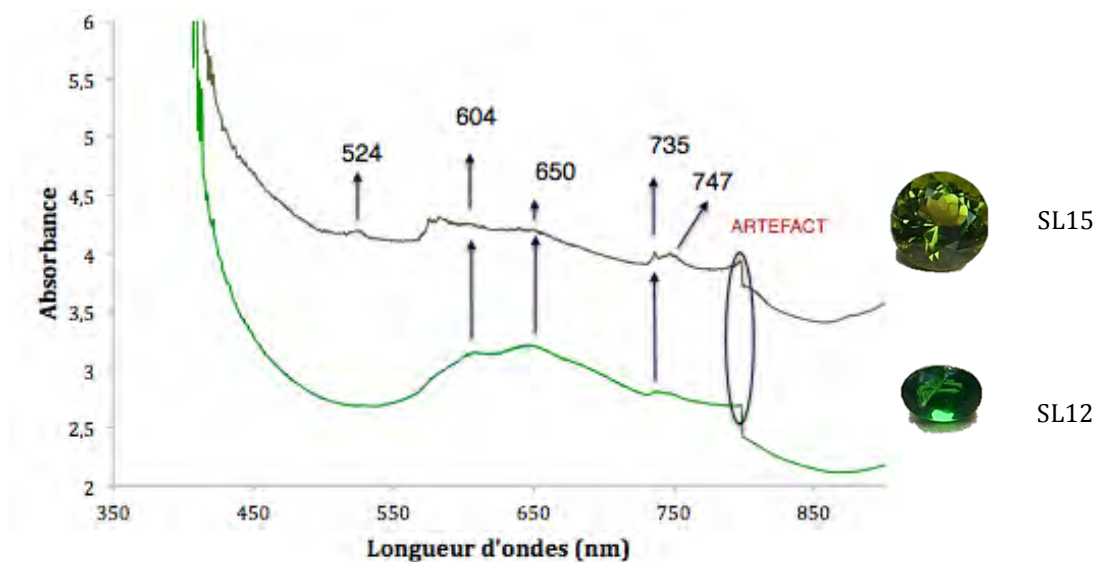


Figure 56 : Spectres des apatites de couleur verte.

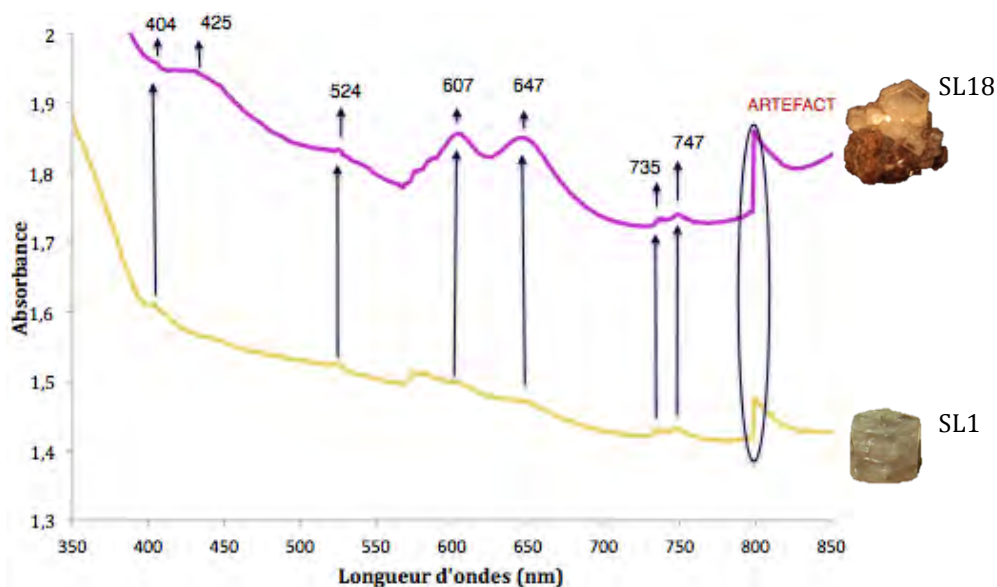


Figure 57 : 2 spectres d'apatites « incolores » réagissant aux UV, SL 1 étant une lamelle de 0,165 mm polie et taillée pour cette étude et SL18 un beau cristal sur sa roche.

On peut noter, sur l'ensemble des spectres d'apatites, des absorptions à 524, 580, 607 et 647 nm qui indiquent une présence de néodyme et praséodyme (Rossman, 2012). La couleur importe peu ; en revanche l'absorption est plus ou moins marquée selon les échantillons avec deux bosses à 607 nm et 647 nm parfois très nettes comme sur le spectre SL18 (Figure 57). On constate une absorption totale sous 400 nm et une absorption plate au-delà de 900 nm. Deux absorptions sont remarquables à 735 nm ou 740 nm et à 747 nm.

#### 4- MEB

Du point de vue des éléments majeurs, toutes les analyses effectuées sont représentatives de l'apatite. Cependant, il est impossible de définir précisément l'espèce : OH ne peut pas être mesuré par cette méthode, Cl et F sont eux deux éléments légers particulièrement difficiles à analyser en EDS. Les analyses qui n'ont pas toutes été faites le même jour révèlent une fluctuation dans les quantités :

Echantillons SL1, SL2, SL3, SL4, SL5, SL6 en novembre 2012.

Echantillons SL8, SL10, SL14, SL15 en janvier 2013.

Echantillons SL9, SL11, SL13, SL16, SL18 en mai 2013

Echantillons SL1, SL2, SL7, SL10, SL11, SL16 en juillet 2013 : il y a un nouveau détecteur ; on constate que les résultats sont encore différents des autres semaines.

Echantillons SL16, SL19, SL20, SL21 en septembre 2013.

Les analyses du mois de mai ont été refaites car, la première fois, elles indiquaient : avec Oxygène en stoechiométrie (calculé)  $F = 0,00$ . Le logiciel considère, à raison, qu'il est impossible de détecter un oxyde de fluor  $F^{2-}$ . Il s'agit donc d'un artefact de calcul de quanti ; les analyses avec oxygène *from spectrum* (mesuré) sont donc beaucoup plus représentatives. Comme au mois de novembre, toutes les analyses reportées dans les tableaux ont été faites avec  $F$  *from spectrum* et  $O$  *from spectrum* : ce qui veut dire que fluor et oxygène sont mesurés directement et non à partir d'un oxyde supposé.

**Tableaux 9 et 10 : Tableaux de résultats des analyses effectuées au MEB le 29 NOV 2012.**

N° Elt wt%	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6
<b>Ca</b>	34,11	34,25	33,28	34,73	34,75	33,42
<b>P</b>	16,08	16,65	14,03	13,73	15,43	14,11
<b>F</b>	2,31	3,95	1,94	2,59	2,02	1,45
<b>Cl</b>	0,16	0,16	0,15	0,23	0,18	0,09
<b>O</b>	38,38	53,70	29,02	30,44	32,62	33,99
<b>Si</b>	0	0	0,11	0,18	0	0,15
<b>Mn</b>	0,78	0,11	0	0	0,10	0,07
<b>Tm</b>	0,12	0,19	0	0	0,27	0
<b>Fe</b>	0,18	0	0,22	0	0,37	0,04
<b>TOTAL</b>	<b>92,12</b>	<b>109,11</b>	<b>78,75</b>	<b>81,90</b>	<b>85,74</b>	<b>83,32</b>

N° Atomic %	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6
Ca	21,75	17,21	25,86	25,77	24,59	23,82
P	13,27	10,83	14,11	13,19	14,13	13,02
F	3,11	4,19	3,18	4,05	3,02	2,18
Cl	0,12	0,09	0,13	0,19	0,14	0,07
O	61,30	67,61	56,48	56,59	57,83	60,69
Si	0	0	0,12	0,19	0	0,15
Mn	0,36	0,04	0	0	0,05	0,04
Tm	0,02	0,02	0	0	0,05	0
Fe	0,08	0	0,12	0	0,19	0,02
<b>TOTAL</b>	<b>100,01</b>	<b>99,99</b>	<b>100,0</b>	<b>99,98</b>	<b>100,0</b>	<b>99,99</b>

Tableau 9 : Valeurs en % des éléments poids non corrigé.

Tableau 10 : Valeurs en % des éléments ramenés à 100 %.

**Tableaux 11 et 12 : Tableaux de résultats des analyses effectuées au MEB le 24 JANVIER 2013.**

N° Elt wt%	SL8	SL10	SL14	SL14b	SL15
<b>Ca</b>	31,58	28,32	33,32	29,53	37,70
<b>P</b>	13,14	11,24	14,36	12,99	15,15
<b>F</b>	1,34	1,56	2,18	1,51	1,77
<b>Cl</b>	0,19	0,22	0,10	0,35	0,35
<b>O</b>	21,68	16,79	25,91	30,76	30,76
<b>S</b>	0,29	0,26	0,32	0,53	0,53
<b>Si</b>	0,21	0,36	0,35	0,59	0,59
<b>Al</b>	0,08	0,03	0,11	0,008	0,008
<b>TOTAL</b>	<b>68,51</b>	<b>58,78</b>	<b>70,82</b>	<b>86,93</b>	<b>86,93</b>

N° Atomic %	SL8	SL10	SL14	SL14b	SL15
Ca	29,59	31,70	25,88	25,55	26,91
P	15,94	16,28	14,43	14,54	13,99
F	2,65	3,68	3,57	2,76	2,66
Cl	0,20	0,28	0,18	0,10	0,28
O	50,89	47,07	55,05	56,15	54,99
S	0,34	0,36	0,36	0,35	0,47
Si	0,28	0,57	0,37	0,43	0,60
Al	0,11	0,05	0,16	0,14	0,08
<b>TOTAL</b>	<b>100,0</b>	<b>99,99</b>	<b>100</b>	<b>100,02</b>	<b>99,98</b>

Tableau 11 : Valeurs en % des éléments poids non corrigé.

Tableau 12 : Valeurs en % des éléments ramenés à 100 %.

**Tableaux 13 et 14 : Tableaux de résultats des analyses effectuées au MEB le 16 MAI 2013.**

N° Elt wt%	SL9	SL11	SL13	SL16	SL18
<b>Ca</b>	27,51	34,29	34,87	32,73	33,09
<b>P</b>	12,30	13,91	14,32	14,82	17,11
<b>F</b>	0,73	1,40	1,34	2,06	2,29
<b>Cl</b>	0,37	0,22	0,23	0,05	0,03
<b>O</b>	23,11	33,67	33,23	28,83	51,11
<b>S</b>	0,32	0,66	0,54	0	0
<b>Si</b>	0	0,61	0,24	0	0
<b>TOTAL</b>	<b>64,34</b>	<b>84,76</b>	<b>84,77</b>	<b>78,49</b>	<b>103,63</b>

N° Atomic %	SL9	SL11	SL13	SL16	SL18
Ca	26,53	24,23	24,78	25,46	17,59
P	15,35	12,72	13,17	14,92	11,77
F	1,49	2,09	2,01	3,38	2,57
Cl	0,40	0,18	0,18	0,04	0,02
O	55,83	59,60	59,14	56,18	68,05
S	0,39	0,58	0,48	0	0
Si	0,00	0,61	0,24	0	0
<b>TOTAL</b>	<b>99,99</b>	<b>100,01</b>	<b>100</b>	<b>99,98</b>	<b>100</b>

Tableau 13 : Valeurs en % des éléments poids non corrigé.

Tableau 14 : Valeurs en % des éléments ramenés à 100 %.



**Tableaux 15 et 16: Tableaux de résultats des analyses effectuées au MEB le 4 JUILLET 2013.**

N°	SL1	SL1.2	SL7	SL10	SL11	SL16
Elt wt%						
Ca	25,17	25,80	22,04	24,40	23,40	22,15
P	10,26	11,51	9,23	10	8,44	9,22
F	3,25	5,88	3,33	3,63	1,97	2,63
Cl	0	0	0,31	0,12	0,11	0,04
O	28,25	40,16	35,07	35,66	23,82	25,66
S	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	0,34	0,42	0,53	0,17
<b>TOTAL</b>	<b>66,93</b>	<b>83,35</b>	<b>70,32</b>	<b>74,22</b>	<b>58,27</b>	<b>59,88</b>

Tableau 15 : Valeurs en % des éléments poids non corrigé.

N°	SL1	SL1.2	SL7	SL10	SL11	SL16
Atomic %						
Ca	21,68	16,79	16,91	18,01	23,48	21,26
P	11,44	9,69	9,16	9,55	10,97	11,45
F	5,91	8,07	5,39	5,65	4,16	5,33
Cl	0	0	0,27	0,10	0,13	0,04
O	60,97	65,46	67,37	65,93	59,89	61,70
S	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	0,37	0,44	0,76	0,23
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>99,47</b>	<b>99,67</b>	<b>99,38</b>	<b>100</b>

Tableau 16 : Valeurs en % des éléments ramenés à 100%.

**Tableaux 18 et 19 : Tableaux de résultats des analyses effectuées au MEB le 9 SEPTEMBRE 2013.**

N°	SL16	SL19	SL20	SL21
Elt wt%				
Ca	29,29	30,45	38,12	32,47
P	13,75	12,75	17,61	14,81
F	4,37	3,71	4,45	4,36
Cl	0,14	0,15	0,57	0,34
O	26,22	28,43	32,86	24,42
S	0,07	0,60	0	0
Si	0,05	0,57	0	0
<b>TOTAL</b>	<b>73,89</b>	<b>76,66</b>	<b>93,61</b>	<b>76,40</b>

Tableau 18 : Valeurs en % des éléments poids non corrigé.

N°	SL16	SL19	SL20	SL21
Atomic %				
Ca	23,95	23,84	24,88	26,53
P	14,55	12,91	14,87	15,66
F	7,53	6,13	6,12	7,51
Cl	0,13	0,13	0,42	0,31
O	53,71	55,76	53,72	49,99
S	0,07	0,59	0	0
Si	0,06	0,63	0	0
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Tableau 19 : Valeurs en % des éléments ramenés à 100 %.

Le fluor est toujours nettement supérieur au chlore donc aucun des échantillons ne sont des chloroapatites. Dans la plupart des analyses, le fluor est supérieur à 2%. On remarque la présence du silicium, du soufre, du fer, du thulium, de l'aluminium et du manganèse. Le manganèse et le thulium sont les éléments pouvant se substituer à Ca (Bariand *et al.*, 1985), le silicium et le soufre, les éléments se substituant à P (Bariand *et al.*, 1985).

## 5- INFRAROUGE

Les infrarouges peuvent être utiles pour voir une corrélation avec la luminescence ce qui ne semble pas le cas ici.

