

Année 2010 – 2011

***DIPLÔME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE***

Présenté devant l'Université de Nantes,  
U.F.R. des Sciences & des Techniques

Par M. Emmanuel Thoreux

**Le vanadium trivalent ( $V^{3+}$ )  
en tant que colorant dans les gemmes.**

Soutenu publiquement le 07/06/2011 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, <i>Gemtechlab</i>	Examineur
M. H. Garcia-Guillerminet	Directeur, <i>GemParis</i>	Examineur
M. C. Ewels	Chargé de recherches	Examineur
M. C. Monnier	Maître de Conférences	Examineur
M. B. Lasnier		Invité

*«J'ai été aveuglé par l'éclaboussement soudain de la lumière »*

*Albert Camus, L'Etranger*

# Plan

## **Introduction**

### I- Etat des lieux sur le vanadium.

- A- Généralités
- B- Le vanadium dans le monde
- C- Comportement du vanadium
  - 1- Le comportement du vanadium dans l'eau
  - 2- Le comportement du vanadium dans les sols
- D- L'origine géologique du vanadium dans les émeraudes
- E- Le vanadium trivalent et son rôle dans la couleur des gemmes
  - 1- Lumière et couleurs
  - 2- L'ion vanadium trivalent,  $3d^2$
  - 3- Mécanisme de la coloration des gemmes par le vanadium trivalent
  - 4- Le vanadium trivalent et le changement de couleur
- F- Le vanadium trivalent et le chrome trivalent
- G- La tanzanite : un cas particulier.

### II- Etudes des gemmes acquises.

- A- Présentation des échantillons
- B- Méthodes
  - 1- Identifier l'échantillon par la gemmologie classique
  - 2- Détecter et quantifier le vanadium dans l'échantillon (MEB / EDS)
  - 3- Déterminer l'origine de la couleur de la gemme par l'étude de son spectre d'absorption dans le domaine du visible
- C- Résultats et interprétations
  - 1- Péridot du Pakistan (V1)
  - 2- Chrysobéryl synthétique à croissance horizontale par procédé Bridgman-Stockbarger, Russie (V2)
  - 3- Émeraudes de Salininhas, Brésil (V3)
  - 4- Tourmaline Uvite Trapiche de Zambie (V6)
  - 5- Kornéropine verte du Kenya (V7)
  - 6- Diopside vert vif de Tanzanie (V8)
  - 7- Corindon synthétique procédé Verneuil à changement de couleur (V9)
  - 8- Grenat tsavorite (V11)
  - 9- Trémolite (V12)
  - 10- Cyanite bleu-vert de Madagascar (V13)
  - 11- Grenat pyrope-spessartite à changement de couleur de Ceylan (FT139)

III- Discussion : L'origine géologique du vanadium trivalent dans les gemmes autre que les émeraudes

### IV- Conclusion

### V- Références bibliographiques

## Introduction

Depuis des millénaires l'homme confère aux gemmes de couleur des pouvoirs divins et magiques. Les plus belles pierres ornent les parures des plus grands monarques et chefs de nombreuses civilisations actuelles et passées. Les gemmes de couleur me passionnent depuis tout jeune et j'ai souvent voulu connaître l'origine de ces couleurs parfois si étonnantes.

Les causes de la couleur dans les gemmes sont diverses. Celles qui nous intéressent pour ce mémoire concernent les gemmes, qui lorsqu'elles sont pures chimiquement, sont souvent incolores. La présence même infime d'un métal de transition dans la structure peut colorer les minéraux comme le béryl, le corindon et la tourmaline (Fritsch & Rossman, 1987).

Le vanadium fait partie de ces métaux de transition. Seul le vanadium trivalent en tant que colorant sera traité dans ce mémoire, ainsi lorsque je parlerai de gemmes vanadifères, il s'agira de gemmes colorées par le vanadium trivalent. Les adjectifs vert-prairie (vert vif tirant sur le jaune), vert-gazon (vert moyen tirant sur le bleu) ou vert-pomme (vert vif clair) sont utilisés pour qualifier la couleur verte particulière des gemmes contenant du vanadium trivalent mais d'autres couleurs sont aussi possibles comme le bleu et le violet.

Le mémoire a pour but de faire un état des lieux des connaissances sur le vanadium trivalent comme colorant dans les gemmes, d'expliquer les différents mécanismes et phénomènes à l'origine de la couleur des gemmes contenant du vanadium trivalent à partir des connaissances actuelles et d'éprouver celles-ci à partir d'expériences et analyses d'échantillons de pierres colorées, a priori ou a posteriori, par le vanadium trivalent.

### I- Etat des lieux sur le vanadium et son rôle dans la couleur des gemmes

#### A- Généralités

La découverte du vanadium se fit en deux temps : Andrés Manuel Del Rio 1764-1849, professeur hispanique de l'école des mines du Mexique, fit la découverte à Zimapan, dans la région d'Hidalgo au Mexique, d'un minéral qu'il baptisa « plomb brun ». En 1801, il en isole l'oxyde d'un nouveau métal qu'il nomme d'abord panchromium à cause de ses propriétés proches du chrome puis érythronium à cause de sa couleur rouge après chauffage. Hippolyte-Victor Collet-Descotils, minéralogiste et chimiste français 1773-1815, analysa l'échantillon de Zimapan comme un chromate de plomb brun et on considéra en 1804 que ce nouveau métal était en fait du chrome impur (Durand, 1993).

Le vanadium a été découvert de façon certaine en 1830, dans un minerai de fer suédois, par Nils Gabriel Selström. C'est lui qui le nomma vanadium afin de rappeler l'origine suédoise de la découverte et faire état des riches colorations de ses dérivés (Durand, 1993). Vanadium vient donc de « *Dis des Vanir* » autre nom de Freyja, déesse scandinave de la beauté, de la fertilité et de la guerre. Appelée aussi « dame rouge » ou Vanadis, Freyja parcourt le monde sur son char tiré par des chats et pleure l'absence de son mari (figure 1) des larmes d'or qui se transforment en ambre lorsqu'elles tombent dans la mer (<http://fr.wikipedia.org/wiki/Freyja>).



**Figure 1: Freyja and Svipdag (Bauer, 1911).**

Friedrich Wöhler, chimiste allemand 1800-1882, montra à la suite de cette découverte que le minéral trouvé par Del Rio était en fait un Vanadate. L'échantillon du Zimapan fut perdu dans un naufrage au cours de son voyage vers le Royaume-Uni... Le vanadium métallique fut isolé pour la première fois par Henry Enfield Roscoe en 1867 (Durand, 1993).

 Pour les *chapitres B- Le vanadium dans le monde et C- Comportement du vanadium*, il existe un document très complet intitulé « Le vanadium et ses composés » de l'INERIS. J'ai décidé d'en extraire certains passages « entre guillemets » et d'en résumer certains autres en complétant parfois certaines informations avec l'exposé « Vanadium et composés » rédigé par David Voluer en 2009.

#### B- Le vanadium dans le monde

Comme le montre la figure 2, le vanadium est classé parmi les 22 éléments les plus répandus dans toute la lithosphère, est situé à des niveaux de concentrations peu élevés : 0,07 % en moyenne, pouvant aller jusqu'à 1 à 2 %.

« Le vanadium se rencontre dans la nature sous forme de composés chimiques et est présent dans plus de 65 espèces **de minerais**, dont 40 sont des vanadates, alliés à d'autres métaux.

Les minerais les plus souvent cités pour la métallurgie du vanadium sont les suivants :

- la patronite, la bravoite (Pérou), la sulvanite (Australie et USA), la davidite (Australie), la cuprodescloizite et la descloizite de Namibie et de Zambie,
- la carnotite, la roscoelite, extraites des roches gréseuses des plateaux du Colorado,
- les roches schisteuses phosphato-vanado-ferreuses du Wyoming et de l'Idaho (USA) sont des sources importantes pour la métallurgie du vanadium,
- la magnétite titano-ferreuse présente en Russie, en Chine, mais surtout dans la République Sud Africaine (à savoir que ces 3 pays constituent à eux seuls plus de 90% de la production mondiale en vanadium (Voluer, 2009)), devient aussi une source significative de vanadium pour l'Arkansas (USA) et le Canada, en raison de l'importance des réserves. »

Eléments	Symbole chimique	Croute terrestre (ppm)	Croute océanique (ppm)
Oxygène	O	466000	409310
Silicium	Si	277200	231000
Aluminium	Al	81300	84700
Magnésium	Mg	20900	46400
Sodium	Na	28200	20800
Soufre	S	260	nc
Chlore	Cl	130	nc
Potassium	K	25900	1250
Calcium	Ca	36300	80800
<b>Scandium</b>	<b>Sc</b>	<b>22</b>	<b>38</b>
<b>Titane</b>	<b>Ti</b>	<b>4400</b>	<b>9000</b>
<b>Vanadium</b>	<b>V</b>	<b>135</b>	<b>250</b>
<b>Chrome</b>	<b>Cr</b>	<b>100</b>	<b>270</b>
<b>Manganèse</b>	<b>Mn</b>	<b>950</b>	<b>1000</b>
<b>Fer</b>	<b>Fe</b>	<b>50000</b>	<b>81600</b>
<b>Cobalt</b>	<b>Co</b>	<b>25</b>	<b>47</b>
<b>Nickel</b>	<b>Ni</b>	<b>75</b>	<b>135</b>
<b>Cuivre</b>	<b>Cu</b>	<b>55</b>	<b>86</b>
<b>Zinc</b>	<b>Zn</b>	<b>70</b>	<b>85</b>
Yttrium-Cadmium	Y-Cd	200	<100
Lanthane-Lutécium	La-Lu	151	54
Hafnium-Mercure	Hf-Hg	7	<10

Figure 2 : Abondance des éléments de transition (en caractère gras) de la période 4 du tableau périodique de Mendeleïev dans la croute terrestre et la croute océanique (Burns 1993).

Des mesures faites dans différents types de **sols** montrent que la concentration en vanadium peut varier de 3 à 500 µg/g de minerai pouvant aller jusqu'à 680 µg/g en Espagne. Dans les sols de nombreux pays du monde la concentration en vanadium dépend de la concentration en fer.

Les **matières organiques** telles que la houille, la lignite ou le pétrole, qui ont des concentrations respectives moyennes en vanadium de 9,5 µg/g, 32 µg/g et 39 µg/g de matière brute, est une source potentielle de vanadium mais peu importante à l'échelle des minerais. A noter que certains gisements de pétrole contiennent des concentrations en vanadium bien supérieures (ex : USA 10000 µg/g).

Dans les **sédiments marins**, la concentration en vanadium varie de 20 à 200 µg/g d'extrait sec, les valeurs les plus élevées sont mesurées près des côtes. La concentration en vanadium dans l'eau de mer varie de 0,001 à 0,003 µg/g pouvant aller jusqu'à 0,029 µg/g, soit une concentration de 50000 fois inférieure à celle des sédiments marins. « Ceci s'explique par le fait que le vanadium se trouve sous forme de composés non solubles qui se déposent sur les fonds marins. » A noter également que les nodules polymétalliques qui tapissent le fond des océans contiennent du vanadium. Les fonds marins sont donc un lieu d'accumulation important en vanadium.

Dans l'air, le vanadium se trouve sous forme de particules et est essentiellement lié à l'activité humaine. Les concentrations sont non négligeables dans certaines zones géographiques mais quasi nulles à l'échelle du globe.

### C- Comportement du vanadium

« Le comportement du vanadium dans l'environnement est fonction de son degré d'oxydation. Le vanadium peut exister sous divers degrés d'oxydation : -1, 0, +2, +3, +4 et +5. Toutes les espèces ioniques du vanadium ont une forte tendance à se complexer et à s'adsorber sur les minéraux, les oxydes et les matières organiques. »

#### 1- Le comportement du vanadium dans l'eau.

« Le relargage naturel du vanadium dans l'eau, ainsi que dans les sols, se produit principalement en raison de la désagrégation des roches et de l'érosion des sols. Le vanadium est présent dans l'eau sous différentes formes chimiques. La mobilité des ions dans l'eau est probablement faible du fait de leur grande facilité à s'adsorber sur l'argile et à précipiter avec la matière organique, avec l'oxyde de manganèse et l'hydroxyde ferrique ou à se complexer.

Le vanadium existe généralement sous forme d'ion vanadyl (4+), en conditions réductrices, et sous forme d'ion vanadate (5+) en conditions oxydantes. Cette dernière forme constitue la forme la plus commune du vanadium dans l'environnement. En solution, cette forme correspond aux vanadates, qui peuvent se polymériser (pour donner principalement des dimères et des trimères), en particulier en solutions concentrées.

Ces espèces sont connues pour se lier fortement aux minéraux ou surfaces biogènes par adsorption ou complexion. En eau douce et en milieu réducteur, la forme la plus commune du vanadium est l'ion vanadyl  $V^{4+}$ ; en milieu oxydé c'est l'ion vanadate  $V^{5+}$  qui prédomine. Une adsorption relativement élevée du vanadium sur les sédiments et les particules en suspension dans l'eau est envisageable. En effet, il est estimé que seul 0,001 % du vanadium présent dans les océans persiste sous sa forme soluble (...). De plus, il peut être postulé que le biota marin peut contribuer à la sédimentation du vanadium de l'eau de mer par l'intermédiaire des coquilles, des granules fécaux et de la mue».

#### 2- Le comportement du vanadium dans les sols

« Dans l'environnement, la majorité du vanadium est retenue dans les sols principalement en association avec la matière organique. (...) La mobilité du vanadium dans les sols est sous la dépendance du pH. Elle est semblable à celle des autres métaux dans les sols neutres ou alcalins et diminue dans les sols acides. En présence d'acides humiques, les anions vanadate peuvent être convertis en cations vanadyl immobiles, conduisant à une accumulation locale de vanadium. (...) En milieu oxydant, et en conditions insaturées, une certaine mobilité est observée, mais en milieu réducteur, et en milieu saturé, le vanadium est immobile. Le cation pentavalent est beaucoup plus soluble que le cation trivalent, il est rapidement dissous par l'eau du sous sol et peut être transporté sur de longues distances (...). Les sols argileux contiennent plus de vanadium que d'autres sols. Dans les roches ferromagnésiennes présentes sous un climat humide, le vanadium reste à l'état trivalent ou est faiblement oxydé vers l'état quadrivalent relativement insoluble. Dans l'un ou l'autre cas, le vanadium se combine avec l'aluminium dans l'argile résiduelle. La lixiviation de ces argiles peut produire de la bauxite et des minerais de fer qui peuvent contenir 400 à 500 ppm de vanadium. Quand des roches ferromagnésiennes sont intensément oxydées dans un climat aride, une partie du vanadium se convertit vers l'état pentavalent ».

## D- L'origine géologique du vanadium trivalent dans les émeraudes

Le tableau ci-dessous (figure 3) présente une synthèse des éléments géologiques recueillis dans la littérature : La source de vanadium apparaît systématiquement liée à l'encaissant d'après Rondeau 2003.

