DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

Présenté devant l'université de Nantes U.F.R. des Sciences et des Techniques

> par M. Mickaël ROUILLÉ



soutenu publiquement le 14 décembre 2010 au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH M. B. RONDEAU M. H. GARCIA-GUILLERMINET M. F. NOTARI M. C. EWELS M. C. MONNIER M. B. LASNIER Professeur Maître de Conférences Directeur de GemParis Directeur, Gemtechlab Chargé de recherches Maître de conférences Professeur émérite

1

President Vice-President Examinateur Examinateur Examinateur Examinateur Invité

Zircon brun-orangé brut (10x 9x 28 mm). Collection personnelle. Photo Rouillé.

2010

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier plusieurs personnes sans qui ce mémoire n'aurait probablement pas vu le jour.

- Professeur Emmanuel Fritsch qui a su capter mon attention du premier au dernier jour de par la qualité de sa formation et son grand professionnalisme.
- Maître de conférences Benjamin Rondeau pour sa disponibilité, sa rigueur et sa patience tout au long de ce mémoire.
- M. et Mme Chevalier pour leur gentillesse et pour m'avoir fourni mes premières pierres.
- Mme Sandrine Gendre pour m'avoir donné des échantillons et sa bonne humeur.
- M. Yves Lulzac pour m'avoir désespérément aidé à trouver de la radioactivité dans mes zircons.

<u>Plan</u>

<u>I/- Introduction</u>	p.4
<u>II/- Etat des lieux</u>	p.5
1) Propriétés du zircon.	p.5
2) Etymologie du nom Zircon.	р.б
3) Synonymes et appellations erronées.	p.7
4) Morphologie du Zircon.	p.10
5) La structure, le signal Raman.	p.12
6) Propriétés chimiques et niveau de radiation.	p.14
7) Géologie et gîtologie du zircon.	p.15
8) Luminescence du zircon.	p.16
9) Spectre d'absorption visible et origine de la couleur.	p.17
10) Les inclusions.	p.19
11) Les traitements du zircon.	p.20
12) La taille.	p.22
13) Le zircon en tant qu'imitation.	p.22
III/- Matériaux et méthodes employés	p.23
1) Échantillons.	p.23
2) Microscope.	p.25
3) Spectroscope à main.	p.25
4) Balance hydrostatique.	p.25
5) Dichroscope.	p.26
6) Lampe UV.	p.26
7) M.E.B.	p.26
8) Gemmeter.	p.27
9) Microsonde Raman.	p.27
10) UV-Vis.	p.27
11) Radioactivité	p.27
IV/- Résultats	p.28
1) Gemmologie classique, inclusions.	p.28
2) Luminescence UV.	p.32
3) Radioactivité.	p.33
4) M.E.B.	p.33
5) Spectrométrie Raman.	p.37
6) Absorption UV-Vis.	p.41
VI/- Discussion	p.43
V/- Conclusion	p.45
VII/- Références bibliographiques	p.46
VIII/- Annexe	p.49
1) Raman	p.50
2) M.E.B.	p.64
3) UV-Vis	p.75

<u>I/- Introduction</u>

Le zircon est une pierre que l'on rencontre rarement dans la joaillerie.

J'ai pu constater, lors de différentes recherches, qu'elle est fréquemment chauffée afin d'en modifier la couleur.

C'est une pierre dont on ne parle pas beaucoup dans la littérature gemmologique, dont les caractéristiques physiques et chimiques sont peu documentées et pour laquelle il n'existe aucune monographie.

On assimile le zircon à un substitut du diamant de par son éclat et son brillant, et son nom est souvent utilisé à tort pour désigner l'oxyde de zirconium synthétique qui lui, est produit industriellement.

Je trouve pourtant que le zircon est une pierre qui mérite d'être mise en valeur, car l'on peut retrouver à l'état naturel de très beaux cristaux possédant un très bel éclat dans une gamme de couleurs variées et de qualité gemme comme le montre la Figure 1.

Par ailleurs, c'est une pierre d'intérêt d'un point de vue scientifique, car il est possible grâce aux isotopes radioactifs de dater les roches et également de comprendre son état métamicte.

Dans ce mémoire, j'étudie un lot de 16 échantillons afin de mieux caractériser ce matériau gemme en général.

Figure 1 : Lot de zircons colorés. Collection MNHN, photo Rondeau.



II/- État des lieux

1) Propriétés du zircon

Les données ci-dessous (Tableau 1) sont tirées de nombreux documents dont : Bariand et al. (2005), Boitet (1935), Brown et al. (1988), Caruba (1978), Faulkner et Shigley (1989), Foucault (2007), Lasnier (1998), O'Donoghue (1991), Webster (1970).

Tableau 1 : Généralités de base sur les caractéristiques optiques et physiques du zircon.

Classe chimique	Silicate	
Sous classe chimique	Nésosilicate	
Composition chimique	$ZrSiO_4$ avec souvent traces d'U et Th.	
Couleur	Naturels : rouge, brun, jaune, vert, bleu, incolore. Naturels chauffés : incolore, bleu clair, jaune.	Zircon "haut" :
Éclat	Adamantin.	processus de
Transparence	Transparent à opaque	désintégration lié aux
Système cristallin	Quadratique, holoèdre	pas ou peu débuté.
Groupe de symétrie	4/m2/m/2m	
Réseau de Bravais	Centré I	
Morphologie	Cristaux prismatiques, généralement à base carrée ou rectangulaire et terminés par des pyramides. Cristaux bi-pyramidés : relativement courants et il arrive qu'ils ressemblent à des octaèdres réguliers.	<u>Zircon "bas" ou</u> <u>"métamicte" :</u> Zircon ayant subis la désintégration
Clivage	Imparfait à indistinct selon {110} et {111}.	partielle ou complète
Cassure	Irrégulière à conchoïdale.	cristallin au cours de
Dureté « Mohs »	Allant approximativement de 6,5 pour les zircons bas (métamictes) à 7,5 pour les zircons hauts (non métamictes).	millions d'années.
Densité	De 3,9 à 4,8.	
Trait	Gris clair à blanc.	Les propriétés optique
Indice de réfraction	Allant approximativement entre 1,78 et 1,91 pour les zircons bas et entre 1,92 et 1,99 pour les zircons hauts.	fortement selon l'état dit "haut" ou "bas" de
Biréfringence	Peut aller de zéro pour les zircons métamictes à 0,059 pour les zircons hauts.	la pierre.
Pléochroïsme	Généralement léger, excepté dans les zircons bleus traités par chauffage dont les couleurs de dichroïsme sont bleu à incolore.	
Dispersion	Forte, jusqu'à 0,039.	
Caractère optique	U+, les zircons métamictes sont pratiquement isotropes.	

'a

2) Étymologie du nom zircon

Le schéma ci-dessous (Figure 2) récapitule l'évolution des termes liés au nom « zircon ». Ces informations sont tirées de Forestier (1993) ainsi que Bariand et Poirot (1998).

Figure 2 : Arbre généalogique représentant l'évolution du nom zircon, notamment en occident roman, en partant du grec huakinthos.



3) Synonymes et appellations erronées

Les synonymes qui suivent sont tirés de Fourestier (1999) et sont classés par ordre alphabétique.