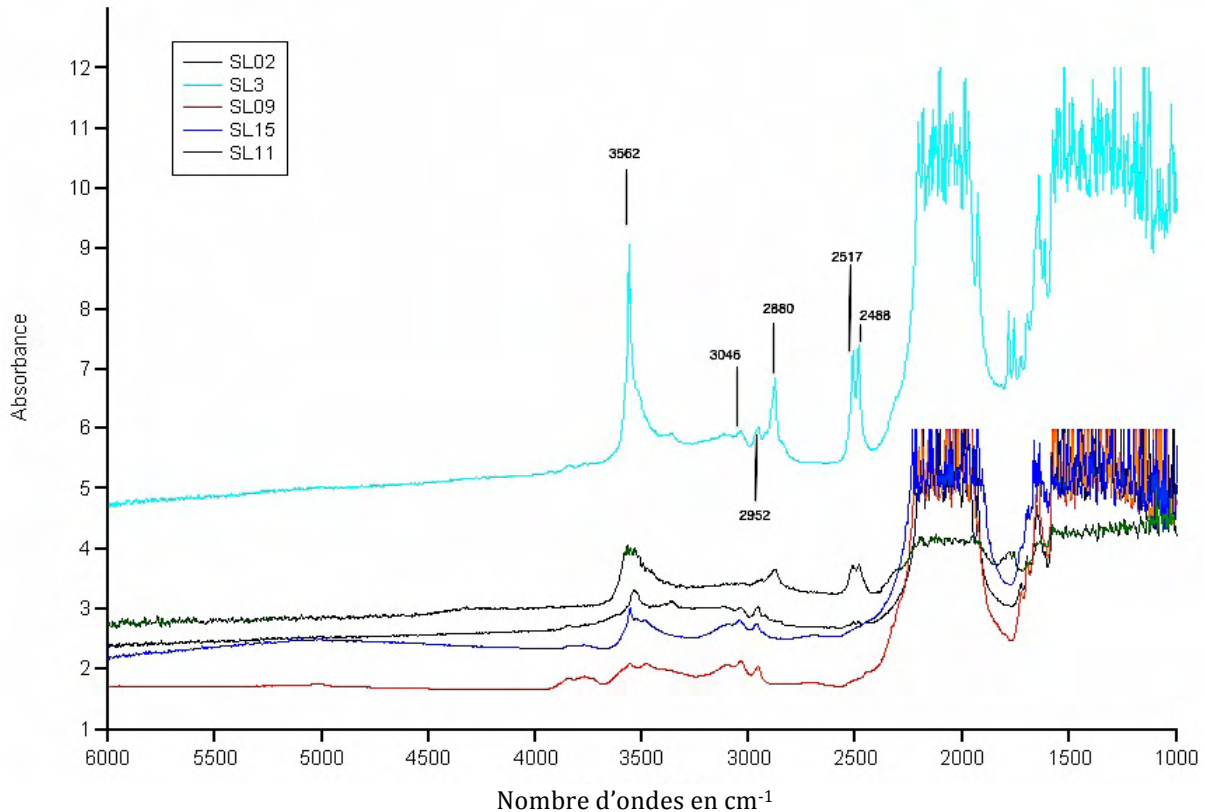


Figure 58 : Spectre IR de 5 apatites.

Sur les 13 échantillons passés en infrarouge toujours perpendiculaire à l'axe optique, on peut retenir que le spectre SL3IR est le plus général et représentatif des apatites (Figure 58). On observe une absorption totale jusqu'à  $1\ 800\text{ cm}^{-1}$ , une série de « massifs » de pics avec des intensités variables.

Au-delà de  $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ , il ne se passe pas grand-chose avec cette technique.

Quand on rentre dans le détail, on constate qu'il y a de nombreux pics fins plus ou moins intenses selon les échantillons.

En règle générale, le massif vers  $2\ 000\text{ cm}^{-1}$  est constant pour tous les échantillons, celui vers  $2\ 500\text{ cm}^{-1}$  est parfois intense comme sur SL3 IR, parfois faible comme sur le spectre SL9IR ; sur certains exemples, il peut être même tellement intense que l'absorption est totale à  $2\ 500\text{ cm}^{-1}$  (cf annexes : figure 83).

A  $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ , un groupe d'absorptions peut être très intense avec une absorption totale (cf annexes : figure 82) alors que, sur le spectre SL15IR, il est tout petit. On peut noter que la grosseur de la pierre n'a rien à voir car, en effet, l'échantillon SL15IR pèse 5,12 cts, alors que le SL14 pèse 1,50 cts. Le pic à  $3\ 562\text{ cm}^{-1}$  correspond aux ions  $\text{OH}^-$  (Fowler, 1974).

Si, au-delà de  $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ , il ne se passe pas grand-chose, on peut distinguer un petit pic comme sur SL9IR plus ou moins intense à  $5\ 000\text{ cm}^{-1}$  sur SL5IR. Son intensité est très différente de celle à  $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ .

On constate l'indépendance des pics : un pic à  $2\ 500\text{ cm}^{-1}$  n'est pas lié à un pic à  $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ .

En zoomant sur les pics compris entre 4 200 et 2 200  $\text{cm}^{-1}$ , on s'aperçoit que la forme générale existe dans chacun des spectres mais avec des intensités et des largeurs différentes, comme le prouvent les spectres ci-dessous : SL2, SL5 et SL9 (Figure 59).

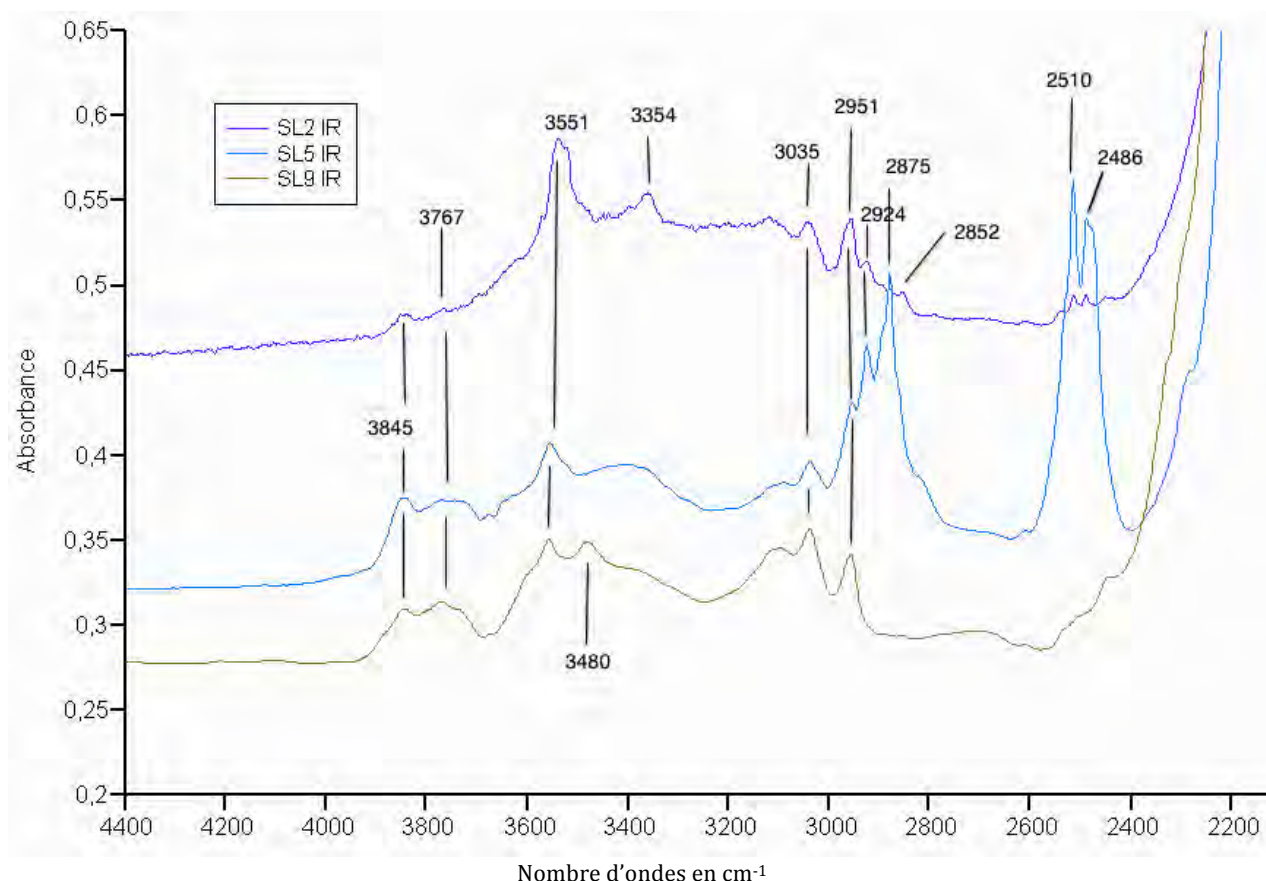


Figure 59 : Détail des spectres SL2 IR, SL5IR, SL9 IR

Une étude de quelques apatites naturelles par spectrométrie infrarouge permet de confirmer que la bande 3485 ou 3480  $\text{cm}^{-1}$  est due aux liaisons hydrogènes O-H...Cl (Baumer *et al.*, 1994). La bande 3545 ou 3551  $\text{cm}^{-1}$  pourrait alors être attribuée aux liaisons O-H...F.

## 6- RAMAN

L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer le phénomène de fluorescence en choisissant une longueur d'onde adéquate proche de l'infra-rouge.

L'échantillon est éclairé par la lumière parfaitement monochromatique d'un laser, l'interaction de la lumière avec la matière, appelée diffusion, produit une ré-émission lumineuse à une fréquence différente de celle du laser. Cette ré-émission est caractéristique des liaisons chimiques, et représente une véritable empreinte digitale moléculaire. Chaque liaison chimique a ses propres fréquences de vibrations.

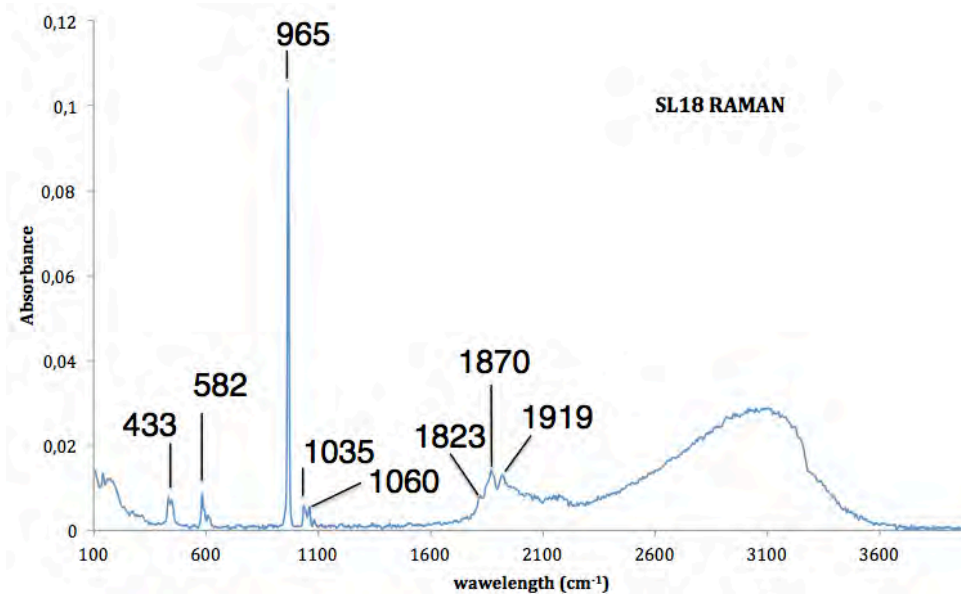


Figure 60 : Spectre Raman SL18 caractéristique de l'apatite : 2800 = eau, 965, 591, 430 cm<sup>-1</sup> = apatite.

Sur l'ensemble de mes 21 échantillons, nous n'avons pas pu obtenir de signal en FT Raman de 14 pierres. Pas de signal en FT Raman pour les échantillons : SL2 perp. axe C, SL3, SL4, SL5, SL6, SL7, SL8, SL10, SL11, SL12, SL13, SL14, SL19, SL20, SL21.

Dans ceux que nous avons pu passer, nous constatons le même signal de luminescence mais avec des intensités variables. Le signal Raman se caractérise par des pics fins inférieurs à 1500 cm<sup>-1</sup> : 61, 121, 433, 582, 965, 1035, 1050. Les pics plus larges supérieurs à 1500 cm<sup>-1</sup> sont dus à la luminescence : 1864, 1877, 1916, 1937.

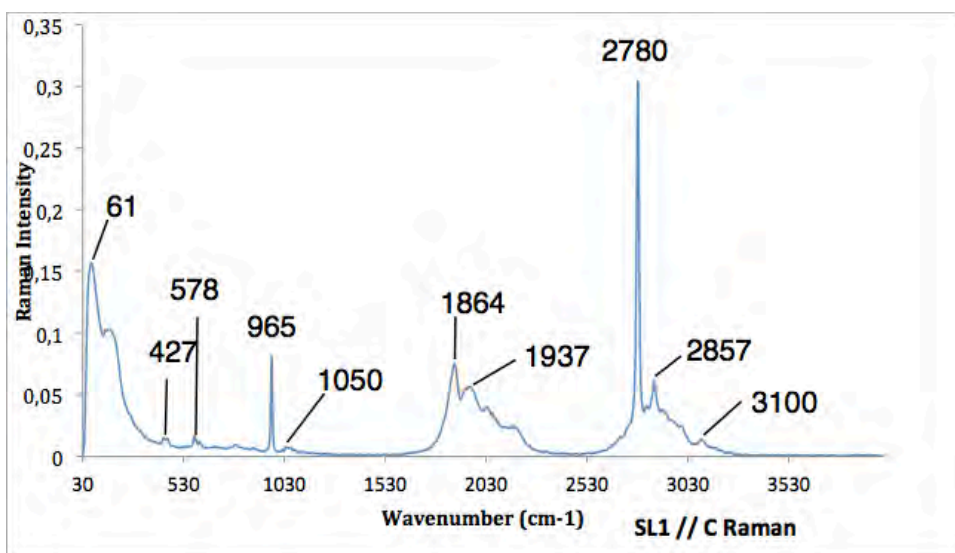


Figure 61: Spectre Raman SL1.

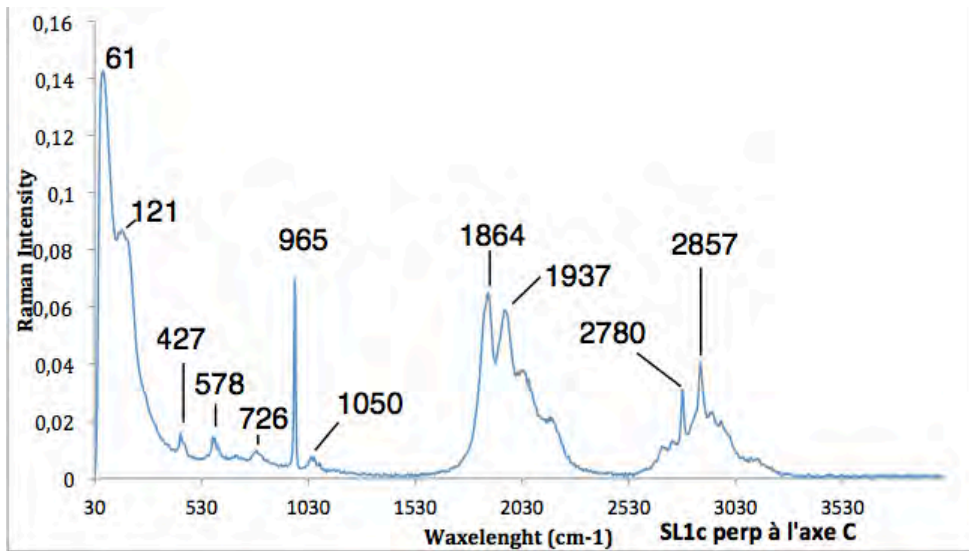


Figure 62 : Spectre Raman SL1 perpendiculaire à l'axe C (identique à SL9 perpendiculaire à l'axe C).