Gisement	Encaissant	Protolithe de l'encaissant	Origine du fluide	Mineralisation associée à l'émeraude	Source proposée pour le V	Références
Salininhas, Brésil	Marbre, quartzite, itaribite, amphibolite, talcschiste	Sédimentaire métamorphisé	Métasomatose	Biotitites	Itabirites ?	Cassedanne et al. (1979), Giuliani (1997), Giuliani et al (1997a)
Panjshir, Afghanistan	Grès, dolomie, calcaire, schiste ardoisier, dykes gabbroïques	Sédimentaire métamorphisé	Pegmatitique ? Lessivage par des fluides sédimentaires ?	Quartz, ankérite, pyrite, albite, tourmaline, phlogopite	Schistes	Giuliani et al. (1997b), Sabot (2002), Bowersox et al. (1991)
Gandao, Pakistan	Dolomie dans calcaire et schistes verts	Sédimentaire métamorphisé	Pegmatitique	Quartz	?	Lawrence et al. (1989), Kazmi et al. (1989)
Emmaville, Australie	Schistes noirs à aluns et matière organique	Sédimentaire	Pegmatitique	Pegmatite à quartz, topaze, feldspath, mica, cassitérite, wolframite, arsénopyrite, fluorite	Matière organique	Schwarz (1991), Grundmann & Giuliani (2002), Brown (1984,1998), Kazmi & Snee (1989).
Colombie (dont La Pita)	Schistes noirs à aluns et matière organique	Sédimentaire	Lessivage par des fluides	Brèches de fracturation hydraulique à calcite, pyrite, albite	Matière organique	Branquet (1999), Giuliani (1997), Cheilletz (1998), Fritsch et al. (2002)
Eidsvoll, Norvège	Schistes noirs à aluns et matière organique	Sédimentaire	Pegmatitique	Pegmatite à quartz, topaze, albite, microcline, muscovite, fluorite	Matière organique	Schwarz (1991), Sabot (2002), Werner (2003), Kazmi & Snee (1989).

**Figure 3: Propositions de l'origine géologique du vanadium suivant la provenance des émeraudes vanadifères, les références sont citées dans Rondeau (2003).**

Pour que le vanadium trivalent soit présent dans une gemme il est nécessaire qu'il ait été disponible et en contact de la gemme lors de sa formation. Comme nous l'avons vu plus haut, le vanadium n'est pas libre dans la nature mais est associé à des roches ou de la matière organique. Il existe plusieurs processus géochimiques pour isoler et transporter le vanadium de la roche encaissante à la gemme en formation :

- Lessivage par des fluides
- Métasomatose
- Processus pegmatitique

Des études de terrains ont été entreprises pour certaines gemmes vanadifères, elles permettent de décrire leur environnement géologique et de définir les origines probables du vanadium responsable de la coloration de ces gemmes.

## E- Le vanadium trivalent et la couleur des gemmes

### 1- Lumière et couleurs

Lorsque la lumière, onde électromagnétique polychromatique, interagit avec la matière cristallisée, elle peut être absorbée, réfractée, réfléchi, transmise, décomposée, diffractée ou/et polarisée. La faculté d'absorption d'une partie de la lumière du visible par certaines matières cristallines nous intéresse ici particulièrement. En effet, une absorption partielle de la lumière dans le domaine du visible par un objet entraîne une transmission complémentaire de l'onde permettant à l'observateur de percevoir l'objet coloré.

Le mécanisme d'absorption se produit à l'échelle de l'atome et est régi par les lois de la physique quantique. Ce mécanisme est complexe car il prend en compte de nombreux paramètres.

La source lumineuse est importante et diffère si l'on parle de lumière du jour « D65 » (possédant beaucoup de bleu et donc très énergétique à l'échelle du visible) ou de lumière provenant d'une lampe à incandescence « A » (possédant beaucoup de rouge, moins énergétique); en effet certaines gemmes ont la capacité de changer de couleur en fonction de la source lumineuse et notamment celles devant leur couleur par la présence de cations dans la structure cristalline tel que le vanadium trivalent.

### 2- Le vanadium trivalent, 3d<sup>2</sup>.

Le vanadium est un métal de transition de la première série. Les métaux de transition sont souvent impliqués dans la coloration des gemmes grâce à leur configuration électronique particulière. Un métal de transition se définit comme un élément ayant une couche électronique 3d remplie partiellement. Ces éléments ont la propriété d'absorber en partie les ondes électromagnétiques de la région du visible dans les composés chimiques et les minéraux conduisant à leur coloration (Burns, 1993).

Le vanadium trivalent comporte 20 électrons dont 2 sur sa couche externe 3d. Comme l'illustre la figure 4, il existe 5 orbitales d :  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  symbolisés par  $t_{2g}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  symbolisés par  $e_g$ . Pour un ion libre, chacun des 2 électrons 3d du vanadium trivalent a la même probabilité de se comporter suivant l'une des 5 orbitales.

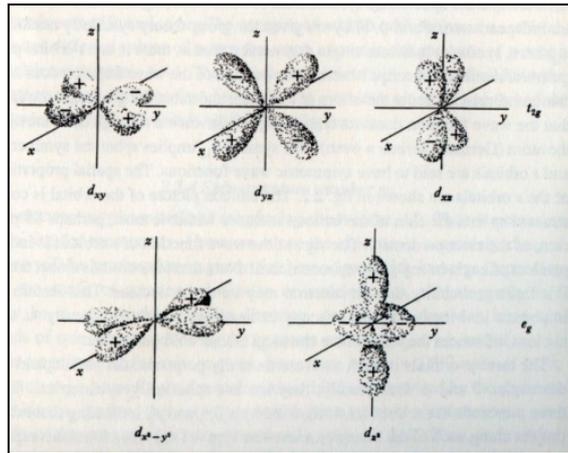


Figure 4 : Dessins montrant les 5 orbitales d (Burns, 1993)

Le vanadium trivalent, en tant qu'un ion libre, possède cinq niveaux d'énergie possible, appelés aussi termes spectroscopiques :  $3F$ ,  $3P$ ,  $1G$ ,  $1D$ ,  $1S$  où  $3F$  correspond au terme fondamental. Ces termes spectroscopiques sont dégénérés suivant l'environnement électrostatique de l'ion (figure 8,  $V^{3+}$ ). La théorie du champ cristallin aide à comprendre le comportement électronique du vanadium trivalent dans un environnement cristallin (Burns, 1993).

### 3- Mécanisme de la coloration des gemmes par le vanadium trivalent.

Dans les gemmes, le vanadium trivalent vient généralement se substituer à l'aluminium en coordination octaédrique ou pseudo octaédrique (Schmetzer, 1982), plus rarement il peut aussi se substituer au magnésium et au calcium chez les inosilicates. Le rayon ionique du vanadium trivalent (67 pm en coordination octaédrique / 53,5 pm pour l'aluminium trivalent) ainsi que sa valence sont favorables à son intégration dans les silicates et les oxydes.

En coordination octaédrique, la configuration des deux électrons 3d du vanadium trivalent est :  $(t_{2g})^2(e_g)^0$  où l'une des trois orbitales  $t_{2g}$  est inoccupée. Suivant cette configuration, l'état fondamental de chaque électron est symbolisé par  $3T_{1g}$  ( $3F$ ), voir figure 8. A partir de cet état fondamental et en coordination octaédrique, il existe 3 transitions électroniques autorisées pour le vanadium  $3+$ . L'énergie lumineuse provoque le passage d'un niveau fondamental à un niveau excité de l'électron (Burns, 1993).

Les 3 transitions électroniques par le vanadium en coordination octaédrique sont les suivantes :

- $3T_{1g}$  ( $3F$ )  $\rightarrow$   $3T_{2g}$  ( $3F$ ) (bande d'absorption  $\nu_1$ , se situe dans le visible),
- $3T_{1g}$  ( $3F$ )  $\rightarrow$   $3T_{1g}$  ( $3P$ ) (bande d'absorption  $\nu_2$ , se situe dans le visible),
- $3T_{1g}$  ( $3F$ )  $\rightarrow$   $3A_{2g}$  ( $F$ ) (bande d'absorption  $\nu_3$ , se situe dans l'ultra-violet).

Le graphique du haut de la figure 7 montre deux larges bandes d'absorption dans le domaine du visible provoquée par les transitions électroniques  $3T_{1g} \rightarrow 3T_{2g}$  ( $3F$ ) et  $3T_{1g} \rightarrow 3T_{1g}$  ( $3P$ ) du vanadium trivalent en coordination octaédrique ou pseudo-octaédrique dans un complexe hexahydrique. Ce sont ces mêmes transitions qui causent la coloration de la gemme (Schmetzer, 1978).

Dans les silicates et les oxydes, les maxima d'absorption  $\nu_1$  et  $\nu_2$  varient respectivement de 540 à 662 nm et de 375 à 444 nm (Schmetzer, 1982). Ces variations proviennent principalement de la distance entre le vanadium trivalent et les anions qui

l'entourent. Cette distance, aussi appelée intervalle M-O, fait varier la force du champ cristallin sur les électrons du cation vanadium trivalent. Comme l'illustre la figure 8, la force du champ induit par l'environnement du cation fait varier les niveaux d'énergie des orbitales.

Un autre paramètre peut décaler les maxima d'absorption  $\nu_1$  et  $\nu_2$  ( $V^{3+}$ ) vers des longueurs d'ondes plus petites, c'est celui de la contre polarisation des anions oxygènes causée par une interaction avec les cations avoisinants. En général, cet effet est plus faible pour les oxydes que les silicates. Cet effet de contre-polarisation peut être estimé en fonction des différents sites hôtes : Corindon  $\approx$  Spinelles < chrysobéryl < grenat  $\approx$  axinite  $\approx$  tremolite < pyroxène < béryl (Schmetzer, 1982).

Aussi, la concentration en cations dans la gemme joue un rôle dans le « shift » des maxima d'absorption (effet de concentration (Schmetzer, 1982)).

#### 4- Le vanadium et le changement de couleur.

Les gemmes à changement de couleur sont très appréciées des collectionneurs. En 1994, Liu et ses collaborateurs ont distingués quatre catégories de changement de couleur d'intensité variable.

Les corindons synthétiques à changement de couleur fabriqués par la méthode Verneuil ont le vanadium comme origine du changement de couleur (Hughes, 1990). Ces corindons appartiennent soit à la catégorie 1 (changement entre la lumière du jour (D65) et la lumière incandescente (A) uniquement), soit à la catégorie 3 (changement entre la lumière du jour, la lumière incandescente et la lumière fluorescente (F7)) comme le montre la figure 5 issu de Massi, 2005. L'absorption de la lumière par le vanadium (deux larges bandes centrées vers 400 nm et 575 nm) produit deux fenêtres de transmission vers 500 nm et 700 nm bien distinctes ce qui conduit au changement de couleur (figure 5).

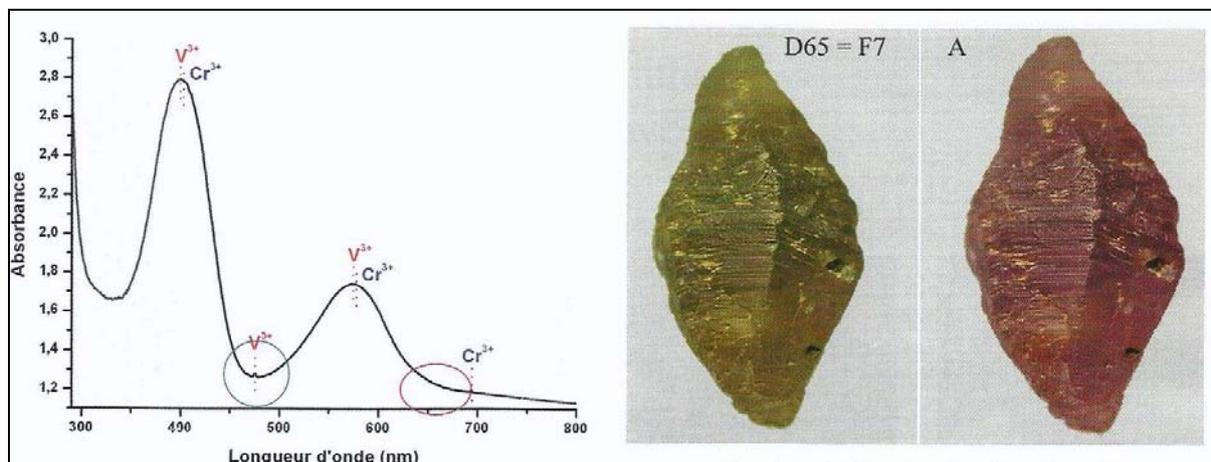


Figure 5 : Spectre d'absorption UV visible typique d'un corindon naturel à changement de couleur de la catégorie 3 et une photo correspondant à ce type de corindon (Massi, 2005).

Le grenat est aussi concerné par ce phénomène. Par exemple, certains grenats de Madagascar passent du bleu-vert en lumière D65 à pourpre en lumière A (Schmetzer et Bernhardt, 1989), ce même phénomène est aussi observable pour les grenats pyrope spessartite de Ceylan contenant du vanadium (Schmetzer, 1982). La figure 6 indique l'apparition d'une bande d'absorption vers 588 nm pour le pyrope vanadifère produisant deux fenêtres de transmission dans le domaine du visible. Ces fenêtres sont dues par le vanadium trivalent qui est donc à l'origine du changement de couleur.

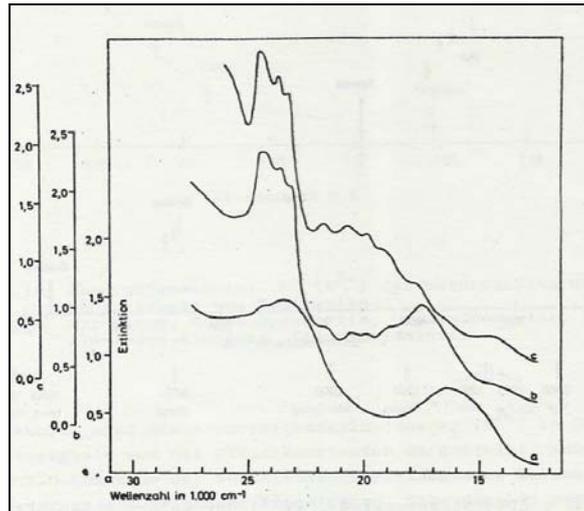


Figure 6 : Spectres d'absorption d'un grossulaire du Kenya (a) contenant 0.68% de vanadium trivalent, un pyrope à changement de couleur (verdâtre en lumière D65 et pourpre en A) de Ceylan (b) contenant 0.24% de vanadium trivalent et 0.11% de chrome trivalent, et une spessartite du Kenya (c) ne contenant pas de vanadium trivalent (Schmetzer, 1978).