Acorite = Zircon. Adelpholite, Adelpholith = Zircon. Aerstedtida = Zircon avec du titane. Alvaite, Alvite = Zircon métamicte avec de l'hafnium. [Högtveitite]. Anderbergite = Zircon. Archinowit, Arshinovite, Arshinowit, Arsinovit = Zircon métamicte. Auerbachite, Auerbaquita = Zircon. Azorite = Zircon. Beccarite = Zircon. Caliptolith, Calyptolite, Calyptolyn, Kaliptolin, Kaliptolite, Kalyptolith = Zircon. Cerkonier, Cerkonire = Zircon. Ceylon granat = Zircon. Ceylon Zircon = Zircon. Ceylonese Zircon = Zircon. Ceyloni Gyémant = Zircon. Ceylonian Zircon = Zircon. Circone, Circonio = Zircon. Circonius Hyacinthus = Zircon. Cirtolit, Cirtolita, Cyrtolite = Zircon métamicte. Crateritis = Zircon. Cyprine = Zircon. Diamant brut = Zircon. Diamant de Matara = Zircon. Diokrom, Diochrom = Zircon. Egetettcirkon = Zircon synthétique chauffé. Engelhardite, Engelhardtite = Zircon. Erdmannite = (d'après Esmark) Zircon modifié. Faux Diamant = Zircon. Gélcirkon = Zircon métamicte. Gel-Zircon, Gelzircon = Zircon métamicte. Giacinto = Zircon [Hyacinth]. Giargone = Zircon [Jargon]. Grenat à prisme quadrilatère = Zircon. Hafniumzirkon = Zircon avec de l'hafnium. Hagatalite, Hagatolite = Zircon pauvre en zirconium. Heldbergite, Heldburgita, Heldburgite = Zircon. Hiacint = Zircon.High Zircon = Zircon. Hoegtveitite, Högtveitite = Zircon avec de l'hafnium. Högtoveitite = Zircon. Hyacinth Vraie = Zircon. Hyazinth, Hycinth, Hyacinte = (d'après de Lisle) Zircon. Hydrosilicate de zircone = Zircon. Hydrozircon, Hydrozirkon = Zircon altéré, hydraté.

Jacint, Jacinth, Jacynth, Hyacinthe = Zircon. Jacinta la Bella, Hyacinthe la Bella = (d'après Cronstedt) Zircon. Jacinto = Zircon. Jacinttopaz, Hyacinthtopas = Zircon. Jamagucsilit = Zircon [Yamaguchilite]. Jarcon, Jargon, Jargon de Ceylan, Jargon de Ceylon, Jargon de diamant, Jargonium, Jargoon = Zircon. Kékcirkon = Zircon synthétique chauffé. Khagatalite = Zircon pauvre en zirconium. Lapis Lyncurius = Zircon. Leicht-Zircon = Zircon synthétique avec du thorium. Ligure = Zircon. Lime Columbite = Zircon. Linkurit = Zircon métamicte [pseudo zircon]. Low Zircon = Zircon métamicte. Low-Density Zircon = Zircon métamicte. Lyncurion = Zircon. Lyncurite = Zircon [pseudo zircon]. Malacon, Malakon = Zircon. Malacone = a) (d'après Cook) Zircon métamicte, b) (d'après Dana) Zircon hydraté. Matara Diamond, Matura Diamond, Mataraigyémant = Zircon chauffé. Melichrysos = Zircon. Meta-Zircon, Metazirkon, Metazirkon = Zircon [pseudo zircon]. Mock Diamond = Zircon. Naegite = Zircon à l'uranium et thorium. Octorutile = Zircon.Oerstedin, Oerstedite, Oerstedtite = Zircon métamicte. Ojamalit, Oyamalite = Zircon comportant des terres rares. Oriental Hyacinth = Zircon. Orvillit, Orvilita = Zircon modifié. Orvillite = (d'après Lee) Zircon modifié. Ostranite = Zircon. Policrasilita = Zircon. Polikraszilit, Polykrasilith = Zircon. Pseudo-Zircon = Zircon. Pseudozircon, Pszeudocirkon = Zircon métamicte. Pyramidal Zircon = Zircon. Ribeirite, Riberite = Zircon variable en yttrium. Silicate of Zirconia, Silicato de Zirconio = Zircon. Sparklite = Zircon. Starlight, Starlite, Sztarlit = Zircon chauffé. Stremline = Zircon. Sziamiakvamarin = Zircon. Tachiafaltit = Zircon avec thorium. Tachyaphaltite = Zircon radioactif. Tantalate de Chaux = Zircon. Taquiafaltita = Zircon hydraté. Topacio Hialino = Zircon. Topazius = Zircon.

Topazius Clarus Hyalinus Jargon = Zircon [Jargon]. Topazius Flave Rubens Hyacinthus = Zircon [Hyacinth]. Turmali = Zircon. Vermeille = Zircon. Wirgîto = Zircon. Wisaksonite = (d'après Druif) Zircon métamicte [zircon bas]. Yamaguchilite, Yamagutilite = variété de zircon à plomb et hafnium. Yamazuchilith = variété de zircon à plomb et hafnium. Zircone = Zircon. Attention : en français, le mot « Zircone » signifie « Zirconia » en anglais, qui est l'oxyde de zirconium synthétique. Zircon-Favas, Zirkon-Favas = Baddeleyite. Zirconite, Zirkonit, = Zircon. Zircon-Jacinto = Zircon. Zirconoid, Zirkonoid, Cirkonoid = a) (d'après Ford) Zircon, b) (d'après Kostyleva) Zircon métamicte [pseudo Zircon]. Zircon-Pectolita, Zircon Pectolite, Zirkon Pectolith, Zircon Pektolith = Rosenbuschite. Zircon-Pyroxene, Zirkon-Pyroxen = Hiortdahlite, Lavenite, Rosenbuschite, Wöhlerite. Zircon- α = Zircon métamicte [Wisaksonite]. Zirkite, Cirkit = un mélange de Baddeleyite, Zircon et zircon modifié [Orvillite]. Zirkon, Cirkon, = Zircon.

À l'heure actuelle, la majorité des gens confond le zircon et l'oxyde de zirconium synthétique, alors que ces deux matériaux sont complètement distincts l'un de l'autre. En effet, alors que le zircon est un minéral d'origine naturelle, l'oxyde de zirconium synthétique, cubique est un matériau synthétique conçu pour imiter le diamant ou encore le zircon, et est également très employé dans l'industrie.

4) Morphologie du zircon

"Selon la nature et les conditions de cristallisation des roches où il apparaît, il présente des faciès cristallins très différents, ce qui permet d'établir une typologie du zircon fondée sur la morphologie (Pupin) (Figure 3 et 4). Telle ou telle morphologie caractérise telle ou telle roche ou type lithologique (plutonique, volcanique)" Lasnier (1998).

Il prend la forme d'un prisme carré terminé à chaque extrémité par une pyramide à base carré ou une combinaison de pyramides superposées.

Dans le cas où la zone du prisme carré est petite, on observe un habitus pseudo-octaédrique, mais habituellement, le prisme est allongé et l'habitus du cristal est prismatique.

Figure 3 : Types et sous-types fondamentaux de la classification (Pupin et Turco, 1972).



FORMES CRISTALLINES DU ZIRCON

Figure 4 : PL. XVIII, Journal des Mines, fasc. XXVI (brumaire an V, octobre-novembre 1796).



qu'il manquait une facette sur la figure 8 et qu'il y en avait une de trop sur la figure 9.

5) La structure, le signal Raman

Le zircon cristallise dans le système quadratique (Figure 5).

« Le zircon présente l'un des meilleurs rapports signal/bruit parmi les spectres Raman connus pour les minéraux mais il n'existe aucun pic dans la zone de 450 à 950 cm⁻¹» (Pinet et al. 1992).

Le spectre Raman diagnostique du zircon montre des pics situés à : <u>1008</u> 974 437 <u>355</u> 222 213 199 cm⁻¹ (Figure 6 et 7) et les plus intenses sont ceux à 355 et 1008 cm⁻¹. Peu d'articles ont pu être trouvés afin d'interpréter ce signal, tant pour un nombre d'ondes faibles que pour un nombre d'ondes élevées.



Figure 5 : Structure cristalline de zircon.



Figure 6 : Spectre Raman représentatif du zircon (Pinet et al. 1992).

Figure 7 : Spectre de zircon provenant d'Oaxaca au Mexique. Spectre réalisé par l'université du musée minéral d'Arizona (aucun texte n'est présent pour accompagner la figure) (RRUFF).



6) Propriétés chimiques et niveau de radiation

Le zircon a été d'un grand intérêt pour les gemmologues devant comprendre les variations d'indice de réfraction et de densité (Webster, 1970).