L'orientation du cristal sous le faisceau laser peut avoir une influence sur l'intensité du pic. On remarque deux spectres à l'allure différente SL1 (Figure 63) et SL1c (Figure 64), mais avec le même nombre d'ondes.

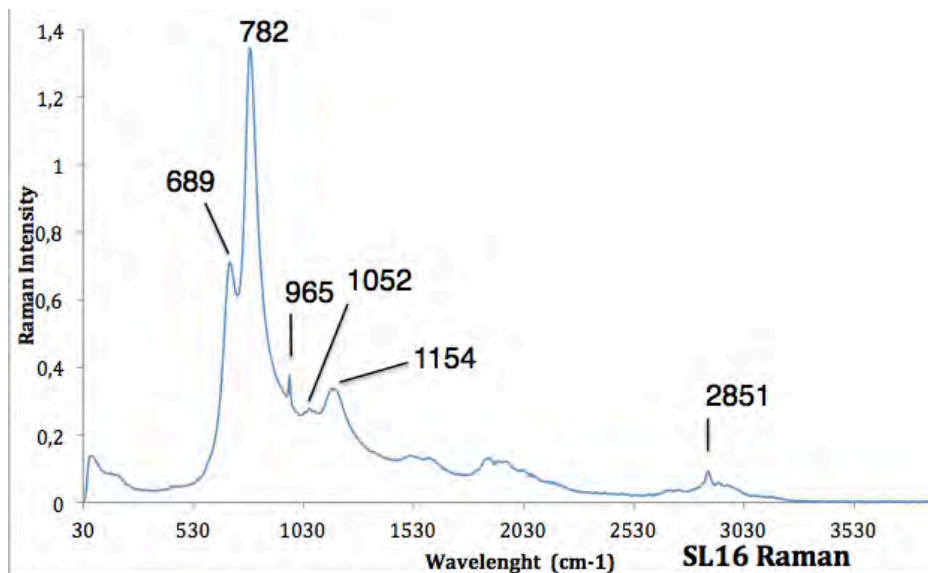


Figure 63 : Spectre Raman SL16 avec une forte luminescence à 800 cm<sup>-1</sup>

Une forte luminescence à 800 cm<sup>-1</sup> se décèle sur les spectres SL2, SL15, SL16 (cf. annexes) et masquent, entre autres le pic Raman de l'apatite à 965 cm<sup>-1</sup> (Figure 65).

Les pics plus larges et plus intenses que le mode type Raman nous informent sur la fluorescence (Pinet *et al*, 1992).

La position des pics de fluorescence peut se calculer en nm grâce à la formule ci-après pour chacun des pics :

$$\lambda_1 \text{nm} = (10^7) / [(1/\lambda_0 \times 10^{-7}) - V_{\text{Raman}}]$$

$\lambda_1$  = position du pic en nm

$\lambda_0$  = constante 1064 nm

$V_{\text{Raman}}$  = variable = position du pic en cm<sup>-1</sup>



PICS SL1	CALCUL POSITION PIC nm	Interprétation DES ELEMENTS
61	1070,95	Nd <sup>3+</sup> (Gaft <i>et al.</i> , 2005)
427	1114,64	v PO <sub>4</sub> (Bazin, 2010)
578	1133,72	v PO <sub>4</sub> (Bazin, 2010)
965	1185,7	V <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> (Bazin, 2010)
1050	1197,81	
1864	1327,22	Nd <sup>3+</sup> (Gaft <i>et al.</i> , 2005)
2780	1510,91	
2857	1528,78	EAU (TP, 2013)
3100	1587,67	

Tableau 20 : Calcul de la position des pics de luminescence en nm de l'échantillon SL1.

PICS SL9 perp. à C	CALCUL POSITION PIC nm	Interprétation DES ELEMENTS
61	1070,95	Nd <sup>3+</sup> (Gaft <i>et al.</i> , 2005)
121	1077,87	Nd <sup>3+</sup> (Gaft <i>et al.</i> , 2005)
427	1114,64	v PO <sub>4</sub> (Bazin, 2010)
578	1133,72	v PO <sub>4</sub> (Bazin, 2010)
965	1185,7	V <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> (Bazin, 2010)
759	1157,47	
1050	1197,81	
1864	1327,22	Nd <sup>3+</sup> (Gaft <i>et al.</i> , 2005)
1937	1340,21	Nd <sup>3+</sup> (Gaft <i>et al.</i> , 2005)
2050	1361,37	
2115	1372,96	
2780	1510,91	EAU (TP 2013)
2857	1528,78	EAU (TP, 2013)

Tableau 21 : Calcul de la position des pics de luminescence en nm de l'échantillon SL9 perp à l'axe C, spectre identique à SL1 perp. à l'axe C.

PICS SL16 perp. à C	CALCUL POSITION PIC nm	Interprétation DES ELEMENTS
689	1148,17	
782	1160,56	
965	1185,7	V <sub>1</sub> PO <sub>4</sub> (Bazin, 2010)
1052	1198,10	
1154	1212,92	
2851	1527,30	EAU (TP, 2013)

Tableau 22 : Calcul de la position des pics de luminescence en nm de l'échantillon SL16 identique à SL15.

Le nombre de bandes observées sur la fréquence fondamentale de vibration du phosphate, appelé  $\nu_1$ , dépend de son environnement. Si l'environnement de l'ion est identique pour tous les ions phosphates dans une maille élémentaire, un seul pic apparaît. Par contre si plusieurs pics apparaissent, c'est qu'il existe plusieurs environnements à l'intérieur de la maille élémentaire. Au regard de ces tableaux, on peut globalement définir que tout ce qui est en commun (en rouge) est du signal Raman et tout le reste est des pics de luminescence.

En comparant les spectres de mes échantillons et ceux trouvés sur RRUFF (cf. annexes : figure 87), je remarque qu'il ne sera pas possible de différencier une fluorapatite, d'une hydroxyapatite ou d'une chloroapatite.

## 7- FLUORIMETRE

L'analyse des spectres d'émission (Figure 64) et des spectres d'excitation (Figure 65 et suivantes...) est importante pour caractériser les luminescences des apatites. J'ai effectué dans un premier temps, un spectre d'émission en UVL et en UVC ; le but étant de voir si pour chaque couleur prévue, l'émission est semblable ou si plusieurs émissions différentes peuvent être responsables d'une même couleur (Figure 64). Pour réaliser un spectre d'émission, on observe le spectre de la lumière émise par luminescence pour une longueur d'onde précise soit en UVL (365 nm) soit en UVC (254 nm)

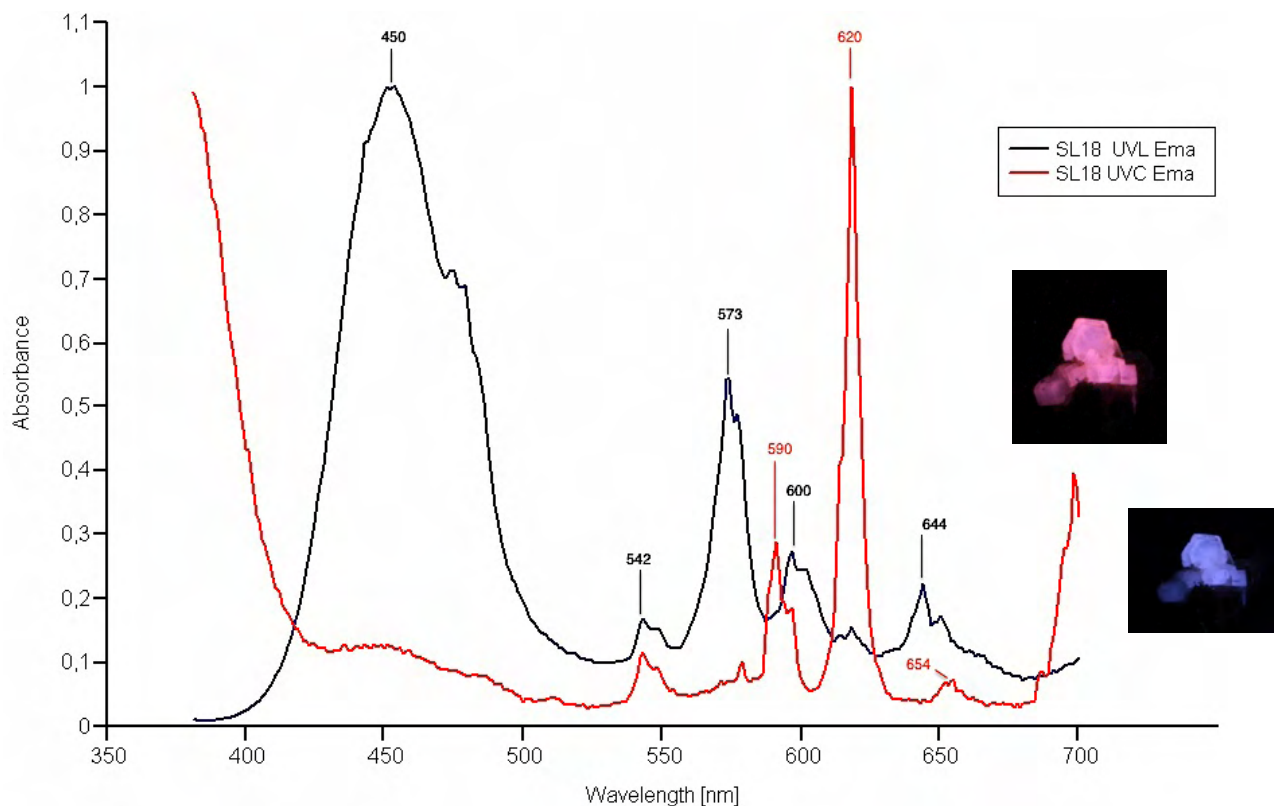


Figure 64 : Spectre d'émission de l'échantillon SL18 aux UVL (365 nm) et aux UVC (254 nm).

On remarque en UVL trois émissions intéressantes à étudier en excitation : une bande large à 450 nm (Figure 65) dans le rouge, un doublet apparent vers 570 nm (Figure 66) dans le jaune, et un autre vers 600 nm (Figure 67) dans l'orange.

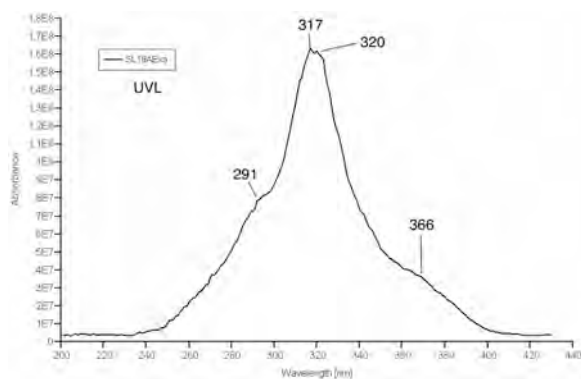


Figure 65 : UVL Em. = 450 nm ; Exc. = 200 à 430 nm.

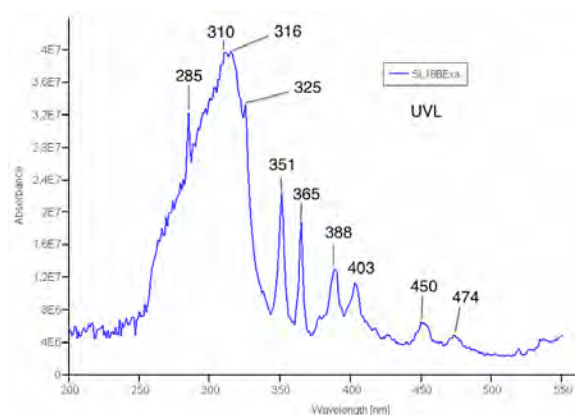


Figure 66 : UVL Em. = 570 nm ; Exc. = 200 à 550 nm.

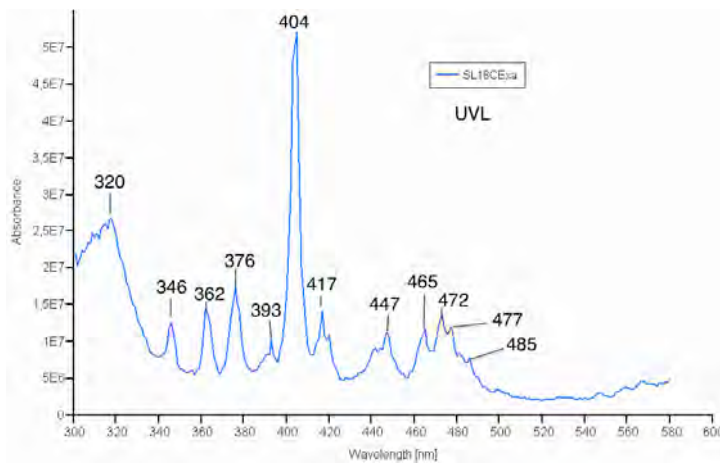


Figure 67 : UVL Em. = 600 nm ; Exc. = 300 à 580 nm.

En UVC, trois émissions vont retenir mon attention : un petit doublet à 542 nm (Figure 69) dans le vert, un autre doublet à 590 nm (Figure 70) dans le jaune et un pic étroit à 620 nm (Figure 68) dans l'orange.

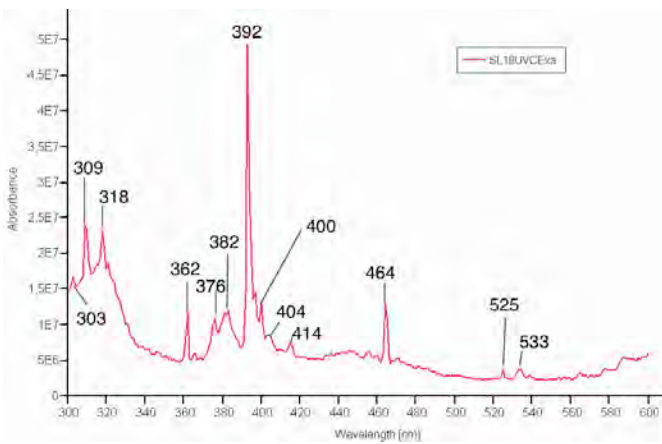


Figure 68 : UVC Em. = 620nm ; Exc. = 250 à 600

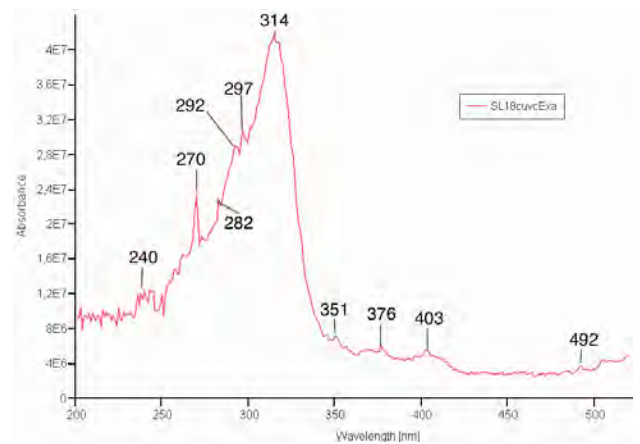


Figure 69 : UVC Em. = 540 nm ; Exc. = 200 à 520 nm.