#### F- Vanadium trivalent et chrome trivalent.

Parfois le vanadium trivalent et le chrome trivalent cohabitent dans une même gemme telle que l'émeraude, la tsavorite, la trémolite ou le diopside. Ces deux métaux de transition peuvent se disputer les mêmes sites vacants ou/et avoir plus d'affinités pour un site cristallin plutôt qu'un autre par des comportements cristalochimiques différents (Rondeau 2003). Ceci s'explique par les propriétés physiques et des configurations électroniques proches mais non identiques du vanadium trivalent ( $[Ar] 3d^2$ ) et du chrome trivalent ( $[Ar] 3d^3$ ) où  $[Ar] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

Pour une gemme donnée, les absorptions de la lumière causée par le vanadium trivalent et le chrome trivalent sont proches mais issues de transitions électroniques différentes comme le montre la figure 7 :

$3T_2 (F) \leftarrow 3T_1 (F) \equiv \nu_1 (V^{3+})$ , maxima d'absorption dans le visible,  
 $3T_1 (P) \leftarrow 3T_1 (F) \equiv \nu_2 (V^{3+})$ , maxima d'absorption dans le visible,  
 $3A_2 (F) \leftarrow 3T_1 (F) \equiv \nu_3 (V^{3+})$ , absorption en dehors du domaine du visible.

$4T_2 (F) \leftarrow 4A_2 (F) \equiv \nu_1 (Cr^{3+})$ , maxima d'absorption dans le visible,  
 $4T_1 (F) \leftarrow 4A_2 (F) \equiv \nu_2 (Cr^{3+})$ , maxima d'absorption dans le visible,  
 $4T_1 (P) \leftarrow 4A_2 (F) \equiv \nu_3 (Cr^{3+})$ , absorption en dehors du domaine du visible.

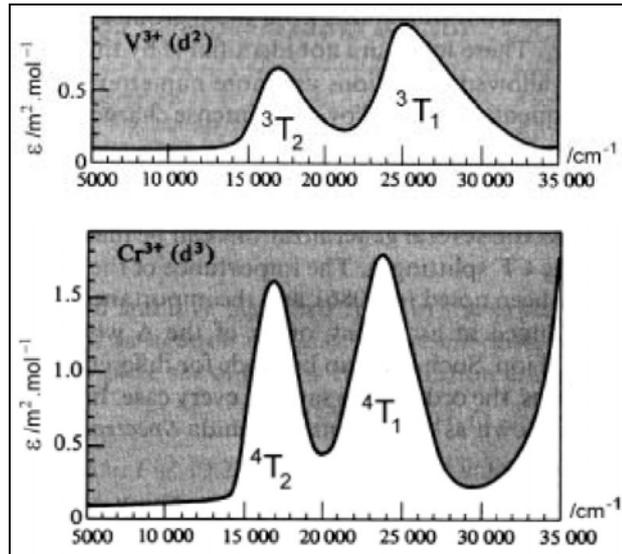


Figure 7: Spectre d'absorption du vanadium trivalent et du chrome trivalent dans un complexe hexahydrique en coordination octaédrique, <http://www.espci.fr/enseignement/download.php?e=cmi&id=78>)

De plus, pour les spectres des minéraux chromifères, en addition des deux absorptions dans le visible, on observe très souvent une succession de pics vers la bande  $\nu_1$ , correspondant aux transitions interdites de  $4A_2g \rightarrow 2E_g$  (2G). Pour les minéraux purement vanadifères, cette succession de pics est toujours absente.

L'énergie nécessaire pour provoquer ces transitions électroniques est dépendante du champ cristallin de la gemme comme le montre la figure 8.

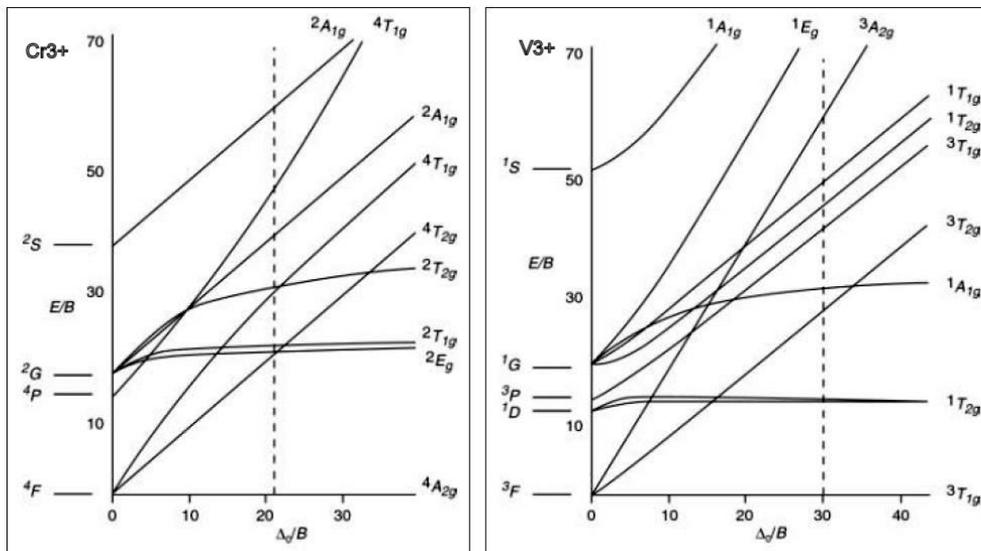
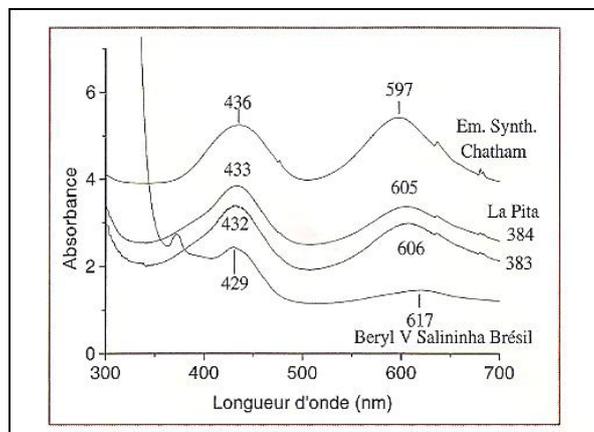


Figure 8 : Diagrammes de transitions électroniques du chrome trivalent (à gauche) et du vanadium trivalent (à droite) en coordination octaédrique modifiés d'après Tanabe & Sugano cité dans Burns (1993). L'énergie est fonction du paramètre de champ cristallin. Les droites à forte pente représentent des liaisons sensibles au champ cristallin. La droite en pointillé correspond aux paramètres de champ cristallin dans le béryl.

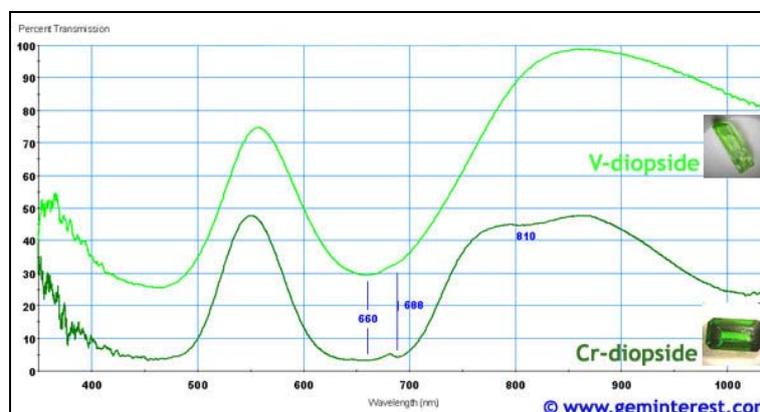
La présence simultanée dans la gemme de ces cations vanadium trivalent et chrome trivalent va entraîner la superposition des courbes d'absorptions, la coloration par le vanadium est renforcée par la présence substantielle du chrome; de même la coloration par le chrome sera intensifiée par l'apport de vanadium (Schmetzer, 1982). Les maxima d'absorption,

généérées par la présence simultanée de vanadium trivalent et chrome trivalent, sont intermédiaires par rapport aux pôles vanadifères et chromifères de la gemme en question, ce que montre la figure 9.



**Figure 9 : Absorption des émeraudes de la Pita dans le domaine visible, pour la lumière polarisée avec E perpendiculaire à c. Ces courbes sont comparées à celle d’une émeraude strictement chromifère (émeraude synthétique Chatham) et à celle d’un béryl strictement vanadifère (Fritsch et al, 2002).**

La figure 10 illustre la ressemblance relative entre un spectre de transmission d’un diopside vanadifère et celui d’un diopside chromifère. Cependant ces spectres ne sont pas identiques, il n’est donc pas étonnant que la couleur perçue pour ces deux diopsides soient également proches mais non similaire : vert vif tirant plutôt sur le jaune pour le diopside vanadifère et vert vif à profond tirant sur le bleu pour le diopside chromifère.



**Figure 10 : Spectres de transmission dans le domaine du visible PIR d’un diopside chromifère et d’un diopside admis comme vanadifère (Arlabosse, 2007).**

Le tableau ci-après (figure 11) résume, d’après la littérature, les positions des pics d’absorption dus au vanadium trivalent (à gauche) et du chrome trivalent (à droite) dans les gemmes qui seront étudiées pour ce mémoire. Les écarts de valeurs entre pôle vanadifère et chromifère diffèrent suivant l’espèce minérale : assez fort pour la trémolite ou la cyanite, plutôt faible pour le béryl ou le diopside. Les références sont citées dans Burns 1993 sauf pour les références suivantes : Hainschwang et al. 2007 et Fritsch & al. 2002.

Gemmes vanadifères	v 1, 3T2g (nm)	v 2, 3T1g (nm)	Références	Gemmes chromifères (Site de coordination)	v 1, 4T2g (nm)	v 2, 4T1g (nm)	Références
Péridot	N.C.	N.C.	N.C.	Péridot (M1)	592	426	Scheetz & White (1972)
Chrysobéryl	594 - 614	408 - 420	Schmetzer (1982)	Chrysobéryl (M2)	565	425	Mao & Bell (1975a), Farrell & Newnham (1965)
Béryl vert	≈625	≈420	Beckwith & Troup (1973)	Émeraude (oct)	620	425	Neuhaus (1960), Parkin & Burns (1980)
	16210	23310	Fritsch et al. (2002)				
Tourmaline	599 (I)	440 (II)	Schmetzer (1982)	Tourmaline (Mg)	588	417	Manning (1968a)
	610 (⊥)	418 (⊥)	Schmetzer (1982)				
	610	415	Hainschwang et al. (2007)				
Kornéropine	658	435	Schmetzer (1982)	Kornéropine (M4)	578	435	Schmetzer (1982)
Diopside	637	461	Keppler (1992)	Diopside (M1)	645	455	Mao, Bell & Dickey (1972)
Corindon	571 (II)	401 (II)	Mc Clure (1962)	Corindon (Ruby, oct)	551	405	Mc Clure (1962)
	573 (⊥)	398 (⊥)	Mc Clure (1962)				
Grossulaire (tsavorite)	606	424	Schmetzer (1982)	Grossulaire (oct)	606	435	Amthauer (1976)
Trémolite	645	444	Schmetzer, 1982	Trémolite (M1, 2, 3)	613	425	Neuhaus (1960)
Cyanite	588	400	Schmetzer, 1982	Cyanite (oct)	606	435	Langer (1988)
Pyrope-spessartite	576 - 568	X	Schmetzer, 1978	Pyrope (oct)	559	414	Amthauer (1976)

Figure 11 : Tableau comparatif des maxima d'absorption de gemmes vanadifères et de gemmes chromifères, tiré de Burns 1993.

#### G- La tanzanite : un cas particulier.

La tanzanite est une gemme à vanadium faisant partie de la famille de la zoïsite de formule chimique :  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{V})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ . Les cristaux naturels contiennent seulement 0,012 de vanadium trivalent par unité de formule et montrent une variété de couleur en lumière réfléchi (Hurlbut, 1969). Lorsque la zoïsite est chauffée en présence d'oxygène sa couleur devient bleue formant la tanzanite. L'origine de ce changement de couleur est causée par des changements d'état d'oxydation des ions vanadium dans la structure de la zoïsite. Des études menées par Tsang et Ghose en 1971, citées dans Burns 1993, démontrent la présence de vanadium divalent et vanadium trivalent en substitution aux ions calcium divalent et aluminium trivalent dans les zoïsites non chauffées ; et la possible formation d'ions  $\text{V}^{4+}$  ou  $\text{VO}^{2+}$  dans la tanzanite après chauffage en milieu oxydant.

## II- Etude expérimentale des échantillons.

### A- Présentation des échantillons.

N°	Intitulé	Poids (Carat)	Dimensions en mm (LxlxH)	Origine géographique	Photographie
V1	Péridot	10,19	11 x 7,6 x 11,6	Pakistan	
V2	Chrysobéryl synthétique brut (Croissance horizontale Bridgman)	19,3	29,5 x 11,3 x 8	Moscou, Russie	
V3	Béryl vert brut	12,59	9 x 9 x 18	Salininhas, Brésil	
V6	Tourmaline trapiche (coupe perpendiculaire à l'axe c)	0,61	6 x 6 x 1,5	Kavungu mine, Nord ouest de la Zambie	
V7	Kornéropine, taillée ovale	0,25	5,7 x 3,2 x 2,1	Kwale district, Kenya	
V8	Diopside, taillé ovale	0,26	4 x 2 x 1,6	Merelani, Tanzanie	
V9	Corindon synthétique Verneuil brut à changement de couleur	6,75	19 x 8 x 7	Société Djvahirdjian, Suisse	
V11	Grenat grossulaire tsavorite, taille rond	0,10	2,8 x 2,8 x 2	Kenya (origine probable)	
V12	Trémolite brut	1,66	6 x 2,5 x 13	Merelani, Tanzanie	
V13	Cyanite brut, polie naturellement	3,95	15,5 x 7,5 x 3,9	Madagascar	
FT139	Grenat pyrope-spessartite à changement de couleur, taille oval	0,59	5,7 x 4,7 x 2,5	Ceylan	

Figure 12 : Tableau des échantillons étudiés pour ce mémoire. Les photographies de V9 et FT139 ont été prises en lumière incandescente (à droite) et en lumière du jour (à gauche).

Les échantillons listés (figure 12) m'ont été donnés, vendus ou prêtés par des gemmologues ou négociants en gemmes confirmés. Certains de ces échantillons ont déjà fait l'objet d'études. Tous, en tout cas, ont été sélectionnés de par leur forte probabilité à contenir du vanadium comme colorant.

## B- Méthodes

L'étude expérimentale des échantillons sélectionnés s'est faite en trois étapes détaillées ci-après. Le but est de savoir si ces échantillons doivent leur couleur à la présence de vanadium trivalent.

### 1- Identifier l'échantillon par la gemmologie classique.

L'identification de la gemme est ici primordiale. Chaque espèce minérale a des propriétés physiques, optiques et cristallographiques bien déterminées. Comme expliqué précédemment, le vanadium trivalent doit son pouvoir colorant, entre autres, à un environnement cristallin particulier. Déterminer (ou confirmer) la nature de la gemme par la gemmologie dite classique est fondamental pour interpréter les résultats des méthodes de laboratoire qui viendront ensuite.