C'est un silicate de zirconium de formule chimique ZrSiO₄. En 1935, Boitet estimait que le zircon contenait environ 33,05% de silice et 66,71% de zircone.

« Les grands cristaux que l'on retrouve dans les pegmatites granitiques contiennent souvent des inclusions radioactives qui en dérangent les structures cristallines, les rendant opaques (malacons)» (Foucault, 2007).

Il peut contenir en remplacement isomorphique, des traces d'uranium, de thorium ou encore d'hafnium.

La détermination des rapports entre Th/U ou Pb/U sert à déterminer l'âge des roches, c'est pour cela que ce groupe est très important en géologie (voir par exemple le numéro d'"Elements" sur le Zircon).

La radioactivité naturelle se crée par la désintégration de traces telles que l'uranium, en radon.

Il n'est pas interdit d'utiliser des matériaux radioactifs en gemmologie, cependant il existe des normes comportant un taux de radiation à ne pas dépasser afin de limiter certaines manipulations qui pourraient s'avérer dangereuses.

7) <u>Géologie et Gîtologie du zircon</u>

Le zircon est extrêmement répandu dans la nature et est présent dans presque toutes les roches, soit à l'état primaire, soit à l'état hérité (roches sédimentaires) et dans des roches de tout chimisme et de toute basicité (Lasnier 1998).

De par sa dureté et son côté inaltérable, on le retrouve fréquemment concentré dans les alluvions métallifères où l'on trouve occasionnellement les gemmes libres de toute gangue.

On le retrouve également dans les alluvions des rivières des pays granitiques où il est un constituant fréquent des roches magmatiques.

Des cristaux avec des formes finement définies et un lustre très brillant sont trouvés dans les montagnes d'Ilmen au sud de l'Oural.

Même si les zones où l'on trouve du zircon sont planétaires, les zircons de qualité gemme sont trouvés dans des zones plus localisées sous forme de galets dans les dépôts alluvionnaires comme à Uralla, Sapphire, Inverell et d'autres endroits en Nouvelle Angleterre, New South Wale, Australie (Webster, 1970).

Des cristaux roulés quasiment blancs de zircons ont été trouvés à Emali en Tanzanie (http://www.geminterest.com/article.zircon.php).

Le minéral est trouvé en qualité gemme dans les pierres de Mogok, Myanmar (Birmanie), mais également au Sri Lanka, au Cambodge, en Thaïlande, au Vietnam.

Le Sri Lanka en fournit depuis plus de 2000 ans. Une petite ville au sud du Sri Lanka, qui en sortait une importante quantité lui avait donné le nom de diamant de Matara.

"Le principal gisement historique est celui du Sri Lanka, où les graviers gemmifères sont riches en zircons de toutes les couleurs ; ceux importés autrefois du royaume de Pegu provenaient des placers de Myanmar.

La région des hauts plateaux située sur les frontières du Laos, du Cambodge et de la Thaïlande est un important producteur de zircons gemmes qui subissent systématiquement à Bangkok un traitement thermique." (Bariand et Poirot 1998).

"Les plus importantes localités du Vietnam et de la Thaïlande pour les zircons qui sont en général taillés et vendus à Bangkok sont dans les districts de Kha, Champassak et Pailin." (Webster 1970).

Les zircons du Harts Range des territoires du Nord, Australie sont trouvés dans des volumes exploitables pour la taille.

8) <u>Luminescence du zircon</u>

"Des zircons naturels et synthétiques ont été étudiés en détail par Iacconi et Caruba (1984) par des méthodes de thermoluminescence. La plupart de l'émission observée est expliquée par le Dy³⁺ (Dysprosium) présent dans les naturels, ce qui donne lieu à des bandes étroites situées à 480, 580, 662 et 760 nm. Les variations de couleur de luminescence sont probablement dues à de petites quantités d'autres terres rares" (Hess, McMillan et al 1988).

Sous ultraviolets

Selon la longueur d'onde excitatrice, la fluorescence des zircons est variable (Tableau 2). En effet, certaines pierres paraissent inertes, tandis que d'autres vont fluorescer fortement.

Pour les zircons, la couleur qu'émet une pierre sous ultraviolets est toujours jaune moutarde avec des variations d'intensité, d'après Webster (1970).

Sous courte longueur d'onde, certaines pierres fluorescent d'un jaune-orangé intense.

En ce qui concerne les zircons de Harts Range en Australie, les violets fluorescent jaune-brun aux U.V.C ainsi qu'aux U.V.L.; aucune phosphorescence n'a été aperçue, cependant des zones bleues à blanches ont pu être observées sur quelques échantillons aux U.V.C. (Faulkner et Shigley, 1989).

Coulour de la pierre	Fluorescence				
Couleur de la pierre	UVC	UVL			
Rouge à orange-rouge	Jaune à orange (inerte à fort)	/			
Jaune à orange-jaune	Jaune à orange (inerte à modéré)	Jaune à orange (inerte à modéré)			
Vert	Généralement inerte	Généralement inerte			
Bleu /		Bleu clair (modéré)			
Marron	Rouge (inerte à très faible)	1			

Tableau 2 : Fluorescence et intensité observée en fonction de la couleur initiale de la pierre selon le « Gem Reference Guide, 1988 ».

9) Spectre d'absorption visible et origine de la couleur

Le spectre d'absorption du zircon a été observé pour la première fois par Church en 1866 (Webster, 1970).

Celui-ci est une des caractéristiques très marquée de ce minéral, et l'uranium en est un constituant pour de nombreux zircons.

Les spectres observables sont très variables et vont différer les uns des autres en fonction de la couleur des pierres. On peut ainsi y compter de une à deux raies et jusqu'à quarante raies d'absorption.

Les zircons bruns verts trouvés au Myanmar (Birmanie) exhibent un spectre riche où près de 40 lignes ont pu être notées pour une seule pierre.

Les zircons du Sri Lanka montrent un plus petit nombre de bandes, 14 étant le nombre généralement observé, alors que les pierres oranges de Uralla (New South Wales ; Australie), n'en montrent que quelques unes.

En France, les pierres rouges d'Auvergne paraissent comme dénuées de raies car elles sont métamictes. Cependant, une raie diagnostique du zircon se démarque dans le rouge à 653,5 nm et est pratiquement toujours présente (Figure 8 et 9).

Après traitement thermique, les zircons incolores, bleu ciel et dorés que l'on retrouve en Indochine présentent un spectre très faible.

Les bandes caractéristiques du zircon sont situées à : 691, 683, 662.5, 660.5, 653.5, cependant, malgré un nombre important de raies, les plus fortes et les plus persistantes sont à 621, 615, 589.5, 562.5, 537.5, 516, 484, 460 et 432.7 nm) (Figure 8).

Le spectre du type métamicte (bas) qui est pratiquement isotrope est moins bien défini, cependant, il est possible d'en affiner les bandes spectrales, ainsi que d'en faire apparaître d'autres en utilisant la technique de chauffage qui permet une restructuration du système cristallin initial (Webster, 1970).

Quelques rares variations de spectre peuvent être observées sur des zircons bas en présentant trois larges bandes dans le rouge à 691, 669, 653.5 nm la bande centrale étant la plus forte.

« Une autre variation qui curieusement n'a été vue que dans des zircons ayant un indice de réfraction de 1.82 et un poids spécifique de 3.98 montre une vague bande à 655 nm et une autre à 520 nm. » (Webster, 1970).

Figure 8 : Ensemble de spectres représentant approximativement ceux du zircon brun, vert métamicte et bleu traité thermiquement.

www	v.gen	ninter	est.com	-116	www	v.gen	ninter	est.com	i I
650 600	550	500	450	9 11 ¹⁴⁶	680 600	550	500	450	14 14 MIL

Spectre d'un zircon brun.

Spectre d'un zircon vert métamicte.



Spectre d'un zircon bleu traité thermiquement.

Figure 9 : Ces deux spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus en plaçant l'axe optique d'un cristal de zircon brunâtre pourpre de 37,1 ct, provenant de Harts Range, perpendiculairement et parallèlement au faisceau du spectromètre (Faulkner et Shigley 1989).