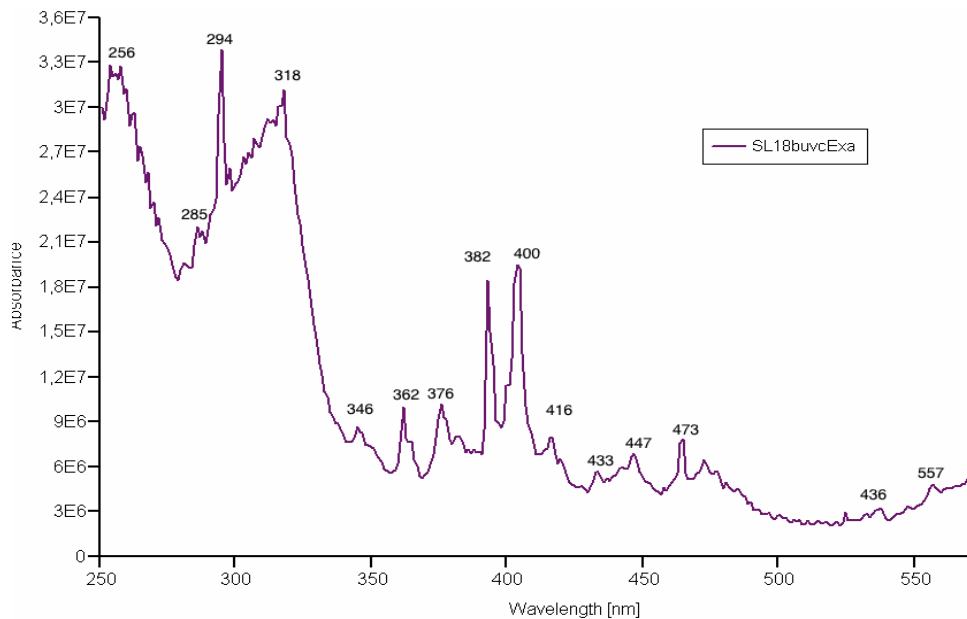


Figure 70 : UVC Em. = 590 nm ; Exc. = 250 à 570 nm

Un autre échantillon SL1 est traité partiellement. On remarque en UVL deux émissions intéressantes à étudier en excitation (Figure 72 et Figure 73) : un décrocher à 300 nm dans le violet, et un pic étroit à 569 nm dans le jaune. En UVC, notre attention est attirée par une émission à 510 nm dans le vert formant un pic étroit, par une émission représentée par un petit dénivelé à 570 nm et un petit pic à 765 nm dans le rouge.

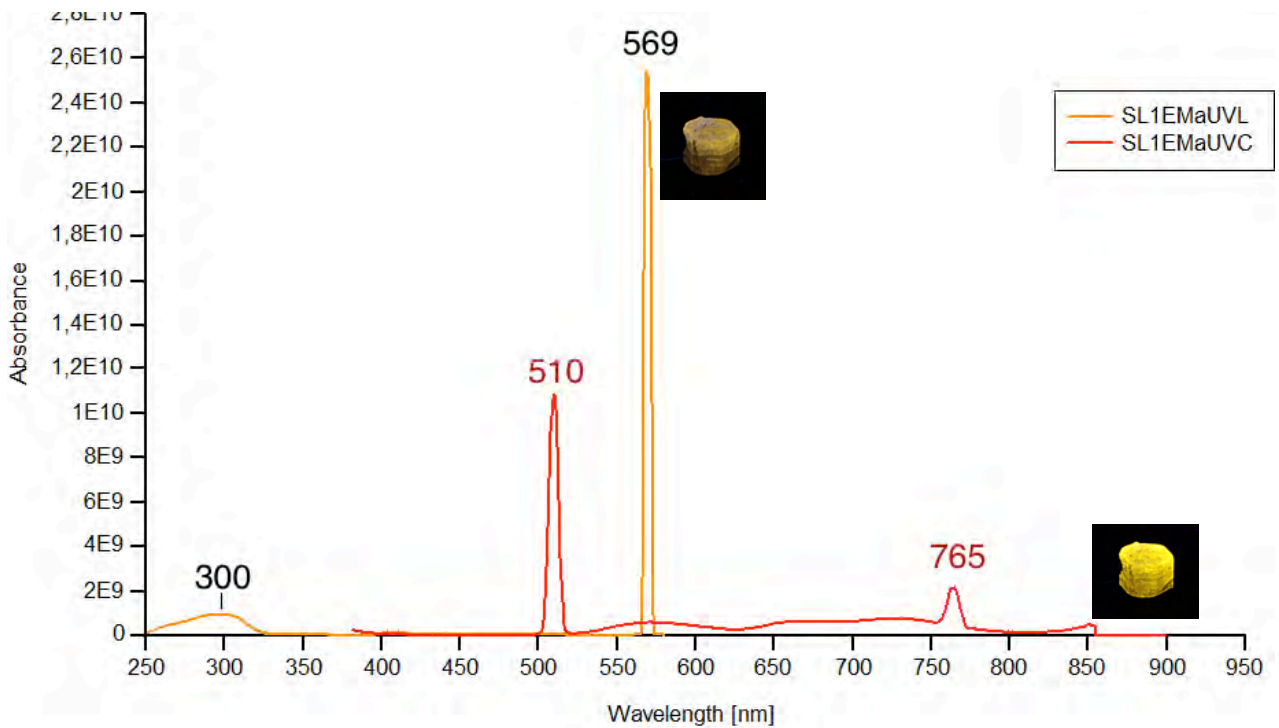


Figure 71 : Spectre d'émission de l'échantillon SL1 aux UVL (365 nm) et aux UVC (254 nm).

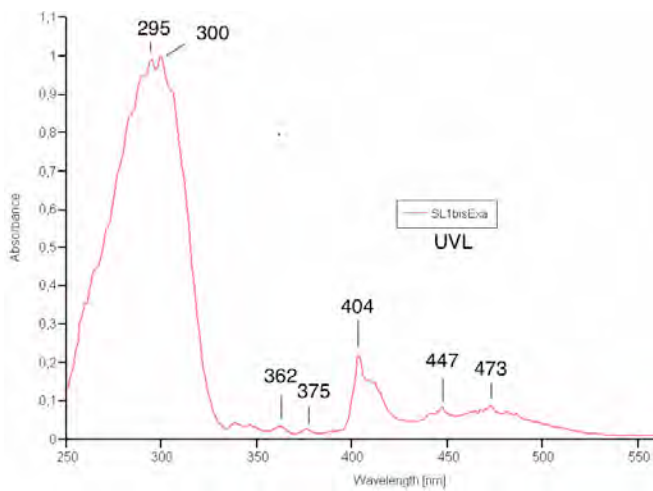


Figure 72 : UVL Em. : 569 nm, Exc. : 250 à 580 nm

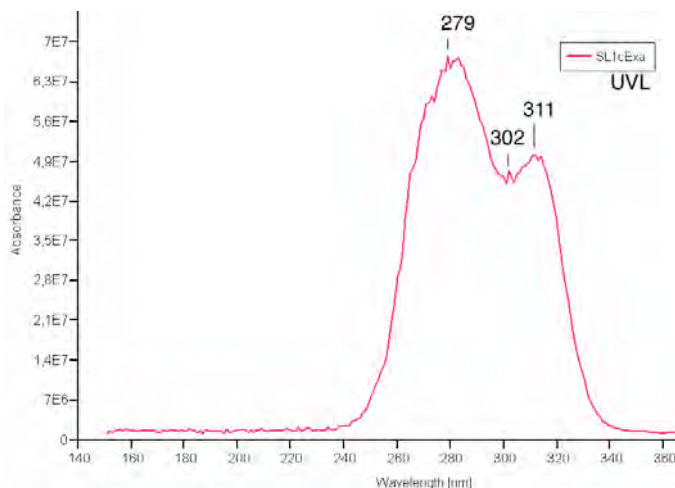


Figure 73 : UVL Em. : 300 nm, Exc. : 150 à 380 nm

L'analyse des spectres d'excitation permet de préciser les absorptions qui donnent lieu à l'émission des luminescences de mes échantillons. En observant les spectres on remarque des absorptions communes et distinctes, leurs interprétations se sont appuyées sur les études de MacRae, 2008, Riesfeld *et al.*, 1996, Barbarand *et al.*, 2001 et Gaft *et al.*, 2005.

#### SL18 UVL et UVC : Excitations communes :

Une petite bande à 282 – 285 nm

Une bande étroite à 291-297 nm

Une bande large centrée vers 312 nm *attribué à Gd<sup>3+</sup>* (Barbarand, MacRae)

Une bande étroite à 365 nm *attribué à Ce<sup>3+</sup>* (MacRae, Gaft)

Une bande centrée à 376 nm *attribué à Ce<sup>3+</sup>* (Barbarand, MacRae,)

Une bande étroite plus ou moins intense vers 400 nm *attribué à Ce<sup>3+</sup>* (Riesfeld)

Une bande étroite à 464- 465 nm

#### Excitations distinctes en UVL :

Une petite bande large à 403 nm *attribué à Er<sup>3+</sup>* (MacRae, Barbarand)

Une bande peu intense vers 450 nm *attribué à Eu<sup>2+</sup>* (Riesfeld)

Un doublet plus ou moins net vers 480 nm *attribué à Dy<sup>3+</sup>* (MacRae, Barbarand, Riesfeld)

#### Excitations distinctes en UVC :

Un petit doublet à 380 - 382 nm *attribué à Tb<sup>3+</sup>* (MacRae, Barbarand, Riesfeld)

Une petite bande à 525 nm *attribué à (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>* (Gaft)

Une petite bande à 533 nm



## SL1 UVL :

Une bande large se terminant par un doublet à 295 et 300 nm

Une bande large se terminant par un doublet à 279 et 282 nm (pour une excitation différente)

Une petite bande étroite à 302 nm

Un doublet à 311-315 nm *attribué à Gd<sup>3+</sup>* (MacRae, Barbarand)

Deux petites bandes à 362 et 375 nm *attribué à Ce<sup>3+</sup>* (MacRae, Barbarand, Gaft)

Une petite bande large à 404 nm *attribué à Er<sup>3+</sup>* (MacRae, Barbarand)

Une petite bande à 448 nm *attribué à Eu<sup>2+</sup>* (MacRae, Riesfeld)

Une petite bande centrée à 473 nm *attribué à Dy<sup>3+</sup>* (MacRae, Gaft, Riesfeld)

## 8- CATHODOLUMINESCENCE

On peut observer une image en cathodoluminescence grâce aux électrons qui, revenant à leur place, envoient un photon. C'est cette lumière que l'on va étudier avec l'ingénieur N. Stephant au MEB.

J'avais sélectionné les échantillons les plus réactifs aux UVC. SL7, SL10, SL11 et SL16 montre une cathodoluminescence d'intensité variable mais remarquablement homogène sur toute la pierre : on n'observe aucun zonage (figure 74). Seules ces pierres ont été observées faute de temps d'analyse.

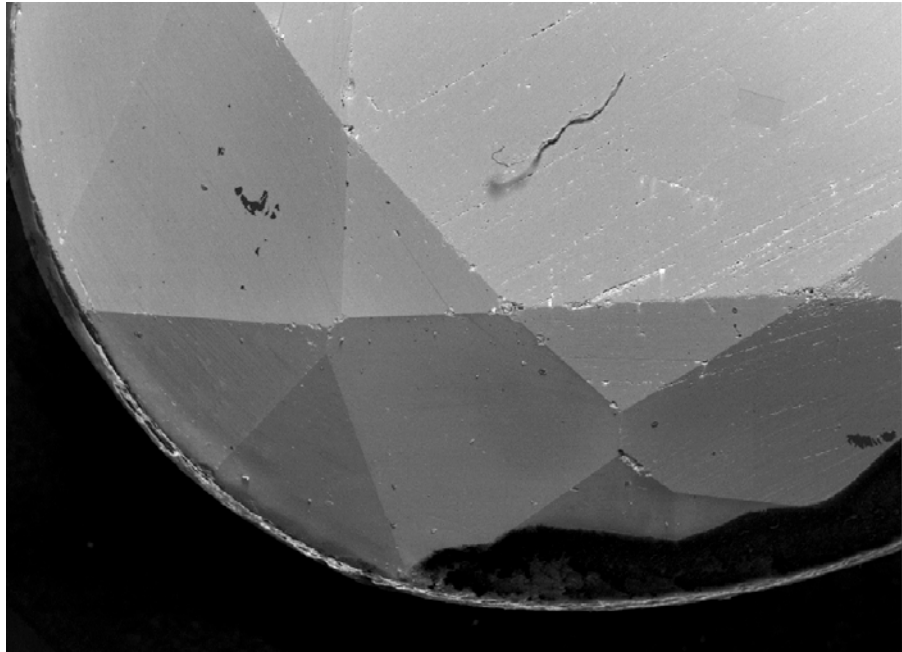


Figure 74 : Echantillon SL10 remarquablement homogène en cathodoluminescence

## 9- Fluo-X

Par cette méthode, je vais chercher à déterminer les éléments mineurs en trace, les éléments majeurs ayant été analysés en EDS (Ca, P, O, F).

REFERENCE	COULEUR	PROVENANCE	ELEMENTS TROUVES
SL1	Incolore	Pakistan	<b>Mn, Ce, Sr,</b>
SL3	Bleu « Paraïba »	Madagascar	<b>Ce, Sr</b>
SL11	Verte	Madagascar	<b>Th, Ce, Sr</b>
SL15	Verte	Brésil (Minas Gerais)	<b>Nd, Mn, Sr, Ce</b>
SL16	Incolore	Brésil (Minas Gerais)	<b>Mn, Ce, Sr,</b>
SL19	Verte	Inde	<b>As, Sr, Ce, Th</b>
SL 20	Verte	Inde	<b>As, Sr, Ce, Sr</b>
SL 21	Vert anis	Inde	<b>As, Ce, Sr</b>

Tableau 23 : Tableau récapitulatif des résultats en Fluo-X.