#### Instruments :

- Loupe à main : observation au grossissement x10,
- Photographie Canon Powershot A510 : lampe D65 sauf pour V9 pourpre et FT139 pourpre lampe A,
- Polariscopes : met en évidence (ou non) la polarisation de la lumière transmise par l'échantillon s'il est anisotrope optiquement.
- Réfractomètre Topcon : mesure le ou les indices de réfraction, la biréfringence, le caractère et signe optique de l'échantillon,
- Dichroscope couplé à une loupe x12: met en évidence (ou non) le pléochroïsme de l'échantillon,
- Lampes ultraviolet : mesure la luminescence de l'échantillon en UVC (254nm) et UVL (365nm),
- Balance hydrostatique : mesure la densité de l'échantillon.

### 2- Détecter et quantifier le vanadium de l'échantillon.

La détection d'éléments traces (<1%) comme le vanadium nécessite des méthodes analytiques de laboratoire. Il s'agit non seulement de détecter la présence de vanadium mais également d'en déterminer la proportion atomique par rapport à d'autres éléments chimiques comme le chrome, le fer ou le manganèse, eux aussi, souvent responsables de la coloration des gemmes.

Instrument : Microscope électronique à balayage (JEOL-5800 LV) équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie PGT (Princeton Gamma Tech) IMIX-PTS de l'Institut des matériaux Jean Rouxel à Nantes. Ce détecteur utilise un cristal de germanium « haute résolution » (115 eV) avec une fenêtre ultrafine en polymère.

L'échantillon est préparé (mise sur plot et métallisation à l'or palladié ou au carbone) et placé sous un faisceau d'électrons. L'impact des électrons sur une épaisseur d'un  $\mu\text{m}$  d'échantillon émet des photons X qui génèrent un spectre en fonction de l'élément chimique placé sous le faisceau d'électrons. Le détecteur placé près de la zone d'impact donne un signal

proportionnel à l'énergie du photon X détecté. Le signal est ensuite retravaillé par un logiciel de traitement des informations. La méthode a une précision de l'ordre de 1% et ne détecte pas les éléments légers que sont l'hydrogène, le bore, l'hélium, le béryllium ou le lithium.

Paramètres de mesure :

- Tension d'accélération de 20keV,
- Courant d'1 nA,
- Angle de vue du détecteur de 37°,
- Distance entre pièce polaire et surface de l'échantillon : 16mm,
- Temps d'acquisition variable suivant les échantillons (atténuation du signal/bruit).

Les résultats des analyses se composent d'une part d'un spectre montrant ou non la présence de vanadium et d'autre part d'un tableau montrant les proportions atomiques relatives des éléments chimiques. La teneur en oxygène est calculée par stœchiométrie et non à partir du pic de l'oxygène.

- 3- Déterminer l'origine de la couleur de la gemme par l'étude de son spectre d'absorption dans le domaine du visible.

Instruments :

**Spectromètre UV-vis-PIR UNICAM UV4** de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. C'est un spectromètre qui mesure l'absorbance en faisant défiler la longueur d'onde du faisceau incident. Son domaine spectral est de 200 à 900 nm, sa bande passante spectrale de 0,2 à 10 nm et son pas d'échantillonnage varie de 0,01 à 10 nm. Les lampes utilisées sont une lampe au deutérium pour les rayonnements UV et une lampe au tungstène pour les longueurs d'onde du visible et du PIR.

Paramètres de mesure :

- Pas d'échantillonnage : 1nm
- Temps d'accumulation 1 seconde par point (vitesse de défilement 1nm /seconde),
- Bande spectrale variant de 325nm à 820 nm,

Les mesures se présentent sous la forme de spectres montrant l'absorbance par cm d'échantillon en fonction du nombre d'onde en cm<sup>-1</sup>. L'orientation cristallographique de la gemme par rapport au rayon traversant n'est pas toujours indiquée faute d'information sur l'orientation de la taille.

**Spectrophotomètre UV-Vis-PIR Varian Cary 5G** : domaine spectral de 175 à 3300 nm, bande passante spectrale variant de 0,04 à 5 nm, échantillonnage variant de 0,02 à 10 nm, vitesse de défilement de 0,004 à 2000 nm/min, temps d'accumulation de 0,033 à 1000 s par point.

Paramètres de mesure :

- Pas d'échantillonnage : 1nm,
- Temps d'accumulation : 0,1 seconde par point (vitesse de défilement 10nm /seconde),
- Bande spectrale variable centré sur le domaine du visible,
- Mesure en lumière polarisée à l'aide d'un filtre polariseur ou non (spécifié) ; pour étalonnage le faisceau référent traverse également un filtre polariseur.

## C- Résultats et interprétations

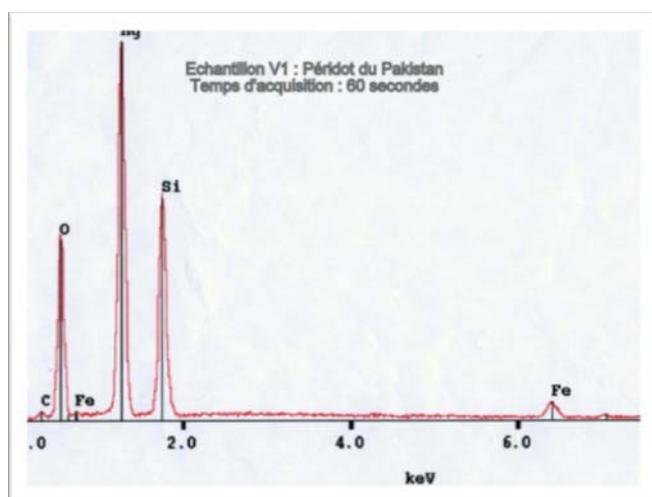
### 1- Péridot du Pakistan (V1).

L'échantillon V1 m'a été prêté comme un péridot du provenant du Pakistan. Sa couleur est vert-clair à vert-vif tirant vers le jaune en lumière incandescente. L'échantillon, brut et transparent, se présente sous la forme d'un cristal automorphe et n'est pas taillé. Sa densité est de 3,27 et son indice de réfraction est à peu près de 1,64 à 1,67 avec une biréfringence approximative de 0,03. Au polariscope l'échantillon rétablit tous les 90°. Son pléochroïsme est net de vert-bleu à vert-jaune. V1 n'est ni luminescent aux UV courts (254 nm) ni aux UV longs (365 nm). Des inclusions fluides et de petits cristaux répartis sur les plans incurvés sont observés à la loupe X10.

L'analyse chimique n'a pas détecté de vanadium (Figure 13). La proportion atomique de magnésium est bien supérieure au fer comme le laissait supposé son faible indice de réfraction. Le titane, le manganèse et le zirconium ont été détectés à moins de 0,1%.

Lors de la mesure de V1 par le spectromètre Unicam en UV visible, le faisceau de lumière non polarisé traverse l'échantillon perpendiculairement à la face 001 du cristal et parallèlement à l'axe b sur une épaisseur de 7,6 mm. Le spectre montre une succession de pics d'intensité et largeur plus ou moins importantes suivant un léger continuum croissant vers l'ultra-violet (figure 14).

L'échantillon a été également mesuré dans le domaine proche infrarouge par le spectromètre Varian 5G dans les mêmes conditions que pour les mesures avec Unicam UV4, le spectre montre une large bande d'absorption entre 909 nm et 1250 nm et une autre vers 1050 nm et 1100 nm, moins marqué car déformé par l'absorption « 909-11250 cm<sup>-1</sup> » (shift dans un continuum croissant), mais bien présente (Figure 15).



Eléments chimiques détectés	Pourcentage atomique de V1
Oxygène (O)	57,12%
Silicium (Si)	13,91%
Aluminium (Al)	0,44%
Magnésium (Mg)	27,36%
Titane (Ti)	0,03%
Manganèse (Mn)	0,05%
Fer (Fe)	1,01%
Zircon (Zr)	0,08%
Total	100,00%

Figure 13 : Spectre linéaire et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés obtenus par dispersion d'énergie de photon X d'un péridot du pakistan (V1).

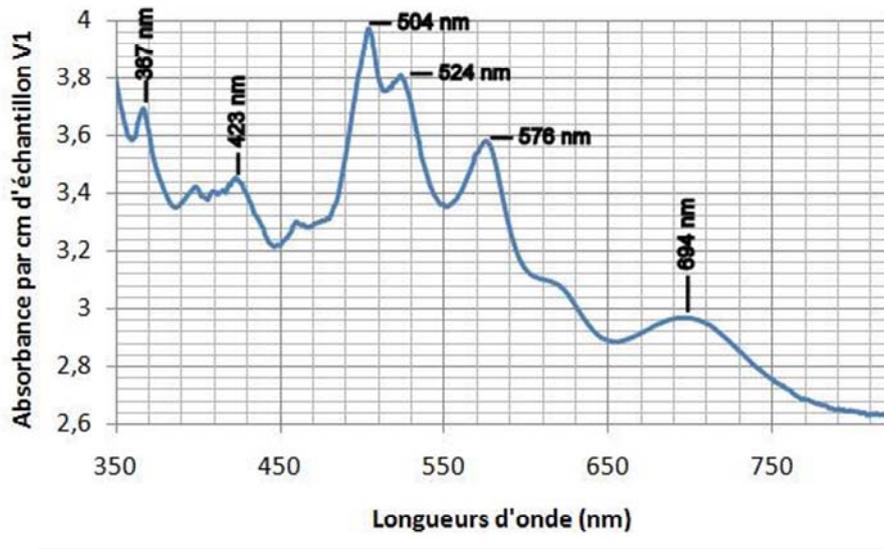


Figure 14 : Spectre d'absorption en lumière non polarisé en nm montrant l'absorbance d'un péridot du Pakistan (V1) par cm d'échantillon dans de domaine de l'UV visible (Spectromètre Unicam UV4).

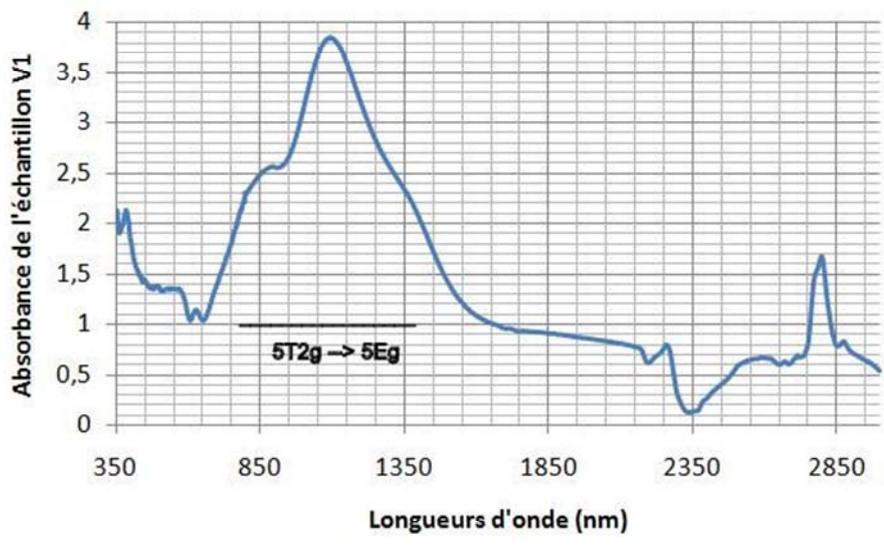


Figure 15 : Spectre d'absorption en lumière non polarisée montrant l'absorbance d'un péridot du Pakistan (V1) dans l'UV visible et proche infrarouge (Spectromètre Varian 5G).

#### Interprétation :

La couleur un peu inhabituelle de cet échantillon avait attiré mon attention, en effet de nombreuses gemmes vanadifères sont de couleur vert-vif. Les caractéristiques physiques et optiques de V1 sont conformes à celles du péridot. Les faibles indices de réfraction et la faible biréfringence indiquent une présence peu importante de fer (Hallot, 1996) et montrent que cette olivine penche du côté de la forstérite (pôle magnésien) ce que confirme l'analyse chimique : 1,01% pour le  $Fe^{2+}$  et 27,36% pour le  $Mg^{2+}$ .

L'analyse chimique ne révèle pas la présence de vanadium. L'allure du spectre en UV visible ne corrèle pas à celui d'un minéral vanadifère : le spectre de V1 présente en effet une succession de pics assez étroits dans le visible (figure 14) alors qu'un spectre de gemme

purement vanadifère consiste en deux fortes bandes d'absorption dans le visible. De plus, l'absorption en domaine proche infrarouge montre une large bande d'absorption entre 909 nm et 1250 nm et une autre vers 1050 nm et 1100 nm (figure 15). Ces bandes d'absorption correspondent à la transition électronique  $5T_{2g} \rightarrow 5E_g$  du  $Fe^{2+}$  respectivement inclus dans les sites de coordination M1 (Ci) et M2 (Cs) de l'olivine (Burns, 1993).

L'échantillon V1 ne tient pas sa couleur au vanadium mais bien au fer divalent présent en relativement faible quantité par rapport au magnésium. Le fer et le magnésium faisant partie intégrante de la structure cristalline du péridot.

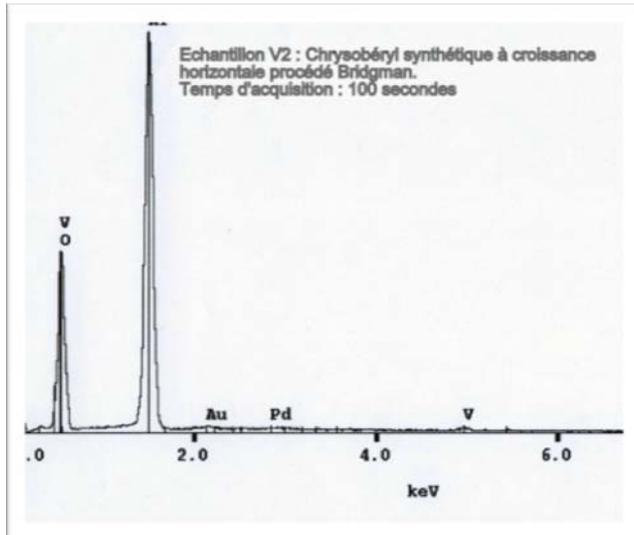
## 2- Chrysobéryl synthétique à croissance horizontale par procédé Bridgman-Stockbarger, Russie (V2).

L'échantillon V2, synthétique, m'a été prêté en raison de sa forte probabilité à contenir du vanadium trivalent à l'origine de sa couleur vert intense à vert foncé tirant vers le bleu. La synthèse de cristaux par le procédé Bridgman-Stockbarger est utilisée par l'industrie pour la fabrication de détecteurs semi-conducteur. La conductivité est produite en dopant le cristal par des éléments chimiques. V2 est un échantillon peu commun. Un morceau d'enclave métallique de quelques mm<sup>2</sup> est collé sur un côté. La matière est transparente avec plusieurs zones de fragilité courbes. L'échantillon a été coupé sur une épaisseur de 2 mm pour en faciliter certaines mesures (voir photo de V2, figure 15).

Sa densité est de 3,68 pour la partie sans la plaque métallique et de 3,71 avec la plaque métallique. Ses indices de réfraction sont de 1,74 pour le petit indice ; de 1,742 pour l'indice moyen et de 1,748 pour le grand indice. Sa biréfringence est de 0,08. V1 est biaxe positif, n'est pas luminescent aux ultra-violets. Il a un pléochroïsme net vert à bleu-vert. Il n'y a pas de changement de couleur significatif suivant la source lumineuse.