L'origine de la couleur provient pour les zircons bleus de l'U⁴⁺, et pour les rouges naturels de centres colorés de Nb⁴⁺ (Fritsch et Rossman 1987-1988). "Celle-ci provient également de l'U⁵⁺ (Vance et Mackey 1974) ou encore du V⁴⁺ (Demiray et al. 1970)" (Hess , McMillan et al 1988).

10) <u>Les inclusions</u>

Les zircons peuvent présenter diverses inclusions, mais les plus caractéristiques se retrouvent dans les zircons métamictes, comme les figures de tension, qui probablement dues au processus de

dégénération se rencontrent avec un angle de 57,5° (http://www.geminterest.com/article.zircon.php). Celles-ci mettent en exergue le prisme original ainsi que les faces bipyramidales.

Egalement due à l'isotropisation, les figures de tension en forme de disque (Figure 10) (Gübelin et Koivula 1986).

« Une isotropisation inégale peut donner lieu à des bandes parallèles qui elles aussi suggèrent une forme tétragonale.» (http://www.geminterest.com/article.zircon.php).

Le zircon présente parfois de la chatoyance (Webster, 1870; Gübelin et Koivula 1986), et certains zircons, surtout les métamictes, montrent un effet nuageux.

Le zircon présente souvent des inclusions solides diverses telles que : la monazite, la magnétite, la thorianite, l'hématite, la limonite, l'apatite, le diopside, de l'ilménite, etc. (http://www.geminterest.com/article.zircon.php; Bariand 2005), mais peut également présenter des inclusions liquides ou gazeuses.

On y observe souvent des «fantômes» marquant des reprises de cristallisation très espacées dans le temps (Gübelin et Koivula 1986; Bariand et al. 2005).

On y retrouve également des givres de guérison ainsi que des zones de croissance (Figure 10) (il existe une importante littérature sur celles-ci, dont (Webster 1870; Gübelin et Koivula 1986).

Figure 10 : Haut à gauche : fracture de tension; haut à droite : figure de tension en forme de disque; bas à gauche : givre de guérison; bas à droite : zones de croissance.



11) <u>Les traitements du zircon</u>

"Le traitement thermique du zircon est pratiqué depuis longtemps ; en 1821, Brard écrivait : « les jargons étant brûlés avec soin perdent leur teinte jaunâtre et deviennent blancs, tout à fait incolores et d'un éclat supérieur à celui qui leur est naturel.»" (Bariand et Poirot 1998).

Les zircons de couleur bleu, jaune et incolore aujourd'hui commercialisés sont pour la majorité des pierres brunes que l'on a chauffées.

Pour les zircons verts métamictes, le traitement thermique permet une réorganisation de la structure vers la structure cristalline de départ en provoquant une recombinaison des molécules dissociées en zircon cristallin. Cependant, l'effet d'un traitement peut être annulé si une trop longue exposition aux rayons ionisants a été effectuée (Bariand et Poirot 1998).

Les zircons naturels présentent peu ou pas de dichroïsme, à l'inverse des zircons traités thermiquement qui deviennent très dichroïques et plus fragiles aux chocs. "Ils s'égrisent beaucoup plus facilement au porter, notamment sur les arêtes de facettes" (Bariand et Poirot 1998).

"Que ce soient les zircons bas ou haut ou leurs intermédiaires, si ils sont chauffés vers 1450°C, leur densité tend à croître vers la valeur normale proche de 4,7 avec un indice normal et l'affinement des bandes du spectre d'absorption" (Webster, 1970).

Cependant, "les zircons métamictes traités à 1450°C peuvent soit se transformer en zircon haut, soit devenir des zircons bas de type extrême, tandis qu'ils gagnent en translucidité et en couleur verte." (Bariand et Poirot 1998).

Chauffage en atmosphère réductrice :

Des pierres de couleur brun-rougeâtre enfermées dans un creuset, chauffées en atmosphère réductrice à une température comprise entre 900 et 1000°C vont donner des pierres de couleur bleu ou incolore (Nassau, 1984) (Figure 11).

"Après ce traitement environ 30% seulement des pierres sont bonnes pour être transformées en gemmes." (Webster 1970).

Chauffage en atmosphère oxydante :

Des pierres incolores ou de couleur brun-rougeâtre enfermées dans un creuset perforé, chauffées en atmosphère oxydante à une température située vers 900°C vont produire des zircons rouges ou jaunes (Nassau, 1984) (Figure 11).

Des traitements comme ceux-ci peuvent cependant être critiques pour une pierre, car une sous chauffe va avoir tendance à produire des pierres incolores qui vont redevenir brunes avec le temps, et une sur chauffe va produire des pierres avec un aspect nuageux.

Si après avoir été chauffée une pierre obtient une couleur bleue moins bonne que celle des autres pierres, mais que la pureté est bonne, il est possible de refaire chauffer celle-ci afin d'en obtenir une meilleure couleur (Webster, 1970).

Une restauration de la couleur de tous les zircons de Harts Range peut être obtenue après avoir subi un traitement par irradiations (Faulkner et Shigley 1989).

Figure 11 : Ces deux schémas représentent le changement de couleur d'un zircon après avoir subi un traitement thermique ; (a) traitement thermique à basse température ; (b) traitement thermique à haute température ; la température est exprimée en °C (Nassau 1984).



12) <u>La taille</u>

Les zircons incolores sont dans la plupart des cas taillés en taille brillant afin de se rapprocher le plus possible du diamant.

Cependant, les zircons de couleur sont généralement taillés en taille brillant modifié (contient une seconde série de facettes sur le pavillon) ou en taille mixte (taille brillant sur couronne et taille en degrés sur pavillon).

13) <u>Le zircon en tant que substituts</u>

Le zircon est généralement utilisé comme substitut du diamant mais peut également ressembler à une vaste gamme de gemmes (Tableau 3).

Tableau 3 : Exemple des différents substituts possible en fonction des couleurs pour le zircon.

Zircon	Incolore	Orange	Jaune	Vert	Bleu	Violet
Substitut	Diamant	Saphir orange Spessartite Hessonite Spinelle Tourmaline	Tourmaline	Démantoïde	Aigue- marine parfois Saphir	Améthyste

Le zircon jaune et la tourmaline jaune n'étaient pas différenciés au Sri-Lanka il y a peu de temps encore (Bariand et Poirot 1998).

III/- Matériaux et Méthodes employés

1) <u>Échantillons</u>

J'ai étudié 16 échantillons, tous étant des pierres taillées à facettes au cours de cette étude (Tableau 4).

Tableau 4 : Tableau de présentation de 16 échantillons de zircon taillés à facettes provenant de quatre localités étant le Sri-Lanka, la Birmanie, le Cambodge et Madagascar.

N° échantillon	Photo	Couleur	Taille	Poids (ct)	Dimensions (mm)	Provenance
MR01		Jaune	Rond brillant	0,33	3,67x3,61x2,8	Sri-Lanka
MR02		Vert	Carré	0,24	3,18x3,13x2,43	Sri-Lanka
MR03	A Contraction	Vert-marron	Rond	0,28	3,58x3,58x2,62	Sri-Lanka
MR04	0	Jaune-orangé	Rond	0,21	3,9x3,87x2,22	Sri-Lanka
MR05	0	Vert	Ovale	0,92	5,78x4,92x3,05	Birmanie
MR06	Ó	Brun	Ovale	1,69	7x5,95x4,09	Birmanie
MR07		Brun	Ovale	2,78	8,68x6,93x4,19	Birmanie

MR08		Vert	Mi-rond	1,08	6,45x5,99x2,39	Birmanie
MR10		Brun-jaune	Ovale	3,49	9,26x7,48x5,37	Birmanie
MR11	Ø	Vert	Ovale	1,53	6,68x5,65x3,82	Birmanie
MR12		Brun	Ovale	1,56	7,08x5,97x3,72	Birmanie
MR13		Jaune	Ovale	1,7	7,9x6,52x3,08	Birmanie
MR14		Vert	Rond	2,19	8,49x8,4x3,77	Sri-Lanka
MR15		Brun	Rond	0,47	4,45x4,42x2,13	Cambodge
MR16		Bleu	Rond	0,79	5,57x5,51x3,34	Cambodge
MR17		Jaune-brun	Carré	0,72	4,81x4,73x2,98	Madagascar

2) Microscope

Afin d'observer plus en profondeur les échantillons et d'en démasquer certaines inclusions, j'ai utilisé un trinoculaire composé (comme son nom l'indique) de trois oculaires pour permettre la prise de photo des gemmes plus facilement et d'un éclairage à fibre optique.