Une quantification a été tentée, mais les résultats obtenus étaient aberrants et donc non utilisables. L'ensemble des résultats pour chacun des échantillons sous forme de 4 spectres se trouve en annexe. On remarquera que même si dans la littérature, la coloration verte est supposée due au  $Fe^{2+}$ , on ne voit pas de Fe du tout avec la technique employée.

## IV — DISCUSSION

On remarque une grande fourchette dans les densités de mes échantillons, allant de 3,00 à 3,26. Les apatites bleues sont celles qui ont les densités les plus élevées : y a-t-il un rapport avec leur traitement ou est-ce dû à un autre facteur ?

### Est-ce qu'une couleur correspondrait à une luminescence particulière ?

La plupart des apatites bleues luminescent roses. Elles proviennent surtout de Madagascar (Figure 75). On sait, par ailleurs, que cette couleur bleu « Paraïba » n'est pas naturelle, mais due à un traitement thermique : donc, la luminescence de ces dernières ne serait-elle pas due au traitement ? La luminescence caractéristique révèle qu'il y a une diffusion thermique de  $Mn^{2+}$  des sites de calcium vers les sites de phosphore, accompagnée par une oxydation en  $Mn^{5+}$ , qui produit une intense couleur bleue (Gaft et Reisfeld, 2005).

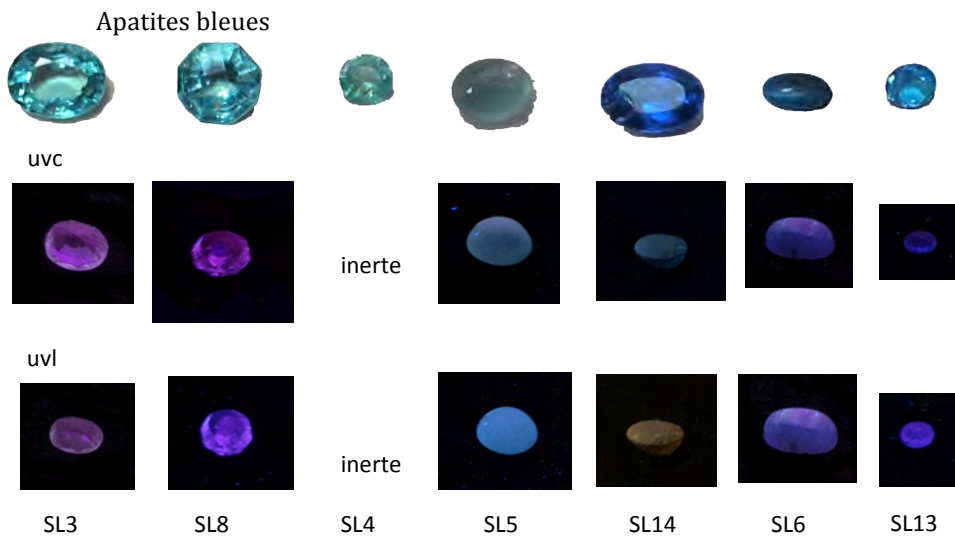


Figure 75 : Apatites bleues sous UVC et UVL

Les apatites vertes sont plutôt inertes (Figure 76) même si on ne peut dégager aucune règle générale :

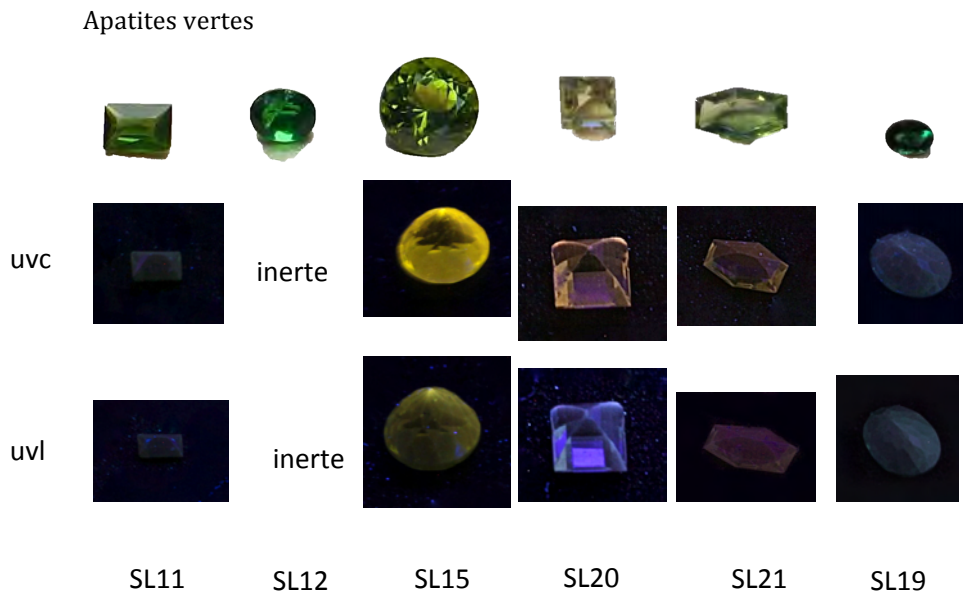


Figure 76 : Apatites vertes sous UVC et UVL

Les rosées à incolores (Figure 77) sont celles qui nous réserveraient le plus de surprises. L'échantillon SL18 en est un bon exemple : bleu aux UVL et rose aux UVC ; SL1 et SL17 sont jaune très vif aux UVC ; et SL16 est jaune aux UVC et rose aux UVL. Le dysprosium trivalent est souvent présent dans l'apatite (bande large car fort absorbeur) : ce qui permet l'activation du jaune comme pour le manganèse ( $Mn^{2+}$ ) (Robbins, 1994). Les luminescences bleue et violette sont attribuées à la présence d'ions  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{2+}$  (Warin, 2011).

Apatites rosées à incolores :

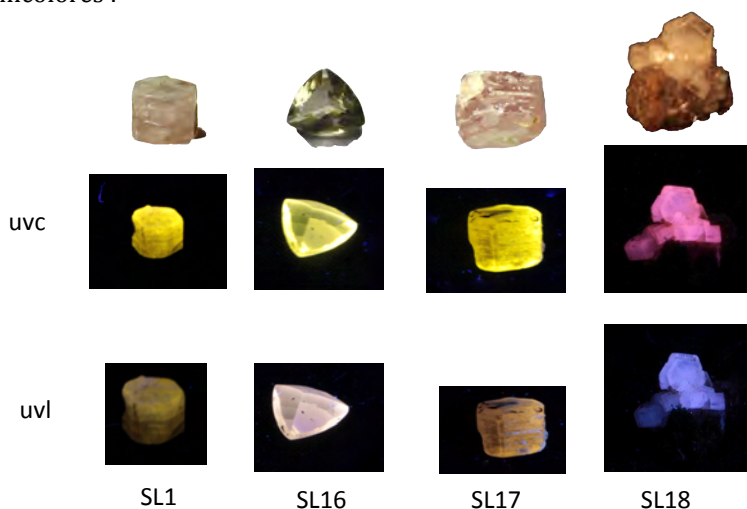


Figure 77 : Apatites incolores à rosées sous UVC et UVL.

### Est-ce qu'une provenance correspondrait alors à une luminescence particulière ?

Les apatites du Pakistan, dans l'ensemble de mes échantillons, réagissent plutôt bien aux UV mais avec des couleurs différentes (Figure 78) :

PAKISTAN

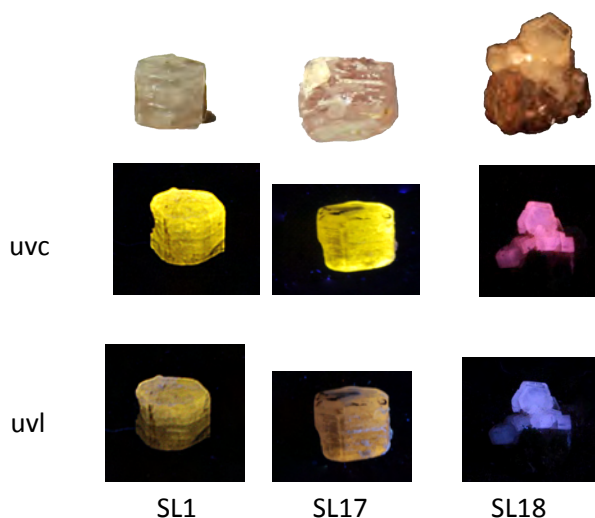


Figure 78: Apatites du Pakistan sous UVC et UVL.

De beaux spécimens provenant de pegmatites ont été recensés en Afghanistan et au Pakistan avec une belle fluorescence : certains sont des cristaux tabulaires incolores à clair, d'autres sont roses. Les deux fluorescent aux UVC jaune vif (Robbins, 1994).

Les apatites bleues de Madagascar luminescent le plus souvent rose (Gaft et Reisfeld, 2005), et les autres couleurs réagissent ou pas aux UV (Figure 79) :

MADAGASCAR

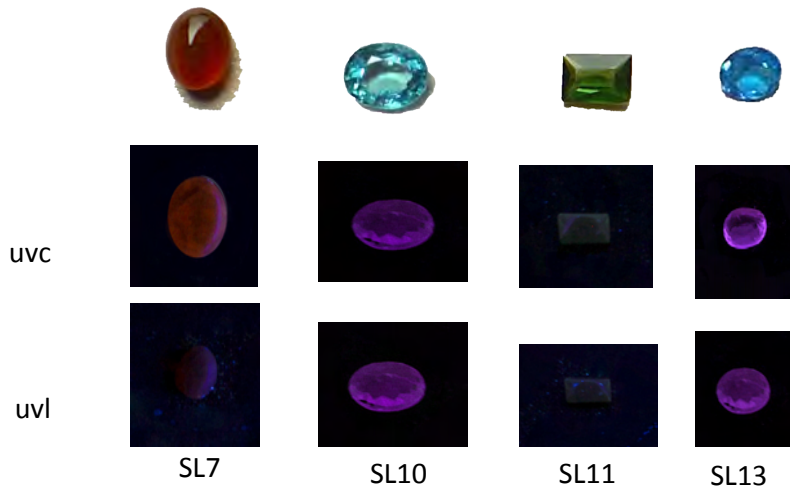


Figure 79 : Apatites de Madagascar sous UVC et UVL.

Celles d'Inde ont une luminescence particulière orange aux UVC et pour l'une d'entre elle vert-bleuté, et une réaction variable aux UVL (Figure 80) :

INDE

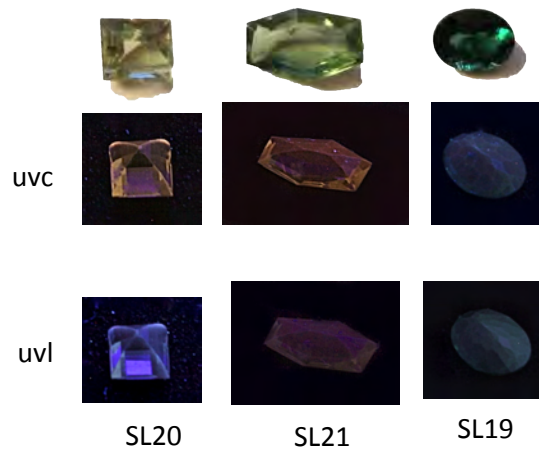


Figure 80 : Apatites d'Inde sous UVC et UVL.

Et celles du Brésil possèdent des luminescences variées aussi bien aux UVL qu'aux UVC (Figure 81) :

BRESIL

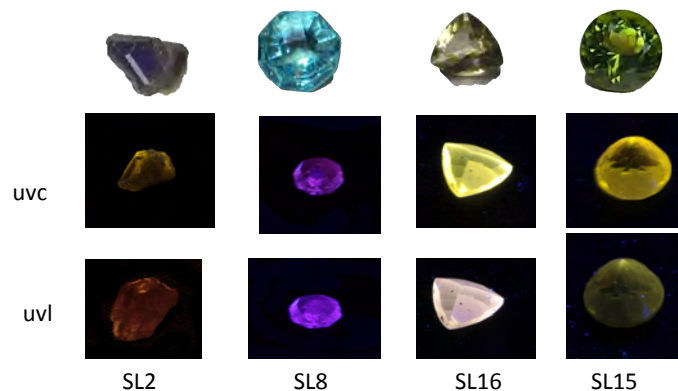


Figure 81 : Apatites du Brésil sous UVC et UVL.



## Est-ce que la composition chimique entraînerait une couleur de luminescence particulière ?

### MEB :

L'analyse du fluor est délicate au MEB ; ce n'est pas un élément facile à doser avec notre instrument (Anion F<sup>-</sup>, alors que toutes les autres mesures sont des cations ; l'anion O<sub>2</sub> n'est pas mesuré car calculé pour compenser les cations mesurés).

D'après sa formule chimique, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F, Cl, OH), il faut que le fluor soit supérieur à 2 % pour que l'on ait une fluorapatite. Pour l'ensemble de mes échantillons, il semble que je n'aie que des fluorapatites, sauf pour les échantillons SL3, SL6, SL8, SL15, SL9, SL13. Le fluor est toujours nettement supérieur au chlore, donc aucun de mes échantillons n'est une chloroapatite : reste donc l'ambiguïté entre fluorapatite et hydroxyapatite.

Les échantillons SL10 et SL11 sortent comme des hydroxyapatites lors d'une première séance et deviennent des fluorapatites lors d'une seconde séance (cf. tableaux 13 et 15). Le même jour, SL14 sera, en fonction de la position du faisceau sur la pierre, soit une fluorapatite, soit une hydroxyapatite (cf. tableau 11). Après plusieurs tests sur un même échantillon, on constate que les analyses dépendent vraiment de l'inclinaison de ce dernier, de sa hauteur ajustée par rapport au faisceau, mais aussi et surtout de l'analyse ponctuelle liée à cette technique. On peut donc affirmer que les résultats sont différents selon l'angle que l'on choisit et la position du faisceau sur la pierre.

Si l'on change de technique de mesure, on change les résultats... Par conséquent, doit-on tenir compte de ces analyses ? : probablement non.

### FLUORESCENCE-X :

L'analyse en Fluorescence-X permet de mettre en évidence divers éléments responsables d'une éventuelle fluorescence, mais plusieurs éléments indiqués dans la littérature n'apparaissent pas (c'est le cas de l'euprimum, du samarium, de l'ion uranyl). Il n'est pas correct d'affirmer que ces éléments ne se trouvent pas dans les échantillons analysés : ils peuvent être présents mais en trop faible quantité pour être mis en évidence malgré la sensibilité de l'appareil.

Le nombre limité de mes échantillons ne me permet pas de comparer directement les apatites en fonction de leur origine. On peut cependant remarquer que les éléments trouvés apparaissent de façon aléatoire. On note la présence pour chacun des minéraux de cérium (Ce) et de strontium (Sr).

Les deux apatites incolores possèdent les mêmes éléments : Mn, Ce, Sr.

Les apatites vertes ne luminescent pas de la même façon : les deux inertes contiennent du thorium ; celle qui donne une légère luminescence verte aux UVC contient en plus de l'arsenic que l'on retrouve dans les deux autres exemples d'apatites vertes réagissant aux UVC en orange.