L'analyse chimique par dispersion d'énergie révèle la présence de vanadium à 0,28% pour une durée d'acquisition des données de 100 secondes. Sur le spectre de détection, on trouve les pics de l'or et du palladium utilisés pour la métallisation de l'échantillon, permettant aux électrons d'être évacués vers la masse lors de la mesure (figure 16).

Lors de la mesure spectrométrique en UV visible, le faisceau non polarisé traverse 0,2 cm d'échantillon perpendiculairement à la face possédant la plaque métallique. Le spectre de la figure 17 montre deux larges, régulières et symétriques bandes d'absorption avec des maxima  $\nu_2$  de 414 nm environ et  $\nu_1$  de 613 nm. Entre ces deux bandes se place une fenêtre de transmission qui correspond à un minima d'absorption aux environs de 500 nm. Il n'y a pas de pics successifs vers  $\nu_1$ , montrant l'absence de chrome trivalent. Au-delà d'une absorbance de 17 par centimètre d'échantillon, on observe l'apparition de bruit montrant les limites de détection de l'appareil. On observe également un petit palier vers 775 nm.



Éléments chimiques détectés	Pourcentage atomique de V2
Oxygène (O)	59,99%
Aluminium (Al)	39,73%
Vanadium (V)	0,28%
Total	100,00%

Figure 16 : Spectre et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés obtenus par dispersion d'énergie des photons X sur un échantillon de chrysobéryl synthétique à croissance horizontale procédé Bridgman (V2).

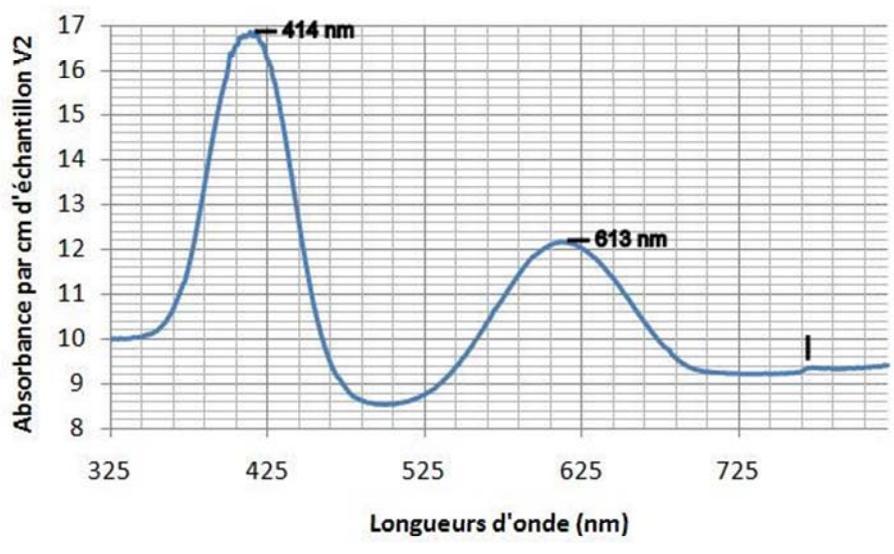


Figure 17 : Spectre d'absorption en nm montrant l'absorbance d'un chrysobéryl synthétique à croissance horizontale procédé Bridgman (V2) par cm d'échantillon.

Interprétations :

La gemmologie classique montre des caractéristiques correspondantes au chrysobéryl : biaxie positive, indices de réfraction et densité sont concordants avec la littérature.

Comme espéré, seul le vanadium trivalent a été détecté comme élément de transition de la première série. L'échantillon est donc bien vanadifère. Le chrysobéryl est un oxyde d'aluminium et de béryllium ( $BeAl_2O_4$ ). Cependant, le béryllium, élément léger, n'est pas détecté par l'appareil en revanche l'aluminium et l'oxygène sont bien détectés.

Les maxima d'absorption à 414 nm et 613 nm du spectre de V2 correspondent aux maxima du chrysobéryl à vanadium trouvés dans la littérature : de 594 à 614 nm pour  $v_1$  et de 408 à 420 nm pour  $v_2$  (Schmetzer, 1982). La fenêtre de transmission se situe aux environs de

500 nm c'est-à-dire dans le vert. La couleur verte de l'échantillon est due à la présence de vanadium trivalent.

### 3- Emeraude de Salininhas, Brésil (V3)

Les béryls verts de Salininhas sont connus pour contenir une forte teneur en vanadium par rapport au chrome (Rondeau, 2003). L'échantillon est un spécimen brut de taille et se présente sous la forme d'un cristal automorphe à base hexagonal. L'échantillon V3 est transparent à opaque. Les zones les plus limpides sont vert-clair à vert-vif. Des inclusions, rendant la pierre opaque, sont jaunes à brunâtres. On trouve aussi de nombreuses inclusions blanches à jaunâtres sous forme de flocons répartis dans la masse.

La densité mesurée est de 2,61 et l'indice de réfraction mesuré est de 1,58 environ. On observe, au dichroscope, un pléochroïsme faible à net de vert à vert-jaune. V3 n'est pas luminescent aux UV courts, en revanche, il y a une faible luminescence jaune avec une répartition hétérogène et avec turbidité aux UV longs. Au polariscope l'échantillon rétablit tous les 90° quand l'axe c est parallèle aux filtres (échantillon couché) mais ne rétablit pas quand l'axe c est perpendiculaire aux filtres (échantillon debout) ce qui est normal car V3 est opaque dans l'axe c.

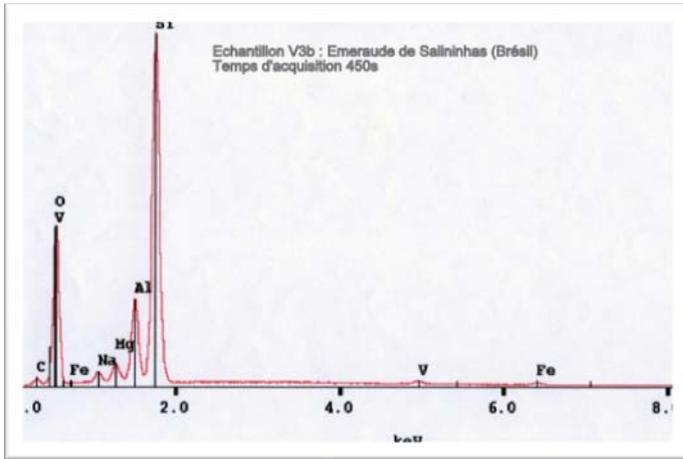
L'analyse chimique par dispersion d'énergie révèle la présence de vanadium et de fer à 0,18% pour une durée d'acquisition des données de 450 secondes. Le béryllium, un élément constitutif du béryl, n'est pas détecté (figure 18).

La figure n°19 montre les spectres d'absorption sur V3 ont été faites en lumière polarisée. Le faisceau incident traverse l'échantillon perpendiculairement à l'axe c. La courbe E perpendiculaire à c montre deux larges bandes d'absorption peu intenses dans le visible : la première a un maxima  $\nu_1$  de 653 nm assez centré et la seconde avec un maxima  $\nu_2$  à 426 nm incluse dans un continuum croissant vers l'UV ; entre les deux se place une fenêtre de transmission allant de 476 nm à 555 nm environ.

Le spectre d'absorption, E parallèle à c, a été descendu de 1 par rapport à l'absorbance de la courbe E perpendiculaire à c pour en faciliter la lecture. Vers 423 nm, on retrouve une légère discontinuité dans la pente. On observe une bande d'absorption au sommet plat où le point culminant se trouve à 566 nm. Pour le spectre E parallèle à c, on observe deux fenêtres de transmission : une vers 500 nm et une seconde vers 666 nm, cette dernière, plus profonde, montre un pic net mais peu étroit vers 620 nm. Pour les deux spectres il n'y a pas de pics successifs vers  $\nu_1$ , montrant l'absence de chrome trivalent.

#### Interprétation :

Les résultats de la gemmologie classique montre que V3 est bien un béryl. La forme du cristal est typique de celle du béryl. L'analyse chimique a révélé la présence de fer et de vanadium à proportion égale (0,18%). Le chrome n'a pas été détecté. Les spectres d'absorption en lumière polarisée montrent un pic d'absorption inclus dans un continuum relativement étroit vers 450 nm correspondant à l'absorption superposé du vanadium et du fer (Schmetzer, 1978). Le maxima d'absorption  $\nu_1$  est plus difficile à repérer car mouvant suivant le sens de polarisation du faisceau entrant : 653 nm, E perpendiculaire à c et 566 nm, E parallèle à c. Ce béryl est coloré par le vanadium trivalent, aidé par la présence de fer.



Eléments chimiques détectés	Pourcentage atomique de V3
Oxygène (O)	64,11%
Silicium (Si)	25,52%
Aluminium (Al)	6,61%
Magnésium (Mg)	1,86%
Sodium (Na)	1,48%
Vanadium (V)	0,18%
Fer (Fe)	0,18%
Zircon (Zr)	0,07%
Total	100,01%

Figure 18 : Spectre et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés obtenus par dispersion d'énergie des photons X sur un échantillon de béryl vert de Salinahas (V3).

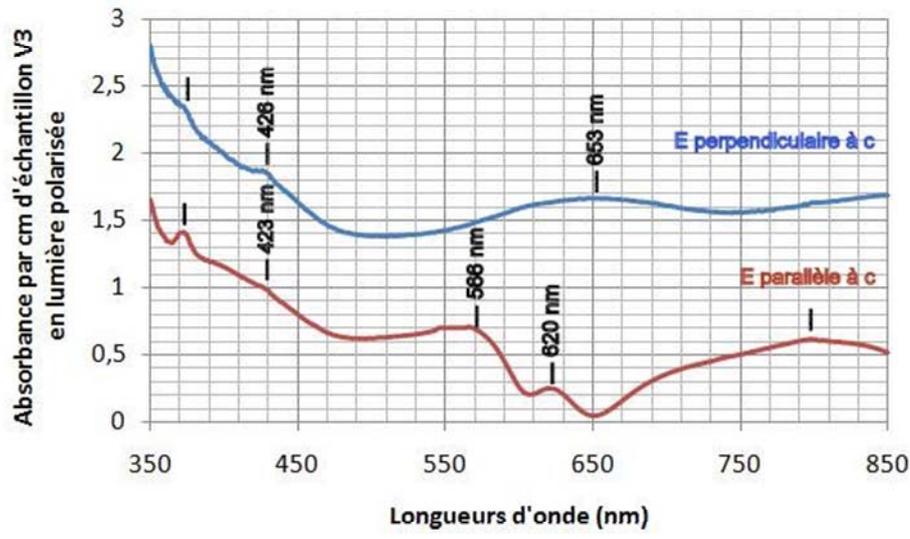


Figure 19 : Spectres montrant l'absorbance d'un béryl vert de Salinahas (V3) en lumière polarisée en fonction de la longueur d'onde.

#### 4- Tourmaline trapiche de Zambie (V6).

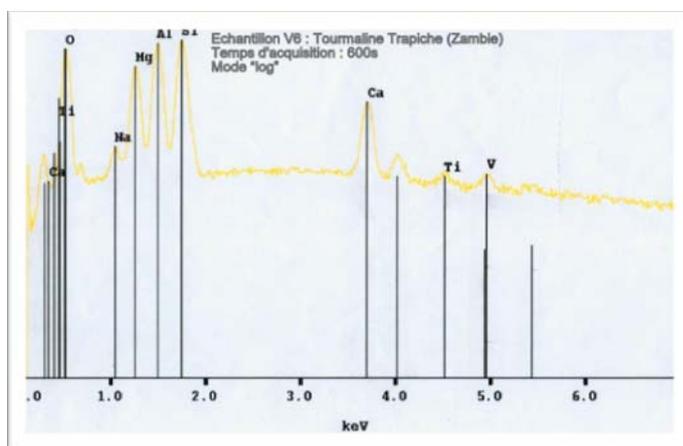
L'échantillon se présente sous la forme d'une tranche transversale de 1,5 mm d'épaisseur perpendiculaire à rapport à l'axe c. Il est de couleur vert-clair tirant légèrement vers le bleu dans les parties transparentes et noirâtre pour les parties opaques. Les parties noires, d'aspect fibreux, forment un motif géométrique de type trapiche plus ou moins continu

du centre à la périphérie de la tranche. On peut aussi observer des inclusions jaunâtres et de nombreux canaux à la loupe x10.

La gemmologie classique donne une densité de V6 de 2,86 ; un indice de réfraction extraordinaire  $n_g = 1,615$  et un indice de réfraction ordinaire  $n_o = 1,631$ . La biréfringence est de 0,016 et le caractère optique : uniaxe positif. V6 est faiblement pléochroïque : de vert à vert-bleu, il est inerte aux UV longs mais nettement luminescent de jaune à marron, de façon homogène et avec turbidité aux UV courts. Au polariscope, le rayon traverse parallèlement l'axe c de V6 et celui-ci irise.

Quand le faisceau d'électron interagit avec la partie transparente de V6, le spectre à dispersion d'énergie (figure 20) montre la présence de vanadium (0,12%). La teneur relative en calcium (1,72%) supérieure à celle du Sodium (1,13%) et la teneur en magnésium indiquent que cette tourmaline est une uvite. On peut également signaler la présence de titane à moins de 0,1%. Le bore n'est pas détecté. Il n'a pas eu de mesure des parties opaques de l'échantillon.

Pour la spectrométrie d'absorption (figure 21), le faisceau incident, non polarisé, traverse 0,15cm sur toute la surface de l'échantillon perpendiculairement à la tranche. Un continuum croissant vers l'ultra-violet est présent. Le spectre montre deux larges bandes d'absorption assez intense : une plus large avec un maxima à 415 nm et une plus étroite à 608 nm. Entre ces 2 courbes il y a une fenêtre de transmission qui correspond à un minima d'absorption à 518 nm.



Eléments chimiques détectés	Pourcentage atomique de V6
Oxygène (O)	60,75%
Silicium (Si)	15,49%
Aluminium (Al)	12,95%
Magnésium (Mg)	7,77%
Sodium (Na)	1,13%
Calcium (Ca)	1,72%
Titane (Ti)	0,07%
Vanadium (V)	0,12%
Total	100,00%

Figure 20 : Spectre à l'échelle logarithmique et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés obtenus par dispersion d'énergie des photons X sur un échantillon de tourmaline trapiche de Zambie (V6) avec une durée d'acquisition de 600 secondes.