> Microscope LEICA MZ6, Sortoscope by Nossigem avec Fibre optique Eurolex fiber optic light source EK-1. Grossissement ou zoom : 6,3x à 40x (oculaires 10x). Avec le zoom de l'appareil photo + le 3^{ème} œil, on obtient un grossissement allant de 34,02x à 216x.



3) Spectroscope à main

J'ai utilisé un spectroscope à diffraction Gem-A, pour observer les spectres transmis par les échantillons.

4) **Balance hydrostatique**

Afin de calculer le poids spécifique (ou densité) des échantillons, j'ai utilisé une balance hydrostatique fabriquée maison en utilisant pour cela, une balance électronique, une boule de lessive, du fil de pêche extra fin, deux capsules d'aluminium très fines et un socle en plexiglas.

Balance TANITA model 1210.



5) <u>Dichroscope</u>

Le dichroscope à calcite OPL que j'ai utilisé m'a permis d'observer le pléochroïsme plus ou moins important des échantillons testés.

6) Lampe UV

Afin d'observer la luminescence des échantillons, je me suis placé dans une « chambre noire » équipée d'une lampe UV émettant à 256 nm aux UV court (UVC) et 365 nm aux UV long (UVL).

Lampe UV A.KRÜSS (OPTRONIC) UV-Lamp UV240



7) <u>MEB</u>

L'utilisation d'un instrument permettant l'analyse des éléments présents dans les échantillons est importante, c'est pourquoi j'ai utilisé le MEB (Microscope Electronique à Balayage) JEOL 5800 LV du SMEBM (Service de Microscopie Electronique à Balayage et de Microanalyse X) de l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes), qui est équipé d'un EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) afin d'effectuer l'analyse élémentaire des matériaux.

Cet instrument m'a également été utile pour l'observation des zonations des zircons en cathodoluminescence (imagerie dans le visible en noir et blanc).

8) <u>Gemmeter</u>

L'indice de réfraction du zircon étant trop élevé pour être lu par un réfractomètre traditionnel, j'ai opté pour l'utilisation du Gemmeter (un micro réflectomètre infrarouge), qui quant à lui a la capacité de lire des indices compris entre 1,270 et 3,094 sans avoir besoin de liquide de contact entre la pierre et l'instrument.



9) Microsonde Raman

L'utilisation de la spectroscopie Raman est très utile pour déterminer de manière non destructrice la nature des matériaux gemmes et celle de leurs inclusions s'il y en a. Dans le cas des zircons, on peut aussi en déduire s'il y a métamictisation.

L'instrument utilisé est un Bruker RFS100, spectromètre Raman à transformée de Fourier, utilisant un laser Nd : YAG émettant à 1064 nm.

La plupart des spectres ont été réalisés sur une plage de nombre d'ondes allant de 0 à 3500 cm⁻¹, sauf les échantillons MR03, MR06 et MR14, sur une plage de 0 à 4000 cm⁻¹.

10) <u>UV-Vis</u>

Les spectres UV-visibles ont été mesurés sur un spectrophotomètre UNICAM UV- 4 avec les paramètres suivants :

- plage de longueur d'onde : 400-800 nm (visible).

-SBW: Spectral Band Width (largeur de bande spectrale) échantillonnage à 1 nm.

-vitesse d'acquisition à 120 nm/min.

11) <u>Radioactivité</u>

La radioactivité de tous les échantillons a été testée à l'aide de deux instruments appartenant à M. Yves Lulzac. Le premier est un scintillomètre transistorisé, modèle VL151, série :100B059, Vilber Lourmat. Les mesures sont exprimées en mR/h. Le second est un Gamamètre GMT14, série 459, N°.00882.

IV/- Résultats

1) Gemmologie classique, inclusions

J'ai observé sur mes échantillons un indice de réfraction allant de 1,81 (échantillon MR02) à 2,15 (échantillon MR15) (Tableau 5). J'ai tenté d'établir des relations entre l'indice de réfraction et la provenance. L'indice de réfraction des zircons provenant de Birmanie est supérieur à 1,9. En revanche, celui des échantillons provenant du Sri-Lanka est inférieur à 1,9 sauf pour l'échantillon MR03.

La densité moyenne se situe entre 3,9 et 4,8. J'ai constaté que mes échantillons allaient de 4 (échantillon MR02) à 4,88 (échantillon MR12) (Tableau 5). J'ai comparé la densité en fonction de la provenance. Les densités des échantillons provenant de Birmanie sont pour la majorité nettement supérieures à celles établies par les échantillons provenant du Sri-Lanka.

J'ai remarqué que l'IR est en relation avec la densité. En effet, on remarque que plus l'IR est élevé, plus la densité l'est également (Tableau 5).

Au spectroscope à main, le spectre du zircon retrouvé est typique de l'uranium (U) et reste assez faible.

Le pléochroisme est absent dans plusieurs pierres (MR01, MR02, MR03, MR04, MR05, MR06, MR07, MR08, MR11, MR14, MR15 et MR17), cependant il est présent dans d'autres (MR10 et MR12 en présentent un allant de vert à brun gris, MR13 a de faibles variations dans le brun vert et MR16 a un pléochroisme bleu et marron visible par le rondiste et par la table).

Tableau 5 : Résumé des résultats de gemmologie classique observés sur les 16 échantillons, comprenar	ıt
l'Indice de réfraction (Ir), la densité (D), le pléochroïsme ainsi que l'état bas ou haut de la pierre.	

N° échantillon	Ir	D	Pléochroisme	Haut/bas
MR01	1,876	4,71	/	Bas
MR02	1,81 à 1,85 (table non plane)	4	/	Bas
MR03	1,946	4,67	/	Haut
MR04	1,819	4,2	/	Bas
MR05	1,935	4,84	/	Haut
MR06	1,904	4,69	/	Bas
MR07	1,902	4,71	/	Bas
MR08	1,960	4,7	/	Haut
MR10	1,922	4,72	Vert à brun gris	Haut
MR11	1,935	4,64	/	Haut
MR12	1,937	4,88	Vert à brun gris	Haut
MR13	1,933	4,86	Faibles variations dans les bruns vert	Haut
MR14	1,880	4,21	/	Bas
MR15	1,95 à 2,15	4,7	/	Haut
MR16	1,930	4,65	Bleu et marron par le rondiste et la table	Haut
MR17	1,893	4,5	/	Bas

Inclusions et figures microscopiques : les principales inclusions et figures microscopiques sont présentées dans le tableau 6.

	Inclusions et figures microscopiques					
N° échantillon	Photos	Commentaires				
MR01		Zonations de croissance.				
MR02		Photo de gauche : givre sous la table. Photo de droite : divers inclusions aciculaires.				
MR04		Givre réfléchissant la lumière.				
MR06		Zone de couleur brune dans fissure. Réflexion totale.				
MR07		Givres de guérison.				

Tableau 6 : Inclusions et figures microscopiques dans les échantillons.

MR08	Doublage bien visible ; nombreuses inclusions probablement fluides.
MR10	Haut à gauche : Cavités. Haut à droite : Inclusions fluides biphases. Bas : Petit cristal en inclusion de nature indéterminée.
MR12	Photo de gauche : cavité à la surface (cassure). Photo de droite : petite inclusion arrondie, probablement fluide sous la cassure.
MR13	
MR14	Avec et sans éclairage latéral, grossissement maximum, inclusions aciculaires très fines, parfois disloquées et petite inclusion arrondie noire.