Ce petit échantillonnage confirme le lien évident entre la présence d'éléments de substitution en tant que sensibilisateurs de la fluorescence.

### RAMAN :

Pour des raisons incomprises, même par l'ingénieur, certaines apatites ne ramanisent pas : problème classique rencontré en gemmologie.

A l'observation des spectres obtenus de mes échantillons et en comparant ceux trouvés dans la littérature sur les apatites, on peut soulever des variations d'intensité qui pourraient aider à définir une appartenance à la famille des fluorapatites, des chloroapatites et des hydroxyapatites.

Le calcul des pics de luminescence confirme la présence de néodyme ( $\text{Nd}^{3+}$ ) pour les échantillons SL1, SL9 et SL18.

On décèle, dans tous les échantillons avec des intensités variables, le pic à  $965 \text{ cm}^{-1}$  et les vibrations fondamentales des groupes d'atomes  $\text{PO}_4$ .

### FLUORIMETRIE :

La fluorimétrie met réellement en évidence les absorptions responsables de la luminescence des échantillons étudiés. On retrouve pour la fluorescence rose bleuté la présence des terres rares sous forme divalente ou trivalente :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ , et pour la fluorescence jaune :  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  (Robbins, 1994 ; Mazzoleni).

On peut noter la présence d'autres éléments comme l'ion uranyl, l'erbium, le gadolinium ou encore le terbium qui pourraient indiquer un gisement hydro-métalliques surtout si la fluorescence est bleue, rose et rose bleuté (Robbins, 1994).

## CONCLUSION

L'apatite est un minéral qui peut ressembler à beaucoup d'autres de par sa forme hexagonale, mais aussi de par les multiples teintes qu'elle peut avoir. Grâce aux différentes techniques de gemmologie classique (indice de réfraction, spectromètre, densité, fluorescence...), on peut très vite l'identifier.

La fluorapatite est la plus répandue : elle existe sous de nombreuses variétés dans l'environnement géologique.

L'utilisation des techniques de laboratoire va pouvoir intervenir pour définir, d'une façon plus précise, chacun de mes échantillons. Les méthodes spectrométriques employées ont permis d'obtenir un spectre caractéristique de l'apatite.

En étudiant la luminescence de celle-ci, on constate qu'il est impossible d'associer une couleur à une luminescence. Si l'on peut dire que, globalement, les apatites bleues « Paraïba » luminescent rose, donner une couleur de fluorescence pour les autres, qu'elles soient bleu foncé, vertes ou roses à incolores, s'avère délicat.

Les provenances ne nous apportent pas plus de réponse. Les apatites du Pakistan réagissent fortement aux UV avec des couleurs variées, et celles des autres pays nous offrent des luminescences très différentes.

Les analyses chimiques effectuées restent, en revanche, délicates dans l'interprétation : la composition chimique de l'apatite est aussi difficile à quantifier (F ou O) que les éléments de substitution qui n'apparaissent pas toujours car présents en trop faible quantité. Et pourtant les réponses à la cause de la luminescence de l'apatite sont bien liées aux concentrations variables des terres rares (cérium, néodyme, praséodyme, europium, dysprosium) ainsi qu'à d'autres activateurs importants comme le manganèse, l'arsenic et le titane. Il est probable que la fluctuation des concentrations des activateurs qui la composent et la fluorescence qui en découle sont la conséquence de l'environnement minéral lors de sa formation.

Dans divers pays, il serait donc intéressant de poursuivre avec des séries d'échantillons provenant d'un même gisement et d'utiliser des techniques plus précises comme l'ICPMS ablation laser.

# BIBLIOGRAPHIE

- Arem, J.E., (1977), Color encyclopedia of gemstones, Van Nostrand Reinhold Company, USA, 145 pages
- Baiocchi P., (2005), Caractérisation d'apatites par des méthodes spectrométriques d'absorption et d'émission, Lyon 1, DUG
- Bariand P., Poirot J.P., (1998), Larousse des pierres précieuses, Larousse Bordas, Paris, 284 pages
- Bariand P., Cesbron.F, Geffroy J., (1985), Les minéraux, leurs gisements, leurs associations, Edition du BRGM, vol.3, p 319.
- Barmin G., (2003), L'histoire condensée de la luminescence et de ses applications en minéralogie-gemmologie », Gemforum 14, pp 1-7
- Baumer A., Guilhot B., Gilbert R., Vernay A-M., Ohnenstetter D., Détection des ions chlore et fluor dans les apatites par spectrométrie infrarouge, HAL : emese-00444064, version 1, 1994
- Bazin D., (2010), IFIPS – Initiation aux biomatériaux, LPS, p 14
- Blanc P., Roger G., Couto H., (1994), Recherche de signatures magmatiques et hydrothermales dans des apatites du nord du Portugal, Bull. Soc. géo France, t.165, n°4, pp 329-339
- Boillat P.Y, Notari F., Grobon Caplan C., (2001), Luminescence sous excitation visible des diamants noirs irradiés : Les luminescences d'arêtes, Revue de Gemmologie AFG, n°141/142, pp 37-41
- Chatenet, F.X., (2008), Ballade dans les pegmatites..., Le Règne Minéral, Hors-Série XIV, pp 76-90
- Dedeyne R., Quintens I., (2007), Tables of gemstone identification, Glirico, Belgique, 309 pages
- Demnati, Imane, (2011), Développement et caractéristiques des revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie, Thèse en vue de l'obtention du doctorat de l'Université de Toulouse, 237 pages
- Fernane F., Boudia S., Lateb Y., Saouli H., Sharrock J-P, (2011), Les apatites naturelles et leurs interactions avec les cations métalliques en milieu aqueux, LCAGC - UMMTO, LERISM- UPS - Toulouse, 10 pages
- Fillet C., Advocat T., Bart F., Leturcq G., Audubert F., Guy C., Bertolus M., Lartigue J-E., (Sp 2002), The three mineral families studied, Clefs CEA n°46, p 52
- Fowler B. O., (1974), Journal of Inorganic chemistry, 13, pp 194-207
- Fritsch E., Rossman G.R., (2001), L'origine de la couleur dans les gemmes (4ème partie). Revue de gemmologie AFG., n°143, pp 26-35.
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., (2005), Luminescence spectroscopy of minerals and materials, Springer, Allemagne, 356 pages
- Glenn A.W., (1988), Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies, Reviews in mineralogy, vol.18, chap.14, chelsea, Michigan
- Grisafe D.A. and Hummel F.A., (july-august 1970), the american mineralogist, vol 55, pp 1131-1145
- Gübelin E.J., Koivula J.L., (2008), Photoatlas of Inclusions in Gemstones, volume 3, Opinio Publishers, Suisse, pp 493-501

- Henkel G., (1995), *Journal of the Fluorescent Mineral Society*, volume 15, Fluorescent Mineral Society, U.S.A, pp 23, 32, 41, 48
- Jonckheere R., Mars M., Rebetez M., Chambaudet A., (1993), *L'apatite de Durango (Mexique)*, *Chemical Geology*, vol.103, issues 1-4, pp 141-154
- Knustson C., Peacor D.R., Kelly W.C., (1985), *Luminescence, color and fission track zoning in apatite crystals of the Panasqueira tin-tungsten deposit, Beira-Baixa, Portugal*, *American Mineralogist*, Vol. 70, pp 829-837
- Koivula J.I., Kammerling R.C., (1990) *Gem News : Apatite from Paraiba*, *Gems & Gemology*, vol. 26, n°2 p 161
- Koivula J.I., Kammerling R.C., (1991) *Gem News : Apatite from Paraiba*, *Gems & Gemology*, vol. 27, n°1, pp 46-47
- Koivula J.I., Kammerling R.C., (1990), *Gem News : Greenish blue cat's eye apatite*, *Gems & Gemology*, vol. 26, n° 3, p 230
- Koivula J.I., Kammerling R.C., (1991) *Gem News : Bluish green to greenish blue apatite from Madagascar*, *Gems & Gemology*, vol. 24, n°4, p 65
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E., (1993) *Gem News : Apatites from Madagascar and Brésil*, *Gems & Gemology*, vol.29, n°1, pp 53-54
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E., (1995) *Gem News : Apatites from Madagascar and Brésil*, *Gems & Gemology*, vol. 31, n°1, p 60
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E., (1992), *Gem News : Synthetic developed for laser applications*, *Gems & Gemology*, vol. 28, n°4, p 277
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Johnson M.L., Fritsch E., (1995), *Gem News : Cat's eye, Apatites from Madagascar*, *Gems & Gemology*, vol. 31, n°3, pp 205-206
- Lubin J.C., Curie D., Mattler J., (1985), *Encyclopedia Universalis*, SBN : 2-85229-282-4, *Encyclopaedia universalis*, Paris, pp 160-165
- Laurs B.M., (2002), *Gem News International: Color change apatite from Kazakhstan*, *Gems & Gemology*, vol.38, n°4, pp 350-351
- Laurs B.M., (2009), *Gem news international : Star apatite*, *Gems & Gemology*, vol. 45, n°2, p 143
- MacRae C.M., Wilson N.C., (2008), *Luminescence databae I-Minerals and Materials, Microsc-Microanal*, 14, pp 184-204
- Mazzoleni G., (2012), *Luminescence in Mineral Kingdom*, libri Sandit, Italie, 240 pages
- McConnell D., (1973), *Apatite, its crystal chemistry, mineralogy, utilization, geologic and biologic occurrences*, Springer-Verlag, Wien, New-york, 111 pages
- McClure S.F., (2001), *Gem Trade Lab Notes : Synthetic apatite*, *Gems & Gemology*, vol.37, n°1, p 57
- Modreski P.J., (may 1987), *Ultraviolet fluorescence of minerals*, *New Mexico Geology*, vol 9, no.2
- Piccoli M., Candela A., (2002), *Reviews in mineralogy and geochemistry*, vol.48, pp 255-292
- Rakovan J., Staebler G.A., Dallaire D.A., Bunk D.W., (2013) ; *Apatite, the great pretender*, No. 17
- Renfro N., Koivula J.I., Wang W., Roskin G., (2010), *Synthetic gem materials in the 2000s*, *Gems & Gemology*, vol. 46, n°4, pp 273-274



- Riesfeld R., Gaft M., Boulon G., Pancser C., Jorgensen C.K., (1996), Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural fluor-apatites, *Journal of luminescence* 69, pp 343-353
- Robert P., Rey-Debove J., Rey A., (1994), *La Nouvelle Edition du Petit Robert*, Paris
- Robbins M., (1994), *Fluorescence, Gems and Minerals under Ultraviolet Light*, Geoscience press, Inc., Arizona, pp 83-126
- Roskin G., (2004), Jewel of the Month, Apatite Profile, *JCK*, pp 71-72
- Schiffmann C.A., (1988), *Identification des pierres précieuses*, Hugo Buscher S.A, Genève, p 169
- Schubnel H.J., (1992), La microsonde Raman en gemmologie, *Revue de gemmologie AFG*, Hors-série, p 32
- Schumann W., (2012), *Guide des pierres précieuses*, Delachaux et Niestlé, 14<sup>e</sup> édition, 319 pages
- Schumann W., (2010), *Guides des minéraux et des roches*, Delachaux et Niestlé, 399 pages
- Zwaan P.C., (1982), Sri Lanka, *Gems & Gemology*, vol.18, n°4, p 68

## SITES INTERNET

(L'ensemble des sites internet ont été régulièrement consultés durant la période : septembre 2013 à avril 2014)

[http : //www.agab.be/mineralogie/fluo/Apatite/apatite.html](http://www.agab.be/mineralogie/fluo/Apatite/apatite.html)

[http : //commons.wikimedia.org/wiki/category : apatite](http://commons.wikimedia.org/wiki/category:apatite), P. Gery

[http : //cristalsources.com](http://cristalsources.com), CIS74 et MAVISU, 2011

[http : //www.csiro.au/luminescence database](http://www.csiro.au/luminescence_database), janvier 2014

[http : //www.emse.fr/spip/IMG/pdf/luminesc.pdf](http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/luminesc.pdf)

[http : //www.fluomin.org/histoire/histoire.php](http://www.fluomin.org/histoire/histoire.php), Barmarin G. 2009/10

[http : //www.fluomineral.free.fr/mineraux\\_favoris.html](http://www.fluomineral.free.fr/mineraux_favoris.html)

[http : //www.geminterest.com /gemlistpop.php ?ID=116](http://www.geminterest.com/gemlistpop.php?ID=116)

[http : //www.gems.plus.com](http://www.gems.plus.com), T.Pradat, 2013.

[http : //www.geol.isu.edu/henry/Geology7900/Apatite/Apatite.htm](http://www.geol.isu.edu/henry/Geology7900/Apatite/Apatite.htm)

[http : //home.comcast.net/~jtozour /](http://home.comcast.net/~jtozour/), James E. Tozour, 7/24/2012

[http : //www.ipnl.in2p3.f2](http://www.ipnl.in2p3.f2), Philippe Martin, juillet 1999

[http : //minerals.gps.caltech.edu](http://minerals.gps.caltech.edu), G. Rossman, 2012

[http : //mineralmasterpiece.com](http://mineralmasterpiece.com), Thomas Spann, Dallas area

[http : //www.patrickvoillot.com](http://www.patrickvoillot.com), P. Voillot, 2013

[http : //RRUFF.info](http://RRUFF.info)

[http : //uvminerals.org /fms/](http://uvminerals.org/fms/), A. Emmermann, Belgique 2009

[http : //fr.wikipedia.org /wiki /apatite](http://fr.wikipedia.org/wiki/apatite)

[http : //www.wordcraft.net /fluorescent7a.html](http://www.wordcraft.net/fluorescent7a.html), S. Schneider, 2012

# ANNEXES

## INFRAROUGE

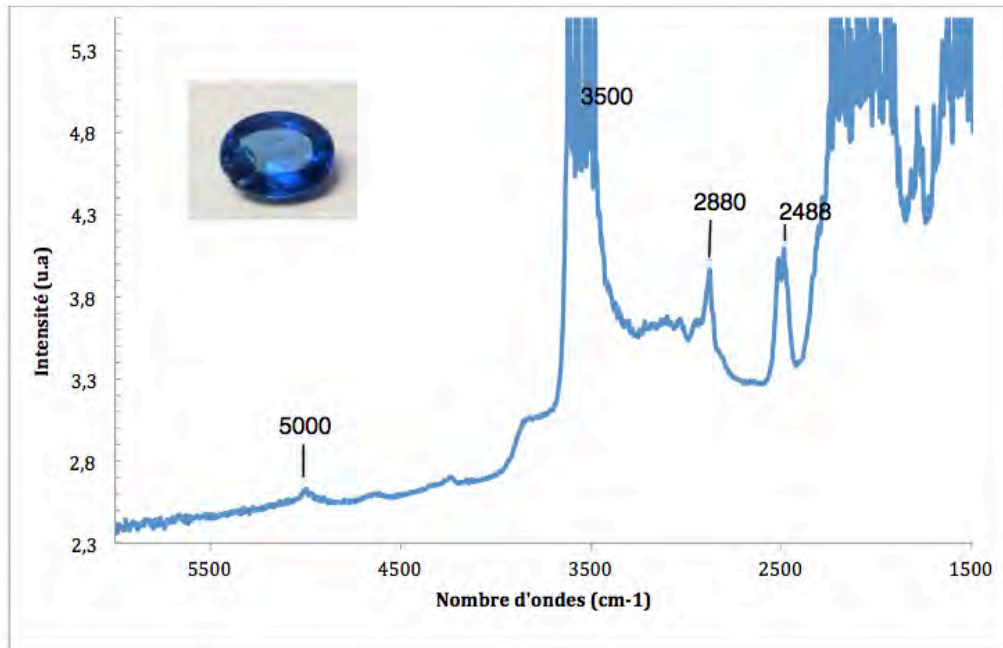


Figure 82 : Spectre IR de l'échantillon SL14 perpendiculaire à l'axe C.