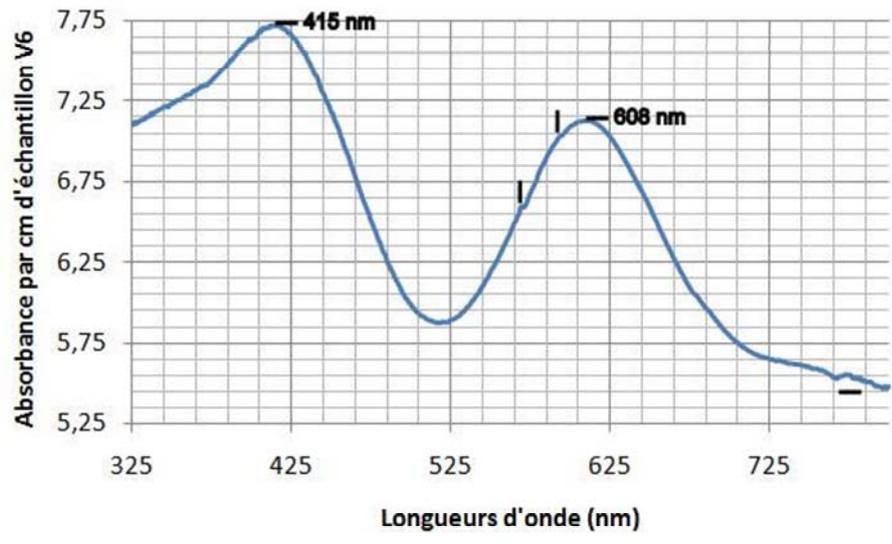


Figure 21 : Spectre d'absorption en nm en lumière non polarisée montrant l'absorbance d'une uvite trapiche de Zambie (V6) par cm d'échantillon.

Interprétation :

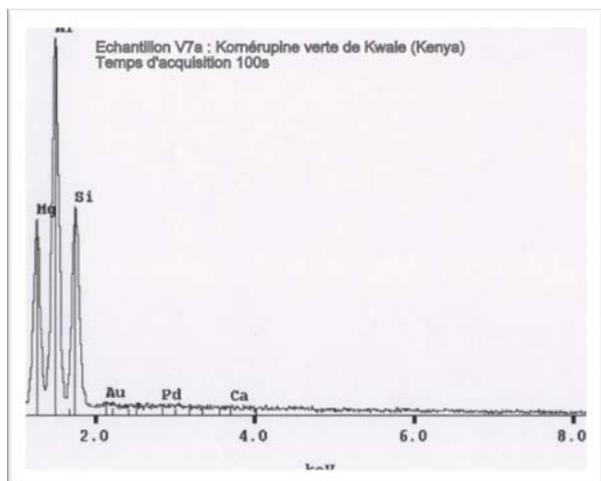
Cette uvite a eu une croissance cristalline atypique. Le spectre d'absorption de V6 montre deux maxima d'absorption à 415 nm et 608 nm ce qui est conforme à la littérature (Hainschwang et al, 2007). Le spectre d'absorption de V6 montre une fenêtre de transmission aux alentours de 518 nm c'est-à-dire dans le vert. Seulement deux métaux de transition ont été détectés par la spectroscopie par dispersion des photons X : le vanadium à 0,12% et le titane à 0,07%. Je n'ai pas de données concernant la coloration par le titane dans la tourmaline, il est possible qu'il puisse influencer légèrement la couleur de V6. Le chrome n'a pas été ici détecté, néanmoins sa présence est possible en petite quantité si l'on se reporte à Hainschwang et al. (2007), de légères discontinuités dans une des deux bandes d'absorption peut nous conforter dans cette idée sans la confirmer. La tourmaline est un minéral incolore structurellement, l'échantillon V6 doit donc sa couleur à la présence de vanadium trivalent essentiellement.

5- Kornéropine verte du Kenya (V7).

L'échantillon V7 est une pierre taillée ovale de couleur vert-clair tirant sur le bleu. Certaines kornéropines du Kenya de cette couleur sont vanadifères (comm. pers.) et c'est pourquoi V7 est intéressant. V7 est transparent avec quelques inclusions suivant des plans, on observe aussi des inclusions noires. Sa densité est de 3,12. Ses indices de réfractifs sont :  $n_p = 1,661$  ;  $n_m = 1,670$  ;  $n_g = 1,672$  ; avec une biréfringence de 0,011 et une biaxie négative. Son pléochroïsme est faible : vert-bleu, vert, vert-jaune. V7 est fortement luminescent aux UV courts et aux UV longs : jaune homogène avec une faible turbidité. Au polariscope, l'échantillon polarise la lumière tous les  $90^\circ$ .

La spectroscopie par dispersion (figure 22) montre la présence de silicium, d'oxygène, d'aluminium, de magnésium, de calcium, d'or (métallisation) et de palladium (métallisation). Le vanadium n'est pas détecté. L'hydrogène et le bore, éléments légers entrant dans la composition de la kornéropine ne sont pas détectés non plus. Le manganèse est détecté à moins de 0,1%.

Pour les mesures de spectrométrie d'absorption (figure 23), le faisceau traverse 0,21 cm d'échantillon perpendiculairement à la table et à la pointe de culasse retaillée pour de meilleures conditions de mesure. A partir de 571 nm, un continuum croissant vers l'ultra-violet est présent. Le spectre montre deux bandes d'absorption successives : une avec un maxima à 391 nm et une autre dont le maxima est 703 nm. Entre ces deux courbes il y a une large fenêtre de transmission allant de 476 à 555 nm environ avec un minima d'absorption vers 546 nm. On observe également deux petits pics d'absorption à 681 nm et 781 nm.



Eléments chimiques détectés	Pourcentage atomique de V7
Oxygène (O)	60,42%
Silicium (Si)	11,82%
Aluminium (Al)	18,03%
Magnésium (Mg)	9,62%
Calcium (Ca)	0,06%
Manganèse (Mn)	0,05%
Total	100,00%

Figure 22 : Spectre en mode linéaire et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés obtenus par dispersion d'énergie des photons X sur un échantillon de kornéropine de Kwale (Kenya) (V7) avec une durée d'acquisition de 100 secondes.

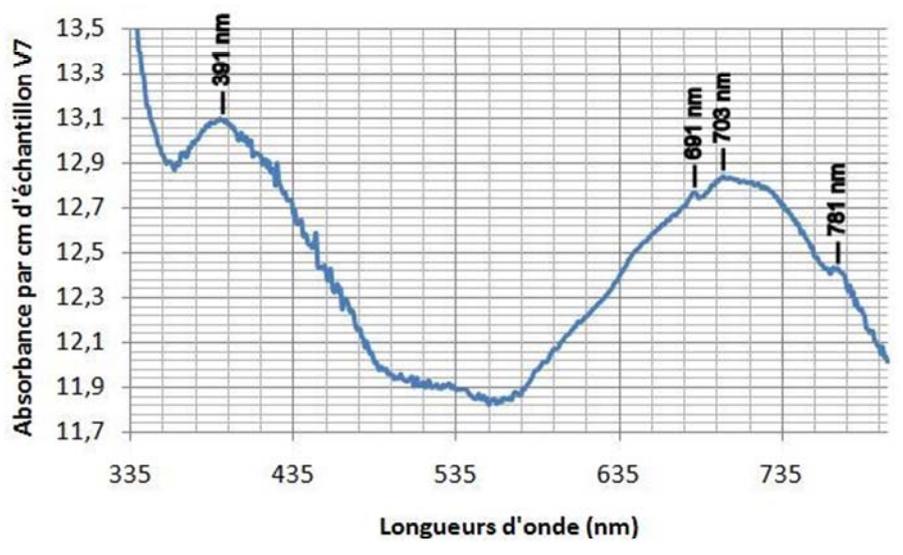


Figure 23 : Spectre d'absorption en nm en lumière non polarisée montrant l'absorbance d'une kornéropine provenant de Kwale (V7) par cm d'échantillon.

### Interprétations :

Les caractéristiques de l'échantillon V7, récoltées par la gemmologie classique, correspondent à celles de la kornéropine excepté la densité faible pour une kornéropine pouvant s'expliquer par la petitesse de l'échantillon rendant la précision de la balance hydrostatique moins efficace. La luminescence jaune aux UV se produit aussi pour certaines kornéropines de Tanzanie. Les proportions relatives des éléments chimiques correspondent à celle de la kornéropine :  $Mg_3Al_6(Si, Al, B)_5O_{21}(OH)$ .

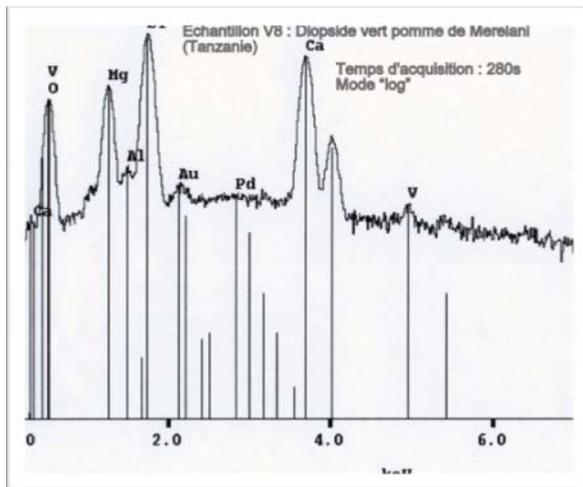
Le vanadium n'a pas été détecté par la spectrométrie à dispersion des photons X, pourtant il est peut être présent en faible quantité et de ce fait, n'atteint pas le seuil de détection. Sur ce principe, il est donc possible que d'autres éléments colorants soient présents. Dans la littérature, les maxima d'absorption pour la kornéropine vanadifère sont de 420 à 448 nm et 645 à 676 nm (Schmetzer, 1982) et pour la kornéropine chromifère 17300 à 19000  $cm^{-1}$  et de 23000 à 26000  $cm^{-1}$  (Schmetzer, 1982) alors qu'ici ils sont de 391 nm et 578 nm en lumière non polarisée. Les pics à 691 nm et 731 nm mettent en évidence la présence de chrome. Les bandes d'absorption du spectre semblent donc indiquer la présence simultanée de chrome et de vanadium en faible quantité. Je n'ai pas trouvé de spectre dans la littérature relatant du manganèse comme colorant dans la kornéropine. Une analyse chimique plus précise est utile ici.

### 6- Diopside vert vif de Tanzanie (V8).

L'échantillon V8 a une couleur vert-vif particulièrement attractive. Il est transparent avec des inclusions fluides et des inclusions irisées. La densité mesurée est de 3,13. Les indices de réfraction de V8 sont :  $n_p = 1,665$  ;  $n_m = 1,691$  ;  $n_g = 1,698$  ; sa biréfringence est de 0,033 et de caractère optique uniaxe positif. V8 a un pléochroïsme net vert à vert-clair. Il est faiblement luminescent jaune aux ultra-violets avec turbidité. Au polariscope une extinction droite de l'échantillon est observée.

L'analyse chimique par dispersion des photons X de V8 (figure 24) montre la présence de silicium, d'oxygène, d'aluminium, de magnésium, de calcium, d'or (métallisation), de palladium (métallisation) et de vanadium. La teneur en vanadium est de 0,19%. Le chrome n'est pas détecté. A noter également la présence d'aluminium et de fer.

Pour les mesures au spectromètre (figure 25), le faisceau traverse 0,16 cm d'échantillon perpendiculairement à la table et à la pointe de culasse retaillée pour de meilleures conditions de mesure. Le spectre montre deux larges bandes d'absorption successives : une large avec un maxima vers 444 nm et une plus étroite avec un maxima à 656 nm. Entre ces deux courbes, il y a une large fenêtre de transmission avec un minima d'absorption vers 535 nm. On observe également deux petits pics d'absorption à 641 nm et 685 nm environ.



Éléments chimiques détectés	Pourcentage atomique de V8
Oxygène (O)	60,26%
Silicium (Si)	20,17%
Aluminium (Al)	0,46%
Magnésium (Mg)	8,06%
Calcium (Ca)	10,77%
Vanadium (V)	0,19%
Fer (Fe)	0,09%
Total	100,00%

Figure 24 : Spectre l'échelle logarithmique et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés par dispersion d'énergie des photons X sur un échantillon de diopside (V8) avec une durée d'acquisition de 280 secondes.

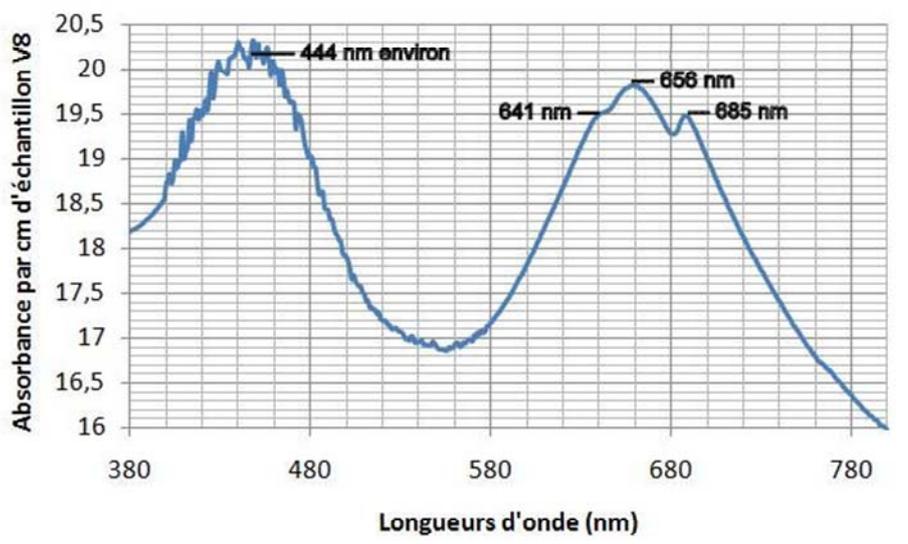


Figure 25 : Spectre d'absorption en nm montrant l'absorbance d'un diopside provenant de Tanzanie (V8) par cm d'échantillon

#### Interprétations :

Le vert de ce diopside est particulièrement attrayant. Les mesures effectuées confirment la présence de vanadium à 0,19% et le chrome n'est pas détecté au MEB. La spectrométrie en UV-visible montre deux larges et intenses bandes d'absorption successives dont les maxima se situent à 444 nm et à 656 nm. La fenêtre de transmission se situe vers 535 nm. Les pics d'absorption situés vers 641 nm et 685 nm révèlent la présence de chrome. Dans la littérature, le spectre d'absorption des diopsides vanadifères ont des maxima d'absorption de « ? » et 637 nm (Schmetzer, 1982) et le spectre d'absorption des diopsides chromifères (Cr<sup>3+</sup> en site M1) ont des maxima d'absorption à 455 nm et à 645 nm (Mao, 1972). D'autres études, plus récentes, effectuées indépendamment par E. Fritsch et JM Arlabosse en 2007 sur des diopsides de Tanzanie (figure 13), montrent des résultats sensiblement similaires aux miens. D'un point de vue quantitatif, le vanadium est l'élément

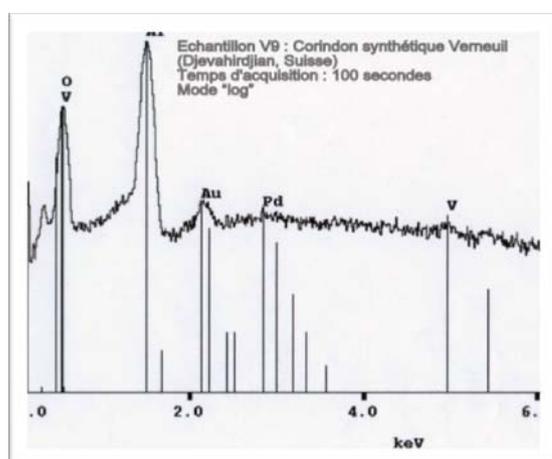
qui a le plus l'influence sur la coloration de V8, néanmoins, malgré sa non détection au MEB, le chrome peut jouer le rôle d'exhausteur de couleur.