MR15	Photo de gauche : Givres de guérison réfléchissant la lumière. Photo de droite : doublage.
MR16	Spirales en pointillés : dislocations dissoutes ?
MR17	Bandes brunes parallèles.

Figures courantes : givres de guérison, inclusions fluides très petites dispersées. Les inclusions solides sont plus rares.

2) <u>Luminescence UV</u>

La totalité des échantillons testés présente une fluorescence aux UV courts, dont la dominante est la couleur orange (Tableau 7). J'ai également pu observer une fluorescence jaune pour les échantillons MR01, MR03, MR04 et MR17, ainsi qu'une verte pour les échantillons MR02 et MR14.

Aux UV longs, seuls les échantillons MR02, MR03, MR14 et MR15 ne fluorescent pas, mais tous les autres ont une fluorescence orange.

Aucune phosphorescence n'a pu être observée aux UV longs. Aux UV courts, seuls les échantillons MR13, MR15 et MR16 présentent une phosphorescence d'un blanc laiteux, très faible.

Tableau 7 : Résultats de luminescence UV des échantillons de zircon en fluorescence et phosphorescence aux UV courts et UV longs.

N° échantillon	Fluorescence		Phosphorescence	
	UVC	UVL	UVC	UVL
MR01	Jaune faible	Orange très faible	/	/
MR02	Vert très faible	1	/	/
MR03	Jaune faible	/	/	/
MR04	Jaune-orangé faible	Orange faible	/	/
MR05	Orange faible	Orange faible	/	/
MR06	Orange fort	Orange fort	/	/
MR07	Orange fort	Orange fort	/	/
MR08	Orange faible	Orange faible	/	/
MR10	Orange fort	Orange fort	/	/
MR11	Orange fort	Orange fort	/	/
MR12	Orange fort	Orange fort	/	/
MR13	Orange fort	Orange fort	Blanc laiteux très faible	/
MR14	Vert modéré	/	1	/
MR15	Orange modéré	/	Blanc laiteux très faible	/
MR16	Orange très faible	Orange très faible	Blanc laiteux très faible	/
MR17	Jaune faible	Orange très faible	/	/

3) <u>Radioactivité</u>

Aucun, ou trop peu de signal na été émit par mes échantillons. Par conséquent, aucune radioactivité représentative n'a pu être observée.

4) <u>M.E.B.</u>

A) Cathodoluminescence

La cathodoluminescence de mes échantillons est généralement homogène et plutôt modérée, ce qui est plutôt surprenant par rapport à ce qui a été vu dans la littérature (exemple : Figure 12 et Tableau 8). Cependant des zones de croissance sont plus ou moins prononcées pour les échantillons MR04, MR05, MR10, MR13, MR15 et MR16 (Figure 13, 14 et 15).

Il a pu être observé des canaux parallèles sur MR10 (Figure 16).

Toutes les images de CL prises sont présentées en annexe, seules les plus représentatives ont été choisies pour illustrer les résultats principaux.

B) Analyse élémentaire

Tous les échantillons montrent une composition chimique typique du zircon : Zr, Si, O en proportion adéquate. Tous (sauf MR07 et MR11) mettent en exergue au moins un élément chimique en mineur ou trace : hafnium pour MR01, MR02, MR03, MR04, MR05, MR06, MR08, MR10, MR12, MR13, MR14, MR15, MR16, MR17, uranium pour MR01, MR02, MR03 et MR10. Seul MR08 présente des traces de thorium (Tableau 8).



Figure 12 : Échantillon MR17 observé en Cathodoluminescence (CL) homogène et modérée.



Figure 13 : Échantillon MR15 observé en cathodoluminescence (CL). Lignes de croissance bien nettes NW-SE, et lignes de déformation plastique sécantes N-S, plus discrètes. On note également une ligne de déformation en bas à gauche.



Figure 14 : Échantillon MR05 observé en Cathodoluminescence. Zones de croissance faible en parallèles NE-SW.



Figure 15 : Échantillon MR10. Zones de croissance observées en cathodoluminescence.



Figure 16 : Échantillon MR10. Canaux parallèles observés en électrons secondaires (SE).

N° échantillons	Observations	Cathodoluminescence	Impuretés chimiques
MR01	Pas de zonation	Homogène	Hf, U
MR02	Pas de zonation	Homogène	Hf, U
MR03	Dépression rectangulaire Différence de relief (pas de cathode) Tâches grises en surface table	Homogène	Hf, U
MR04	Légères zonations	Homogène	Hf
MR05	Nombreuses zonations	Faible Non homogène	Hf
MR06	Pas de zonation	Homogène	Hf
MR07			Rien
MR08		Homogène	Hf Traces de Th
MR10	Plein de canaux parallèles Zones de croissance	Homogène	Hf, U
MR11	Pas de zonation	Forte Homogène en BSE	Rien
MR12	Pas de zonation	Homogène	Hf
MR13	Figure de croissance Lignes de déformation plastique	Non homogène	Hf
MR14		Homogène	Hf
MR15	Zonation très forte avec Contraste au maximum : figures de croissance et lignes de déformation plastique	Plus forte que les autres	Hf
MR16	Fortes zonations	Non homogène	Hf
MR17	Pas de zonation	Homogène	Hf

Tableau 8 : Résultats obtenus au M.E.B. : cathodoluminescence et EDS.
5) Spectrométrie Raman

On retrouve sur mes spectres les principaux pics caractéristiques du zircon qui sont situés à 199, 213, 222, 355, 437, 974, 1008 cm⁻¹, (Figures 17 et 18) avec de très légères variations en position (Tableau 9). Cependant, j'ai pu constater que les pics à 199 et 213 cm⁻¹ étaient peu intenses par rapport au reste de la série.

N'ayant pas trouvé de documentation sur les spectres Raman du zircon au delà de 2000 cm⁻¹, j'ai trouvé intéressant d'aller voir ce qui se passait au delà de cette valeur. C'est pour cela que mes spectres présentent un nombre d'ondes allant jusqu'à 3500 et 4000 cm⁻¹, pour présenter une vision plus étendue des spectres (Figure 19 et Tableau 9). Ainsi, j'ai tout d'abord pu remarquer qu'aucun pic n'était présent entre 1050 et 2600 cm⁻¹.

Les signaux les plus fréquents au delà de 2600 cm⁻¹ sont situés aux environs de 2657, 2727 et 2948 cm⁻¹.

Certains liens peuvent être observés entre les positions des pics des différents échantillons. En effet après avoir dressé le tableau, j'ai pu me rendre compte que certaines valeurs apparaissaient uniquement pour certains échantillons. J'ai alors pu constater que mis à part l'échantillon MR08, tous ceux qui présentent une position de pic à 2657 cm⁻¹ en présentent également à 2947 cm⁻¹, et proviennent tous de Birmanie.

Les deux échantillons provenant du Cambodge ainsi que celui de Madagascar présentent quant à eux une même position de pic située à 2842 cm⁻¹.

Certaines positions de pics n'apparaissent qu'une seule fois, c'est le cas pour les échantillons :

- MR02 : 2864; 2914 cm^{-1} .
- MR08 : 783; 1169; 1560 cm⁻¹.
- MR12 : 648 cm^{-1} .
- MR11 : 2686; 2964; 2995 cm⁻¹.
- MR13 : 3022 cm^{-1} .
- MR16 : 2632; 2663; 2974; 3001; 3020; 3213 cm⁻¹.

Toutes ces valeurs n'apparaissent pas dans le Tableau 9, cependant il est possible de les observer en annexe.

Seul l'échantillon MR12 présente un large artefact instrumental superposé avec un pic situé à 2736 cm⁻¹. Cet artefact situé au delà de 1050 cm⁻¹ n'a pas été corrigé (cf. annexe).

Les échantillons MR02, MR08 et MR12 présentent une petite bande large en dessous de 1050 cm⁻¹.