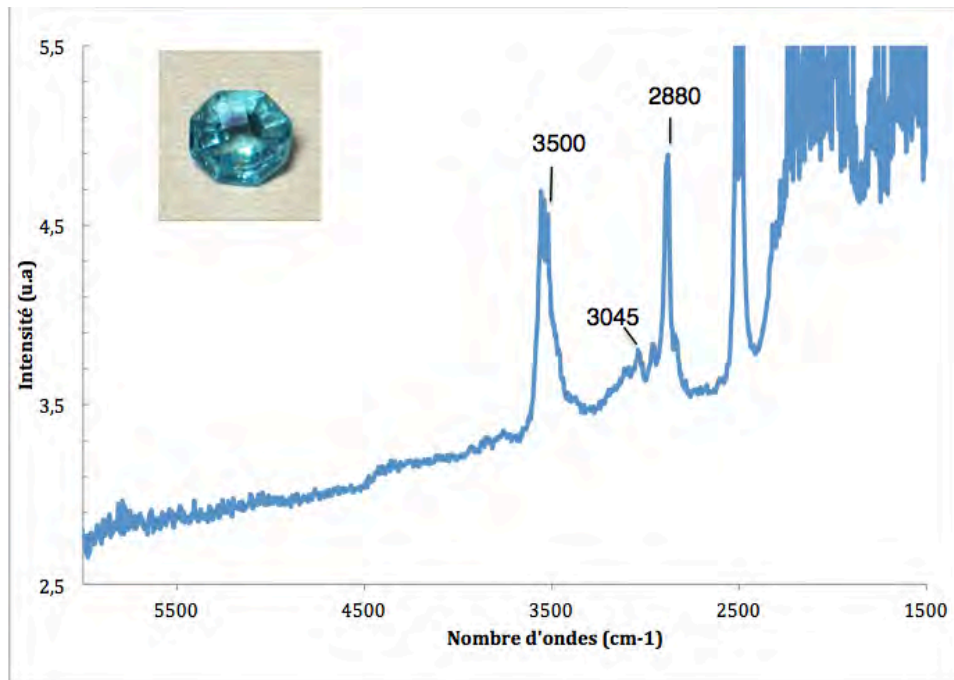


Figure 83 : Spectre IR de l'échantillon SL8 perpendiculaire à l'axe C.

# RAMAN

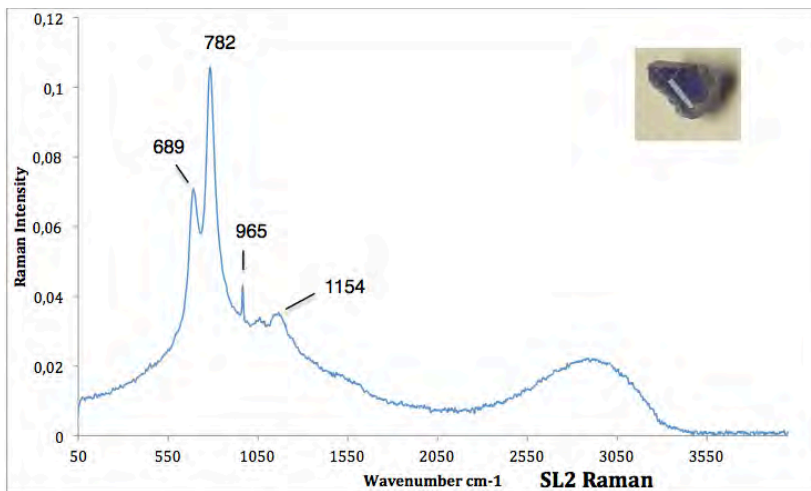


Figure 84 : Spectre Raman de l'échantillon SL2 avec une forte luminescence à 800nm

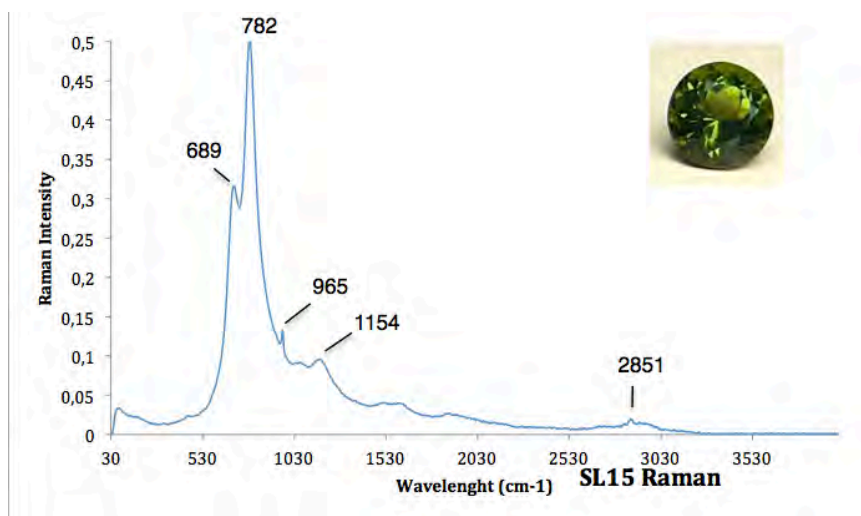


Figure 85 : Spectre Raman de l'échantillon SL15 similaire au spectre SL16 avec une forte luminescence à 800 nm.

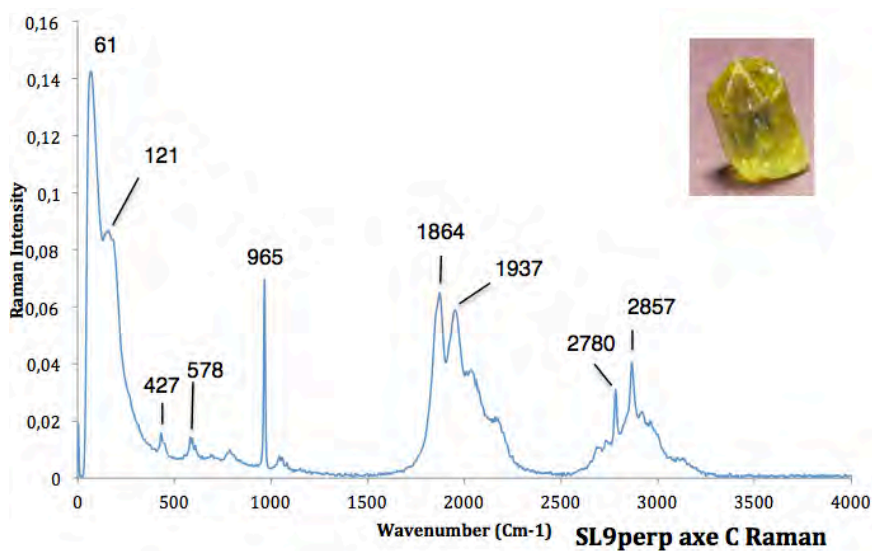
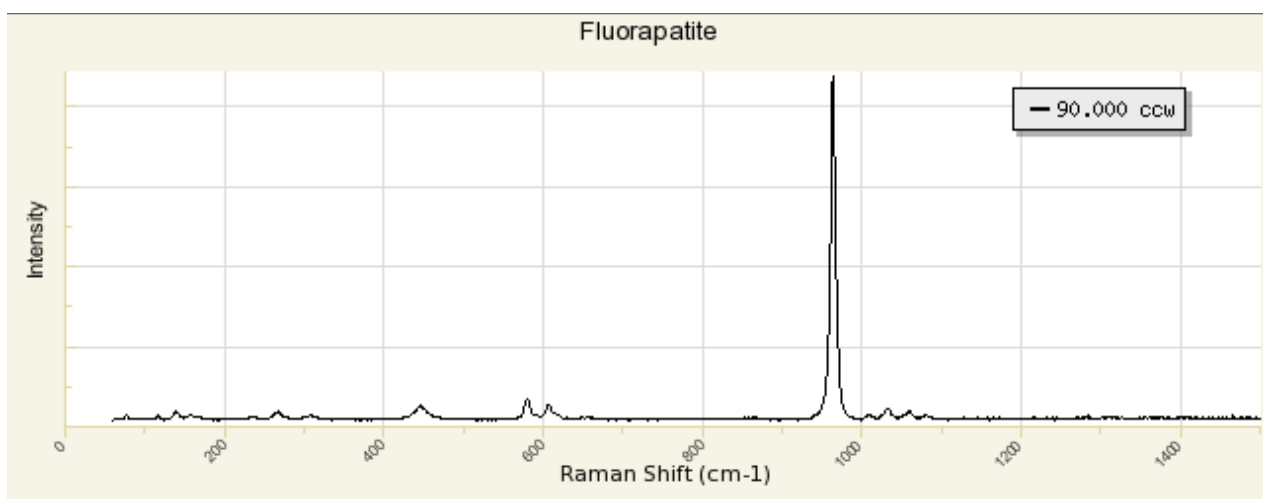
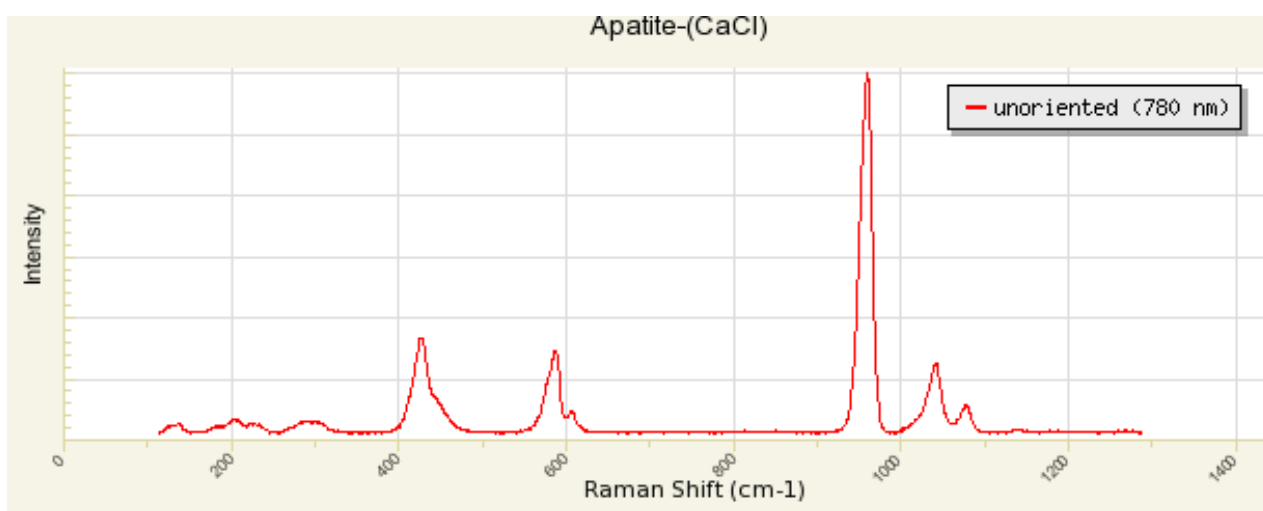
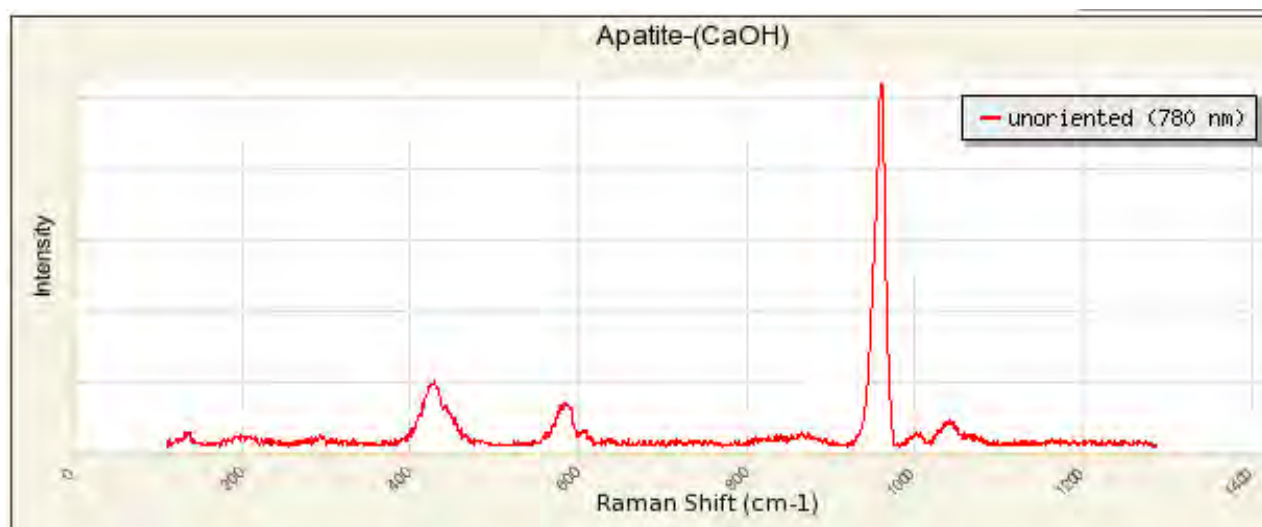


Figure 86 : Spectre Raman de l'échantillon SL9 perpendiculaire à l'axe C et similaire au spectre SL1