#### 7- Corindon synthétique procédé Verneuil à changement de couleur (V9).

L'échantillon V9 se présente sous la forme d'un fragment semi-cylindrique de 7 mm d'épaisseur. Il est de couleur bleu-violacé à la lumière du jour et pourpre à la lumière incandescente. Les cassures sont conchoïdales. L'échantillon est transparent avec de petites inclusions noires dans la masse observées à la loupe x10. Sa densité est de 3,99. Les mesures sur l'échantillon brut donnent des indices de réfraction de 1,77 à 1,78 environ. Son pléochroïsme est net. V9 est luminescent rougeâtre aux UV courts et orange aux UV longs. Aux UVC et UVL, la luminescence est faible à intense de la périphérie vers le centre avec turbidité. L'échantillon rétablit tous les 90° au polariscope.

L'analyse chimique faite sur l'échantillon en l'état (figure 26) montre la présence d'oxygène, d'aluminium, d'or (métallisation), de palladium (métallisation) et de vanadium à 0,08%.

Durant les mesures d'absorbance de V9 (figure 27), le faisceau traverse perpendiculairement une lame coupée longitudinalement à la longueur de la « bouteille », l'épaisseur de cette lame est de 0,2 cm. Un léger continuum croissant vers l'ultra-violet est présent. Le spectre montre deux larges bandes d'absorption régulières et successives : une intense avec un maxima vers 400 nm et une, plus faible, avec un maxima à 575 nm. Entre ces deux paraboles, une fenêtre de transmission s'intercale avec un minima d'absorption vers 488 nm. Une seconde fenêtre de transmission est présente à partir de 637 nm environ jusqu'à l'infrarouge. On observe également un petit pic vers 476 nm. Il n'y a pas de pics successifs vers  $\nu_1$ , montrant l'absence de chrome trivalent.



Eléments chimiques	Pourcentage atomique de V9
Oxygène (O)	60,01%
Silicium (Si)	0,12%
Aluminium (Al)	39,79%
Vanadium (V)	0,08%
Total	100,00%

Figure 26 : Spectre à l'échelle logarithmique et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés par dispersion d'énergie des photons X sur un échantillon de corindon synthétique Verneuil à changement de couleur (V9) avec une durée d'acquisition de 100 secondes.

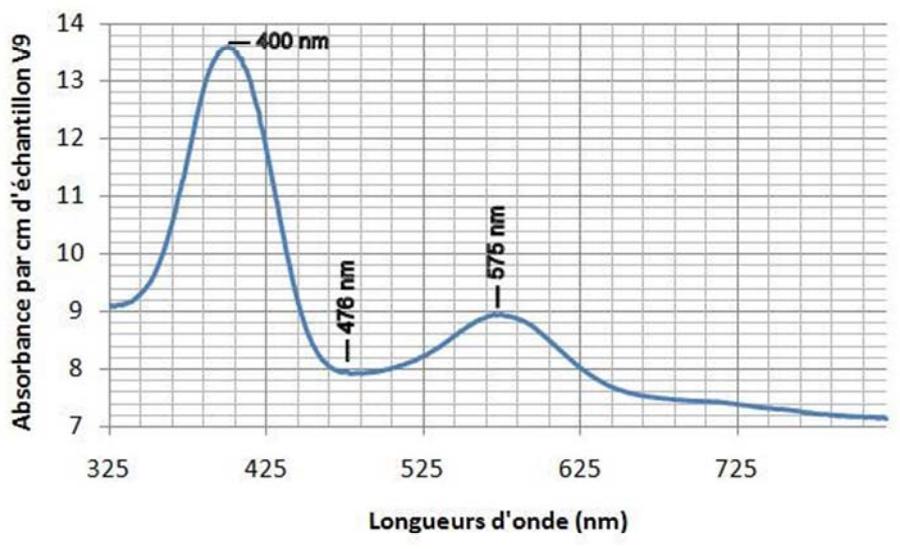


Figure 27 : Spectre d'absorption en nm montrant l'absorbance d'un corindon synthétique Verneuil à changement de couleur (V9) par cm d'échantillon.

#### Interprétations :

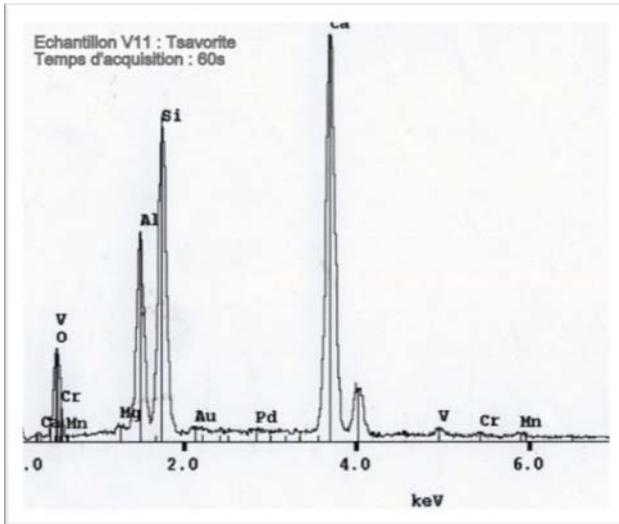
Cet échantillon présente un changement de couleur allant du bleu-violacée en lumière du jour (D65) au rouge-pourpre en lumière incandescente (A). Les mesures de gemmologie classique indiquent des caractéristiques propres au corindon (densité à 3,99 et indice de réfraction vers 1,77-1,78). Les mesures au MEB montrent la présence de vanadium à 0,08%. La spectroscopie UV visible de cet échantillon montre deux bandes d'absorption avec des maxima de 400 nm et 575 nm concordants avec la littérature (Rahman, 1971). Le pic vers 476 nm confirme-t-il la présence du vanadium 3+ ? (Massi, 2005). Enfin le changement de couleur s'explique, ici, par les deux fenêtres de transmission dans le domaine visible : une vers 488 nm c'est-à-dire dans le bleu et une centrée vers 750 nm c'est-à-dire dans le rouge. Pas de confusion possible, la couleur et le changement de couleur suivant la lumière de V9 provient de la présence du vanadium trivalent, le corindon étant incolore lorsqu'il est chimiquement pur ( $Al_2O_3$ ).

#### 8- Grenat tsavorite (V11).

L'échantillon V11 provient d'un lot de 15 pierres, j'ai sélectionné celui-ci pour sa couleur vert-intense et sa transparence. L'indice de réfraction est de 1,74 (monoréfringent).

L'analyse chimique (figure 28) détecte la présence de vanadium à 0,39%, le chrome à 0,1%, le manganèse à 0,21%. La présence de calcium à 14,73% et d'aluminium à 9,37% nous indique que V11 est bien un grenat grossulaire.

Les mesures au spectromètre (figure 29) mettent en évidence un continuum important et croissant vers l'ultraviolet. Les deux larges bandes d'absorption présentent des maxima d'absorption dans le visible se situant vers 425 nm et à 609 nm. Une fenêtre de transmission est présente entre les bandes d'absorption avec un minima d'absorption de 514 nm. On observe un fort bruit lorsqu'on dépasse 20 d'absorbance, cela est dû à la petitesse de l'échantillon qui fait passer peu de faisceau lumineux. Ce dernier est donc mal détecté par l'appareil.



Eléments chimiques	Pourcentage atomique de V11
Oxygène (O)	59,92%
Silicium (Si)	14,90%
Aluminium (Al)	9,37%
Magnésium (Mg)	0,30%
Calcium (Ca)	14,73%
Vanadium (V)	0,39%
Chrome (Cr)	0,10%
Manganèse (Mn)	0,21%
Fer (Fe)	0,08%
Total	100,00%

Figure 28 : Spectre en mode linéaire et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés par dispersion d'énergie des photons X sur un échantillon de tsavorite (V11) avec une durée d'acquisition de 60 secondes.

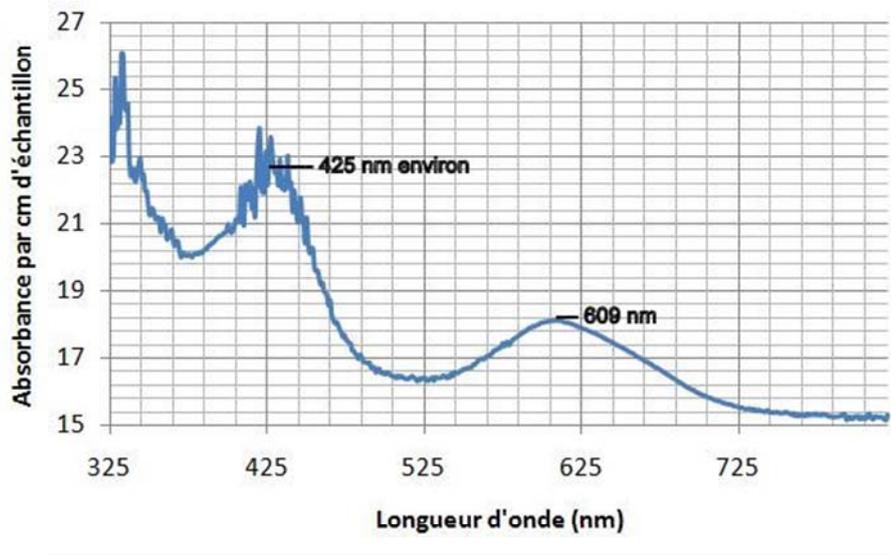


Figure 29 : Spectre d'absorption en nm montrant l'absorbance d'une tsavorite (V11).

Interprétations :

Cette tsavorite possède plusieurs métaux de transition détectés par le MEB : le vanadium à 0,39%, le manganèse à 0,21%, le chrome à 0,1% et le fer à 0,08%. Ces 4 éléments sont connus pour avoir des maxima d'absorption dans le visible pour le grossulaire comme le montre le tableau de la figure 30.

Echantillons	v 1	v 2	v 3	v 4	v 5	Sources
Grossulaire à $Mn^{3+}$	588 nm	490 nm	X	X	X	Friendup et al. (1981)
Grossulaire à $Cr^{3+}$	606 nm	435 nm	X	X	X	Anthauer (1976)
Grossulaire à $Fe^{3+}$	763 nm	X	435 nm	424 nm	370 nm	Moore et al. (1972)
Grossulaire à $V^{3+}$	606 nm	424 nm	X	X	X	Schmetzer (1982)
V11	609 nm	425 nm	X	X	X	Ce mémoire

Figure 30 : Tableau montrant les maxima d'absorption de grossulaires possédant indépendamment du  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $V^{3+}$  et ceux de l'échantillon V11. V11 montre des maxima d'absorption proches de ceux du grossulaire  $V^{3+}$ . Références citées dans Burns (1993).

Le spectre d'absorption de V11 est très proche de celui du grossulaire à vanadium trivalent malgré un petit décalage vers l'infrarouge. La fenêtre de transmission se situe vers 514 nm correspondant à la couleur verte. Il est raisonnable de penser que la couleur de cet échantillon est donc majoritairement due au vanadium trivalent, le chrome peut jouer le rôle d'exhausteur de la couleur. Le manganèse et le fer jouent, eux, un rôle minoritaire dans cet échantillon.

#### 9- Trémolite (V12).

L'échantillon V12 se présente sous la forme d'un cristal allongé, plat et strié dans le sens de la longueur. Il est vert clair à vert vif. Transparent, il possède des inclusions noires et des inclusions fluides. La densité de V12 est de 3,02. Il y a luminescence jaune-vert modéré en UV courts et faible en UV longs. La luminescence est hétérogène suit l'axe c avec turbidité.

Lors des mesures en spectrométrie en UV visible (figure 31). Le rayon traverse parallèlement à l'axe b. Présence d'un continuum croissant vers l'ultraviolet. On observe deux larges bandes d'absorption dont les maxima se situent vers 432 nm et à 651 nm. Une fenêtre de transmission est présente entre les bandes dont le minima d'absorption est de 551 nm. On observe un petit pic vers 571 nm. Vers 685 nm, on trouve une irrégularité dans la courbure « descendante » à la base de la parabole.

L'analyse chimique n'a pu être réalisée car V12 n'a pas de surface plane suffisamment importante pour les mesures au microscope électronique à balayage.

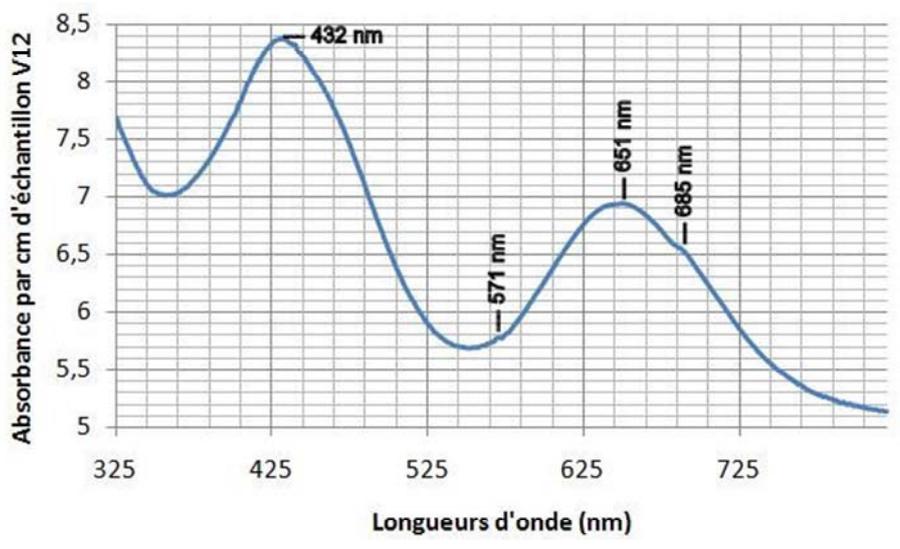


Figure 31: Spectre d'absorption en nm montrant l'absorbance d'une trémolite (V12).

Interprétations :

La trémolite est une amphibole calcique faisant partie de la famille de l'actinote à forte teneur en magnésium par rapport au fer (Hallot, 1996). Ce minéral possède plusieurs sites dans lesquels les métaux de transition pouvant se substituer au  $Mg^{2+}$  ou au  $Ca^{2+}$ . Veuillez trouver ci-dessous un tableau comparatif de mes mesures et celles trouvées dans la littérature (figure 32) :

Echantillons	v 1	v 2	Références
Trémolite de Merelani	655 nm	460 nm	Arlabosse (2008)
Trémolite $Cr^{3+}$	613 nm	425 nm	Neuhaus (1960)
Trémolite $V^{3+}$	666 nm	444 nm	Schmetzer (1982)
V12	651 nm	432 nm	Ce mémoire

Figure 32 : Tableau comparatif des maxima d'absorption des données trouvées dans la littérature avec les données de ce mémoire.