Tous les spectres mettent en exergue une large bande en superposition de un ou plusieurs pics située audelà de 1050 cm⁻¹. Les superpositions les plus prononcées se retrouvent sur les échantillons MR02, MR08 et MR15 (cf. annexe).

Ces superpositions de bandes et de pics sont le reflet de l'état de la pierre avec une partie cristallisée (sous forme de pic) et une partie partiellement déstructurée (sous forme de bande).

N° échantillon	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)																			
MR01	Pas de signal.																			
MR02						970														
MR03							995				2746								3247	3303
MR04	Pas de signal.																			
MR05	83		218	355	438	972		1007	2657		2748						2950			
MR06	83		224	355	436	972		1007	2655	2735					2877		2949	3049		
MR07			224	355	436	972		1007	2655	2733							2945			
MR08									2657		2752									
MR10		199	222	355	436	972		1007	2655	2723					2877		2945			
MR11		200	224	357	440	972		1007	2655	2727		2775	2815		2879		2947	3051		
MR12				355		974		1007		2736										
MR13			224	357	438	972		1007		2729			2821							
MR14											2752								3253	3303
MR15				357				1009		2733			2821	2848	2877	2896				
MR16		200	224	357	440	974		1009		2735	2752	2789	2821	2842	2875	2896				
MR17							997				2750			2842					3246	3303

Tableau 9 : Recensement des différents nombres d'ondes trouvés pour chaque échantillon.

Figure 17 : Les graphiques MR13 et MR16 représentent tous deux le spectre caractéristique du zircon. La position des pics Raman de MR16 est détaillée sur les figures 18 et 19.







Figure 18 : Détail du spectre présenté Figure 17 sur la plage 100 à 1100 cm⁻¹

Figure 19 : Détail du spectre présenté Figure 17 sur la plage 2000 à 3500 cm⁻¹



6) Absorption UV-Vis

J'ai mesuré le spectre d'absorption des échantillons qui se prêtaient bien à cette mesure : MR06, MR08, MR10, MR14, MR15, MR16 et MR17 (Tableau 10 et Annexe). Les autres ne donnaient aucun signal exploitable. Les spectres établis sont cohérents avec ceux de Rossman (http://minerals.caltech.edu/FILES/Visible/zircon/Index.htm) et celui de Faulkner et Shigley (1989). Il m'a été possible d'établir certaines relations : certains pics s'observent sur tous les spectres (654 nm, le plus intense), d'autres non (Tableau 10).

La figure 20 montre un spectre dominé par de nombreux pics fins d'absorption.

D'autres figures spectrales sont observées : on retrouve un léger continuum d'absorption sur les spectres MR06, MR08, MR14 ainsi que MR17 et un fort continuum d'absorption sur les spectres MR10 et MR15 (de plus en plus fort du rouge vers l'UV), comme sur les figures 20 et 21.

J'ai également parfois observé des bandes larges comme sur la figure 21 qui montrent cinq positions de bandes larges centrées vers 466, 512, 603, 670 et 737 nm.

Afin d'avoir un spectre plus linéaire, les artefacts des échantillons MR06, MR08, MR10, MR14, MR15 et MR17 ont été corrigés (cf. annexe).

N° échantillon	Longueur d'onde (nm)																				
MR06				482	512	539				592				654					689		768
MR08	422	433		484	512	538		563		590		615	621	653	660		678	683	691		
MR10	422	433		484	512	538	542	563		590		615	621	653	660		678	683	691		
MR14		433		482	512	539		563	571	592				654					690		768
MR15			466		512				570	594	603			654		670				737	766
MR16														653							
MR17				483	515	536				590				654					689		765

Tableau 10 : Classement des différentes longueurs d'ondes trouvées aux UV-Visible pour les échantillons MR06, MR08, MR10, MR14, MR15, MR16 et MR17.

Figure 20 : Spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon MR08.



Figure 21 : Spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon MR15. Les deux figures spectrales qui en ressortent sont d'une part un fort continuum (de plus en plus fort du rouge vers l'UV) et d'autre part cinq larges bandes situées vers 466, 512, 603, 670 et 737 nm.



VI/- Discussion

A) Indices de réfraction et densité

L'indice de réfraction des zircons provenant de Birmanie est supérieur à 1,9. Un seul échantillon montre un indice à 2,15, très élevé, ce qui suggère une erreur de mesure. En effet cette valeur est très supérieure aux valeurs les plus élevées signalées dans la littérature.

En revanche, celui des échantillons provenant du Sri-Lanka est inférieur à 1,9 sauf pour l'échantillon MR03.

Les densités des échantillons provenant de Birmanie sont pour la majorité nettement supérieures à celles établies par les échantillons provenant du Sri-Lanka.

Une certaine corrélation entre l'IR et la densité a pu être observée (Tableau 5 et Figure 22) : on remarque que plus l'indice de réfraction est élevé, plus la densité l'est également. Cette proportionnalité n'est pas parfaite mais se dessine assez bien. On retrouve ici les différences entre les zircons bas et haut.



Figure 22 : Mise en évidence de la relation entre l'IR et D.

B) Fluorescence

La quasi-totalité des échantillons fluoresce orange à jaune. Lorsque Webster décrit une fluorescence jaune moutarde, cela pourrait correspondre à l'orange retrouvé avec mes échantillons.

L'origine de la fluorescence orange est difficile à expliquer dans la mesure où je n'ai pas mesuré de spectres de fluorescence.

C) De l'uranium dans les zircons

Au spectroscope à main, le spectre du zircon retrouvé est celui typique dû à l'uranium (U). Or, il n'a été possible d'observer de l'U en EDS que sur quelques échantillons. Pour expliquer ce paradoxe, soit ces raies d'absorption ne sont pas dues à l'U, soit très peu d'U suffit pour que l'on puisse voir ces raies, et ce très peu n'est pas détectable au M.E.B. De plus aucune radioactivité n'a été mesurée dans nos échantillons.

D) Raman

Selon les spectres de Pinet et al. (1992), aucun pic n'est présent dans la zone allant de 450 à 950 cm⁻¹, or, même si la quasi-totalité de mes spectres conforte cette observation, l'échantillon MR08 se démarque en montrant une large position de pic vers 783 cm⁻¹.

Au Raman, l'origine du signal entre 2000 et 4000 cm⁻¹ n'est pas décrite dans la littérature. Il est possible que ce signal soit dû à la métamictisation, le réseau étant désorganisé peut émettre des vibrations différentes.

La présence d'eau ou d'inclusions fluides peut également en être la cause, car l'eau montre souvent un signal Raman dans cet ordre de fréquence. Il est assez difficile d'interpréter ces pics, d'une part car leur position peut varier d'un échantillon à l'autre (par exemple, le pic vers 2730 varie de 2723 à 2736 cm⁻¹), d'autre part car tous ces pics ne sont pas présents sur tous les spectres.

Les spectres des zircons hauts présentent, dans l'ensemble, un meilleur rapport signal sur bruit avec des positions de pics plus fins par comparaison avec les spectres des zircons bas ; ces derniers quant à eux, contiennent un signal plutôt faible et des positions de pics moins bien définies.

Il n'y a pas de relations haut/bas en rapport au signal/bruit. Par contre les bas ont des pics dans l'ensemble plus larges et les hauts plus fins, à l'exception notable de MR06, MR07 et MR08 ; le spectre de MR08 est haut avec des pics Raman très larges et ceux de MR06 et MR07 sont bas avec pourtant des pics assez fins.

V/- Conclusion

L'indice de réfraction varie entre 1,81 et 2,15 et la densité se situe entre 4 et 4,88.

Très peu de pléochroïsme a pu être observé et les couleurs qui en ressortent se trouvent dans le vert, le brun gris et également dans le bleu pour un échantillon.

Une fluorescence de couleur orange et jaune en majorité, ainsi que verte pour un échantillon a été observée aux U.V. courts, tandis qu'aux U.V. longs, seule une fluorescence orange en est ressortie pour l'ensemble des pierres.

Aux U.V. courts, seuls trois échantillons présentent une phosphorescence d'un blanc laiteux très faible et aucune phosphorescence n'a été observée aux U.V. longs.