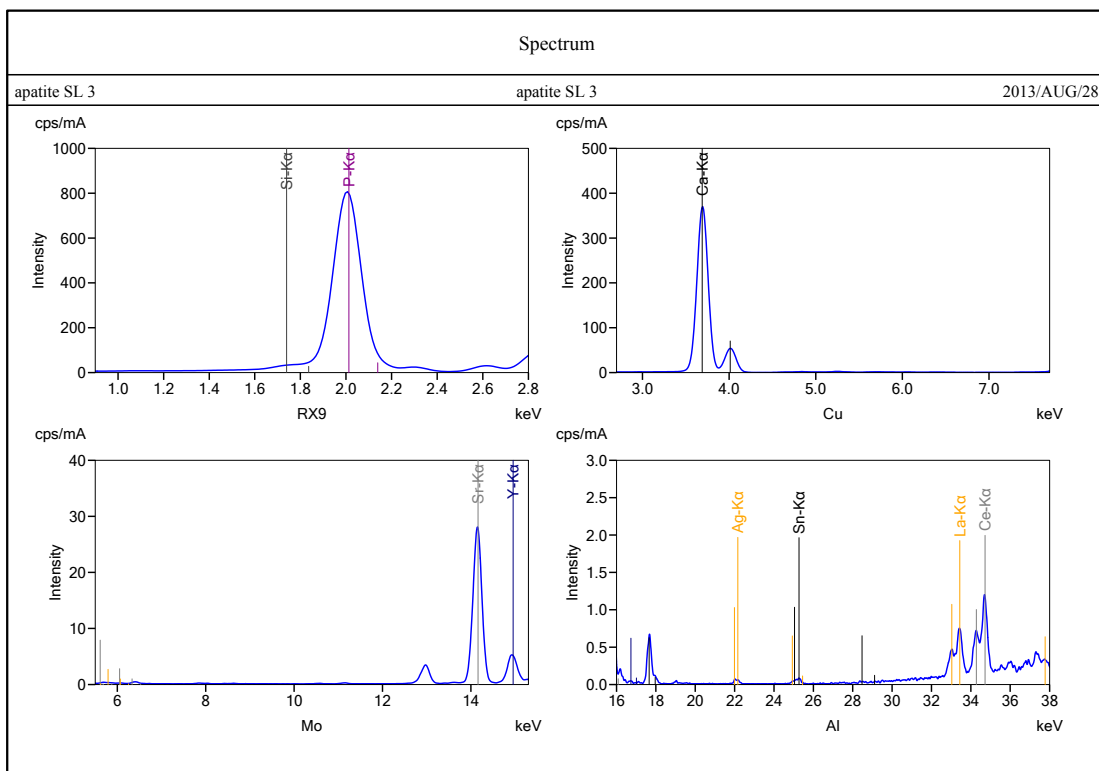
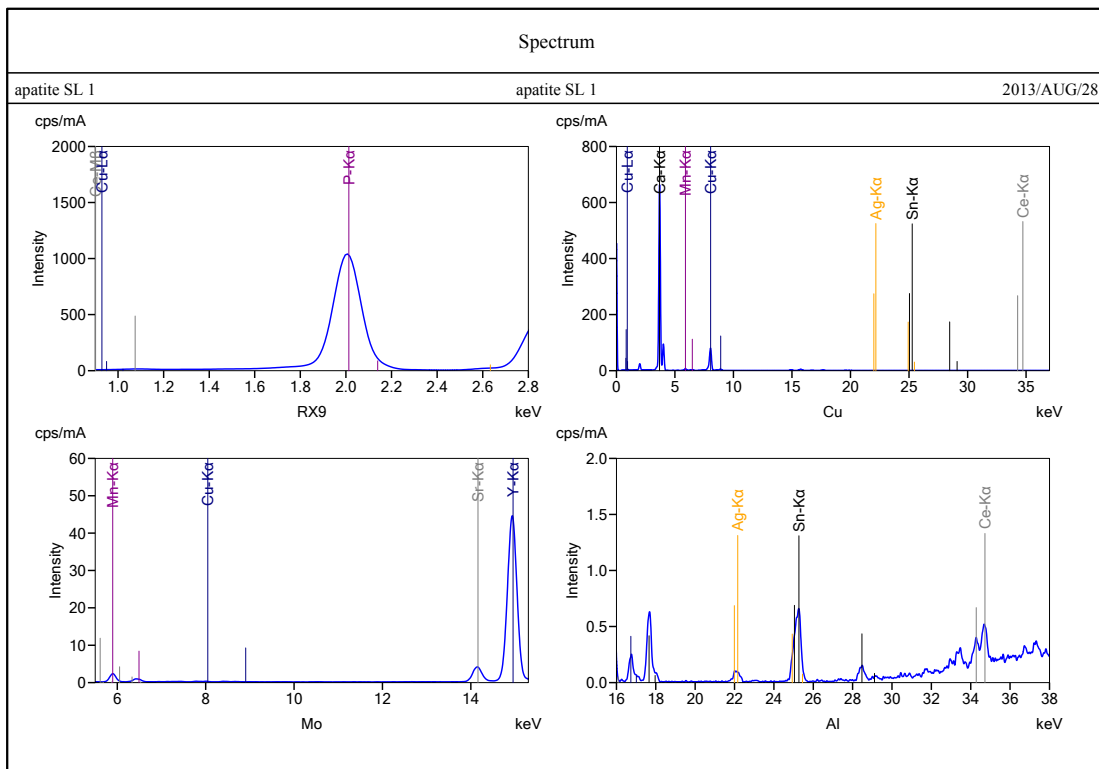
Figure 87 : Spectres FT-RAMAN extraits du site RRUFF d'une hydroxyapatite, d'une chloroapatite et d'une fluorapatite

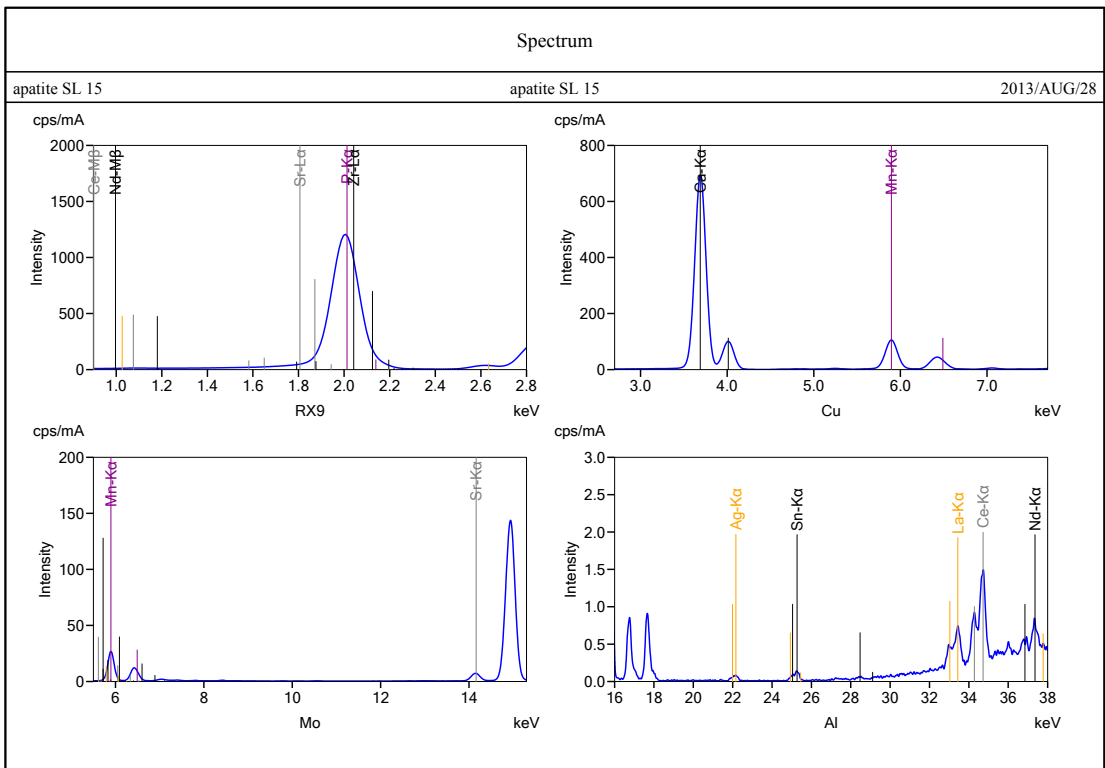
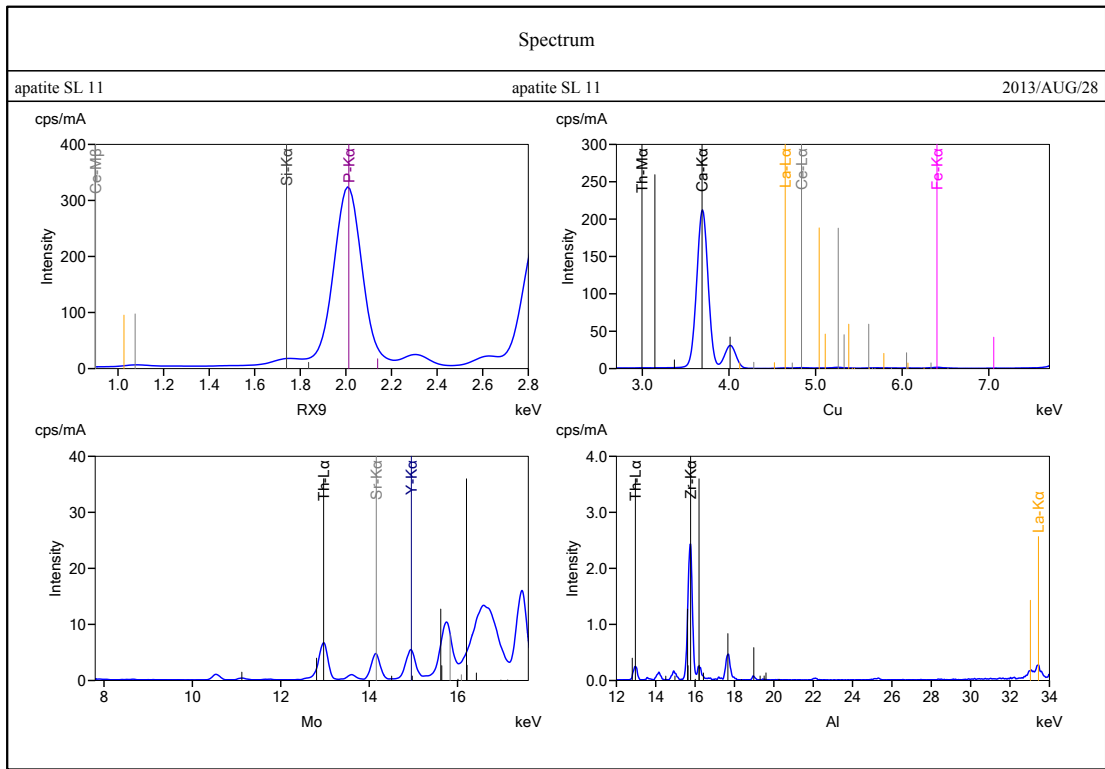




# FLUORESCENCE-X

Ensemble des résultats des 8 échantillons passés en fluorescence-X qui m'ont permis d'établir le tableau présenté en p 55.









## CATHODOLUMINESCENCE (notes au MEB)

En passant l'échantillon SL7, on remarque des traces qui apparaissent alors qu'elles n'y sont pas en électrons secondaires (Figure 87). On constate la même chose avec le faisceau : donc c'est bien le balayage qui fait les sortes de sillons que l'on distingue sur les figures 87 et 91. Tout ce qui brille sont les poussières (charges) (figure 88).



Figure 87 : Cabochon SL7 en cathodoluminescence : traces qui apparaissent.



Figure 88 : Cabochon SL7 image en électrons secondaires : les traces disparaissent.



Figure 89 : Echantillon SL11 en cathodoluminescence.





Figure 90 : Echantillon SL11 en électrons secondaires. Il y a plus de distributions de contrastes

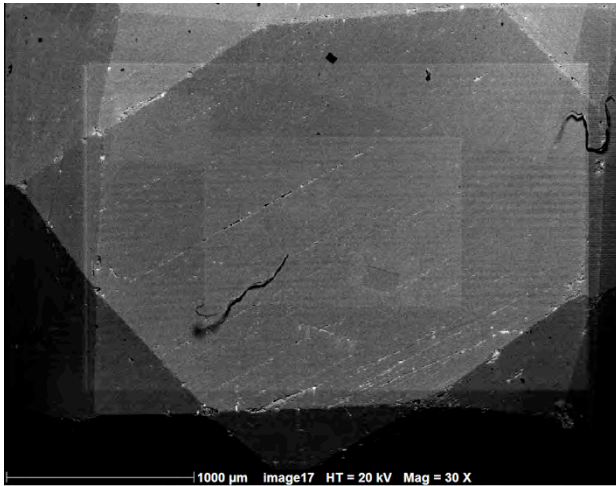


Figure 91 : Echantillon SL10 en cathodoluminescence, zones rectangulaires : faisceau lumineux.

# SPECTRES D'EMISSION DE MA LAMPE UV

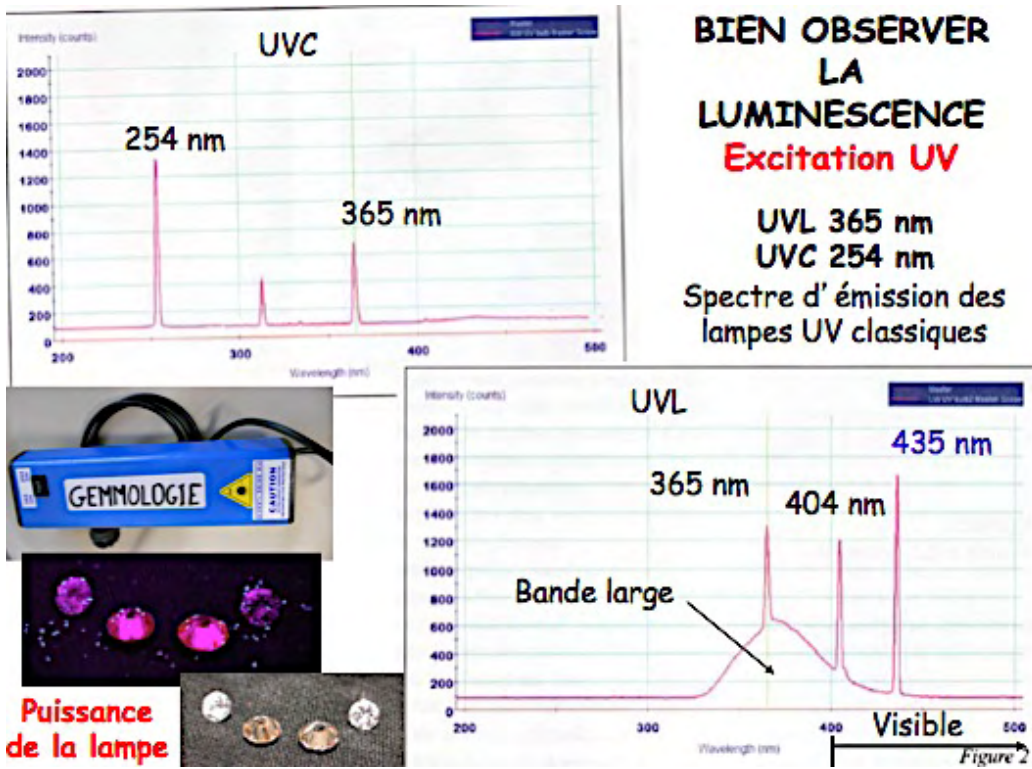


Figure 92 : image extraite du cours de DUG, Nantes 2013.