Au MEB, une cathodoluminescence homogène et plutôt modérée peut être observée.

Mis à part trois échantillons, ils présentent tous de l'hafnium (Hf) en plus de la composition chimique de base (Zr, Si, O). De l'uranium (U) a également pu être observé pour certains ainsi que des traces de thorium (Th) pour un échantillon.

Tous les pics Raman caractéristiques du zircon ont pu être observés avec de très légères variations en position.

N'ayant trouvé de document présentant de spectre au delà de 1050 cm⁻¹, j'ai observé les spectres allant jusqu'à 4000 cm⁻¹. Un signal intense est systématiquement présent et met en évidence un massif de bandes larges combinées. L'origine de ce signal est inconnu et reste à déterminer, mais il pourrait être dû à la métamictisation.

On retrouve des signaux fréquents situés vers 2657, 2727 et 2948 cm⁻¹.

Les échantillons présentant une valeur à 2657 cm^{-1} en présentent également une à 2948 cm^{-1} et proviennent de Birmanie.

Seuls les échantillons provenant du Cambodge présentent une valeur à 2840 cm⁻¹.

Aux UV-Vis, les spectres sont cohérents avec ceux de la littérature. Un pic situé à 654 nm est observé sur tous les spectres. Un continuum d'absorption de plus en plus fort du rouge vers l'UV est présent, mais variable selon les spectres.

VI/- References

- Bariand P., Cesbron F., Geffroy J. (2005) Minéraux et fossiles: Les minéraux, leurs gisements, leurs associations, leurs utilisations. Tome 2 : minéraux de concentration d'éléments communs et d'éléments rares. Hors série n°21, CEDIM édition, 260 pages.
- Bariand P., Poirot J.P. (1998) Larousse des pierres précieuses. Larousse, France, 285 pages.
- Blackburn W.H., Dennen W.H. (1997) Encyclopedia of minerals Names. Mineralogical association of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, 360 pages.
- Boitet A. (1935-1946) Traité pratique du bijoutier-joaillier.Librairie Garnier Frères, Paris, 312 pages.
- Bonewitz R.L. (2005) Roches et Minéraux.ERPI, Canada, 360 pages.
- Brown G. Jr., Hochella M., Stebbins J., Waychunas G., Calas G., Petiau J., Ghose S., Hawthorne F., Caruba R. (1978) Morphologie de zircons synthétiques: corrélations petro génétiques. The Canadian mineralogist, Vol.16, p315-323.
- Faulkner M.J., Shigley J.E. (1989). Zircon from Harts Range, northern territory, Australia. Gems and Gemmology, Vol.25, No.4, p.207-215.
- Forestier F.H. (1993) Histoire d'un des gisements de gemmes le plus anciennement connu d'Europe Occidentale : saphirs, grenats et hyacinthes du Puy-en-Velay (43) (Le Riou Pezzouilloux, commune d'Espaly-Saint-Marcel). L'éveil de la haute Loire, Le Puy-en-Velay, 75 pages.
- Forestier F.H. Données sur l'histoire des gemmes, de leurs sources et de leur commerce. p.27-28.
- Foucault A. (2007) Guide du géologue amateur. Dunod, Paris, 250 pages.
- Fourestier de J. (1999) Glossary of Minerals Synonyms. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, 435 pages.
- Fritsch E., Rossman G.R. (1987-1988) An update on color in gems. Gems and Gemmology, Fall 1987, Vol.XXIII, No.3, pp.126-139; Spring 1988, Vol.XXIV, No.1, pp.3-15; Summer 1988, Vol.XXIV, No.2, pp.81-103.
- Gem Reference Guide, 1988, published by Gemmological Institute of America, 270 pages.
- Gübelin E.J., Koivula J.I. (1986) Photoatlas of inclusions in gemstones. ABC Edition, Zurich, 532 pages.

- Hahn T. (1983) International Tables For Crystallography. Volume A Space-group symmetry. Theo Hahn Ed., D. Reidel publishing company, Dordrecht: Holland/Boston: U.S.A., 854 pages.
- Harley S.L., Kelly N.M. (Février 2007) Zircon tiny but timely, Elements, Vol.3, number 1, p.13-18.
- Hauy R. (1797) Observation sur les pierres appelées jusqu'ici, par les naturalistes, Hyacinthe et Jargon de Ceylan. Annales de chimie, t.22, 30 avril 1797, p.158-178, reproduit in extenso d'après le journal des Mines, fasc. XXVI (brumaire an V, octobre-novembre 1796) p83-96.
- Hess A., McMillan P., Hofmeister A., Kirkpatrick J., Rossman G. (1988) Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology.Reviews in Mineralogy, Vol.18, Paul H. Ribbe, printed by book crafters, Inc, Chelsea, Michigan.
- Lasnier B. (1998) Polycopié DEUG B2. Matériaux de l'écorce terrestre.
- Nassau K. (1984) Gemstone Enhancement, Butterworth edition, printed and bound by Butler and Tanner Ltd, p.172-173.
- O'Donoghue M. (1991) Roches et Minéraux. Éditions Atlas, France, 224 pages.
- Pinet M., Smith D., Lasnier B., Schubnel H.J. (1992) La Microsonde Raman en Gemmologie. Revue de Gemmologie a.f.g., numéro hors série, p.42.
- Rondeau B., Smith D.C. (juin 2002) Non- destructive *in situ* identification of gemstones on two "Navaratna" jewels by MRM Mobile Raman Microscopy, Art 2002, Anvers, Belgique.
- Sainte-Claire Deville H., Caron C. (1858) Zircon (ZrO2, SiO2). Dans <Synthèse des minéraux et des roches> par Fouqué F. et Michel Levy. Ed. G. Masson, Librairie de l'académie de médecine, p.115 et 116.
- Smith M. H., Balmer W.A. (summer 2009) Gems and Gemology, Gem News International, p.152-153.
- Webster R. (1970) Gems: their sources, descriptions and identification. Second edition, Butterworth and co. (publishers) Ltd, 836 pages.
- Webster R. (2006) Gems: their sources, descriptions and identification. Sixth edition edited by O'Donoghue M. aux editions Butterworth-Heinemann, p.284-288.

Sites internet consultés:

- http://fr.wikipedia.org/wiki/Zircon. Consulté le 26/04/2010.
- http://minerals.caltech.edu/FILES/Visible/zircon/Index.htm. Consulté le 8/10/2010.
- http://rruff.info/zircon. Consulté le 26/04/2010.
- http://www.attawaygems.com/NMFG/Lets_talk_gemstones_zircon.html. Consulté le 26/04/2010.
- http://www.geminterest.com/article.zircon.php. Consulté le 26/04/2010.
- http://www.mindat.org. Consulté le 18/05/2010.
- http://www.saint-hilaire.ca/fr/zircon.html. Consulté le 26/04/2010.

VIII/- Annexes







0,14 0,12 0,1 0,08 0,06 0,04 0,02

MR05

Nombre d'ondes (cm⁻¹)

Intensité Raman





















MR16

Nombre d'ondes (cm⁻¹)



MR17

Nombre d'ondes (cm⁻¹)

2) <u>M.E.B.</u>







MR02 : Cathodoluminescence.



MR03 : Cathodoluminescence.



MR04 : Cathodoluminescence.



MR05 : Cathodoluminescence.



MR05 : Cathodoluminescence.



MR06 : Cathodoluminescence.



MR07 : Cathodoluminescence.



MR10 : Cathodoluminescence.



MR10 : Cathodoluminescence.







MR10 : Imagerie en électrons secondaires. (SE)



MR11 : Cathodoluminescence.



MR12 : Cathodoluminescence.



MR13 : Cathodoluminescence.



MR15 : Cathodoluminescence.



MR15 : Cathodoluminescence.



MR15 : Cathodoluminescence.


MR16 : Cathodoluminescence.



MR16 : Cathodoluminescence.



MR17 : Cathodoluminescence.



MR17 : Cathodoluminescence.



Longueur d'ondes (nm)



76