Les valeurs trouvées pour V12 sont intermédiaires aux valeurs trouvées par Neuhaus en 1960 pour une trémolite chromifère et celles de Schmetzer en 1982 pour une trémolite vanadifère. L'influence simultanée du chrome et du vanadium dans la coloration de V12 est très probable.

10-Cyanite bleu-vert de Madagascar (V13).

V13 se présente sous la forme d'un minéral brut poli bleu foncé tirant légèrement sur le vert. Il est translucide à opaque suivant la situation des nombreuses inclusions jaunâtres. Chatoyant par endroit, V13 rétablit tous les  $90^\circ$  au polariscope et n'est pas luminescent aux ultra-violet. La densité mesurée est de 2,87 ; une densité faible pour une cyanite. Certaines mesures optiques n'ont pu être effectuées de part la morphologie de l'échantillon.

Lors des mesures au spectroscope UV visible (figure 33), le rayon traverse l'échantillon par la partie la moins épaisse (environ 0,6 cm). Il y a un léger continuum croissant vers l'ultraviolet. On observe deux larges bandes d'absorption avec des maxima se situant vers 410 nm et à 589 nm. Une fenêtre de transmission est présente entre les deux paraboles avec un minima d'absorption vers 488 nm. On observe également un faible pic vers

462 nm ainsi que trois pics successifs : un vers 654 nm et deux plus importantes vers 689 nm et 704 nm.

De part la morphologie de V13, l'échantillon n'a pu être analysé chimiquement au microscope électronique à balayage.

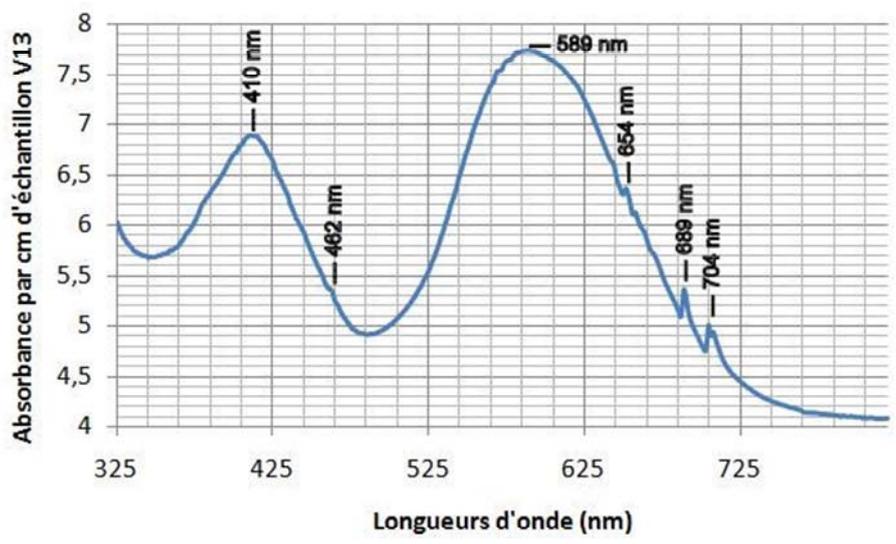


Figure 33 : Spectre d'absorption en nm montrant l'absorbance de l'échantillon V13.

#### Interprétations :

Chez la cyanite le vanadium se substitue à l'aluminium dans plusieurs sites de coordinations différentes avec des distances entre le cation et les anions environnants différentes. L'affinité d'un métal de transition pour un type de site plutôt qu'un autre influence le positionnement des maxima d'absorption (Schmetzer, 1978). Ainsi, les données du tableau de la figure 34, issues de la littérature, sont une moyenne qui prennent également en compte l'orientation du cristal.

L'allure du spectre de l'échantillon V13 ressemble au spectre d'une cyanite violacée du district de Kwale du Kenya (rayon // Z) dont les analyses indiquent une teneur en Chrome de 0,07%, en vanadium de 0,49% et en titane de 0,02% (Schmetzer, 1978). Avec ses pics à 654, 689 et 704 nm, le spectre d'absorption de V13 indique la présence de chrome. En l'absence d'analyse chimique, la littérature peut nous renseigner sur la présence du vanadium trivalent comme colorant dans V13 et ceci par la réalisation du tableau ci-dessous (figure 36) :

Echantillons	v 1	v 2	Références
Cyanite $Cr^{3+}$ (oct)	606 nm	416 nm	Langer (1988)
Cyanite $V^{3+}$	$\approx 588$ nm	$\approx 400$ nm	Schmetzer (1982)
V13	589 nm	410 nm	Ce mémoire

Figure 34 : Tableau comparatif des maxima d'absorption dans la visible de l'échantillons V13, d'une cyanite chromifère et d'une cyanite vanadifère, références citées dans Burns 1993.

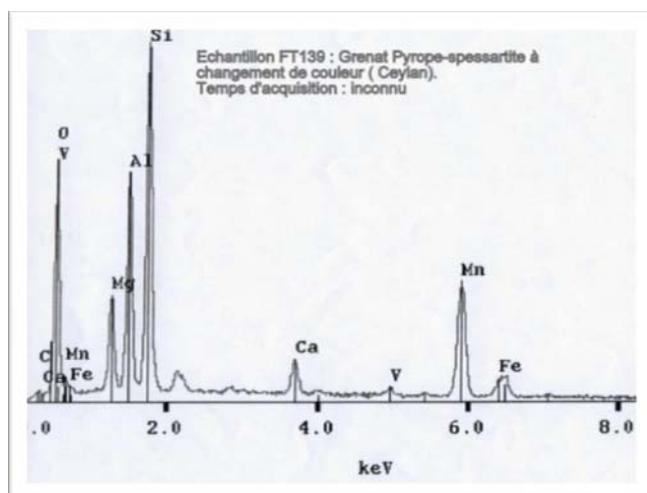
Les valeurs trouvées chez V13 sont intermédiaires par rapport aux valeurs trouvées par Langer en 1988 pour des cyanites chromifères et par Schmetzer en 1982 pour des cyanites à grosses proportions de vanadium. La coloration de V13 par le vanadium trivalent est donc plausible même si une analyse chimique pourrait nous en apprendre plus. Le chrome joue également un rôle de colorant dans cette gemme.

## 11-Grenat pyrope-spessartite de Ceylan à changement de couleur (FT139)

L'échantillon FT139 change de couleur de vert-bleu en lumière du jour à pourpre en lumière incandescente. Il est transparent à translucide avec des inclusions : aiguilles de rutile, cristaux et voile. Son indice de réfraction est de 1,77. FT139 est inerte aux ultra-violets et ne rétablit pas la lumière au polariscope. Il est optiquement isotrope.

L'analyse chimique au MEB (figure 35) montre que le vanadium est détecté à 0,27%, le fer à 0,66%, le manganèse à 5,96%. La présence de calcium à 1,1% et d'aluminium à 10,1% nous indique que l'on a affaire à grenat alumineux avec une très forte proportion en manganèse.

Lors des mesures d'absorption de FT139 (figure 36), le rayon incident traverse l'échantillon par le feuilletis. Le spectre montre un continuum croissant vers l'ultraviolet. Les deux maxima d'absorption dans le visible se situent vers 410 nm et à 577 nm. Deux fenêtres de transmission sont présentes : une entre les deux absorptions principales avec un minima d'absorption vers 500 nm et une, plus large, à 650 nm environ jusqu'à infrarouge. Un pic à 487 nm est présent. Il n'y a pas de pics successifs vers  $\nu_1$ , montrant l'absence de chrome trivalent.



Eléments chimiques	Pourcentage atomique FT139
Oxygène (O)	60,30%
Silicium (Si)	15,41%
Aluminium (Al)	10,10%
Magnésium (Mg)	6,20%
Calcium (Ca)	1,10%
Vanadium (V)	0,27%
Manganèse (Mn)	5,96%
Fer (Fe)	0,66%
Total	100,00%

Figure 35 : Spectre en mode linéaire et pourcentage atomique des éléments chimiques détectés par dispersion d'énergie des photons X sur un échantillon de grenat pyrope –spessartite à changement de couleur de Ceylan avec une durée d'acquisition inconnue du 24 février 1997 par M. Bachmann.

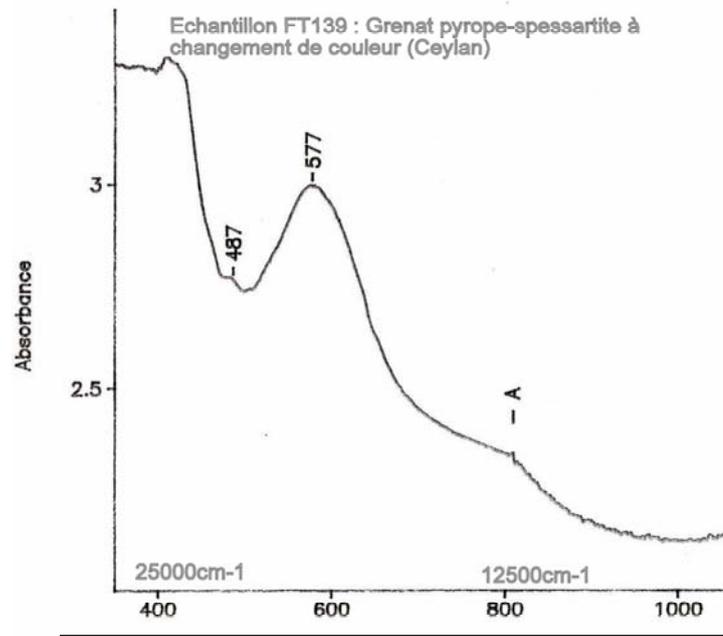


Figure 36 : Spectre d'absorption en nm montrant l'absorbance de l'échantillon FT193.

#### Interprétations :

Pour savoir si le vanadium présent joue un rôle dans la coloration de cette gemme, il faut se reporter à la littérature. Karl Schmetzer a étudié ce type de gemme provenant du district de Ratnapura à Ceylan, leur spectre d'absorption montre un maximum d'absorption principal entre 568 nm et 576 nm (Schmetzer, 1978). Le maximum à 577 nm de l'échantillon FT193 est donc proche des données trouvées dans la littérature. De plus, ni le pyrope ni la spessartite (non vanadifères) ne possèdent une large bande d'absorption vers la zone de 577 nm alors que dans les grenats pyrope à vanadium un des maxima d'absorption se situe vers 571 nm (Schmetzer, 1982). Le vanadium contenu dans l'échantillon FT193 est donc à l'origine du changement de couleur. Le rôle du manganèse (pic à 487 nm) et du fer dans la coloration de cet échantillon ne doit cependant pas être négligé.

#### III- Discussion : L'origine géologique du vanadium trivalent dans les gemmes autre que les émeraudes.

La ceinture du Mozambique est une grande province géologique qui possède un nombre important de gisements en gemmes vanadifères. Certains sont suffisamment productifs pour être intéressants commercialement comme ceux de la région de Merelani au Nord de la Tanzanie connu pour sa production de tanzanite ou le parc national de Tsavo au sud du Kenya célèbre pour ses gisements de grenats grossulaires verts: la tsavorite. A ma connaissance, la majorité des gemmes ayant fait l'objet d'études sur le vanadium provient du Nord-est Africain, plus particulièrement du Kenya (Lualenyi, Kwale, Namanga, Tsavo) et de la Tanzanie (Merelani, Usambara, Daluni, Landanai, Gerevi, Umba).

Pour cibler l'origine du vanadium pour des gemmes autres que les émeraudes, j'ai dressé un tableau comparatif dans le but est de proposer une source en vanadium (figure 37).

Gisement	Encaissant	Protolithe de l'encaissant	Origine du fluide	Minéralisation associée	Source proposée pour le V	Références
Merelani, Tanzanie (Tanzanite)	Gneiss psammitiques et pelitiques plus ou moins riches en graphite plus ou moins altéré	Sédimentaire, métamorphisme de bas degré	Hydrothermal, altération métasomatique	Quartz, sulfure, zoïsite, dolomie, diopside	Graphite	Davies et Chase (1994) cités par Simonet (2000)
Tsavo, Sud Kenya (Tsavorite)	Gneiss à graphite plus ou moins riche en calcium	Sédimentaire, métamorphisme de haut degré		Boudins argilisés, schistes magnésio-alumineux à phlogopite et kornéropine	Graphite	Pohl et Niedermayr (1979), Key et Hill (1991), Gubelin et Weibel (1975) cités par Simonet (2000)
Kavungu Mine, Zambie (Uvite trapiche)	Bandes de marbres dolomitiques Schistes graphitiques	Sédimentaire métamorphisé	Fluide aqueux métamorphique	Calcite, scapolite, quartz, phlogopite, pyrite	Graphite	Hainschwang et al. (2007)
Montagnes de Prades, Catalogne (Golmanite)	Roches à anorthite, schistes noirs, Cherts	Métasédimentaire	Métasomatose	Amphiboles V, titanites V, allanites V, sperryllite, löllingite	Matière organique	Carles & al. (2003)

**Figure 37 : Tableau proposant l'origine géologique du vanadium dans les gemmes vanadifères autre que les émeraudes.**

Pour avoir une gemme vanadifère il faut une source en vanadium en concentration suffisamment importante. Il faut également que ce vanadium soit présent ou transporté à proximité de la gemme en formation. Que se soit pour les émeraudes ou les autres gemmes vanadifères citées ci-dessus, dans un nombre important de cas, la source en vanadium connue ou supposée est intimement liée à la présence de matière carbonée, d'origine organique ou graphitique, présent dans l'encaissant:

- Schistes à aluns (émeraudes d'Eisvoll en Norvège et d'Emmaville en Australie)
- Schistes carbonés bitumineux (émeraudes de Colombie)
- Gneiss à graphite (tsavorites de Tsavo au Kenya / tanzanites de Merelani en Tanzanie)
- Schistes à graphite (uvite de Zambie)
- Schistes avec matière organique (goldmanite de Catalogne)

Dans tous les cas, il y a présence de matière carbonée dans l'environnement plus ou moins proche de ces gemmes vanadifères. La matière carbonée d'une manière générale et de matière organique en particulier pour les émeraudes (Rondeau 2003) semble être un bon réservoir potentiel en vanadium pour les gemmes vanadifères. Il est certain aujourd'hui qu'il existe des complexes stables entre le vanadium et le carbone que ce soit en milieu aqueux et non aqueux (Pradeau et al. 1988). Cela pourrait expliquer l'affinité entre le vanadium et la matière organique ou la forte teneur en vanadium dans certaines roches sédimentaires carbonatées.

#### IV-Conclusion.

En guise de conclusion, le mémoire était l'occasion de faire une mise à jour des connaissances concernant le vanadium trivalent comme colorant dans les gemmes. Le remarquable travail de Karl Schmetzer sur le sujet m'a été d'un grand secours.

Informations tirées de Burns 1993				Résultats des expérimentations effectuées pour ce mémoire			
Gemmes vanadifères	v 1, 3T2g (nm)	v 2, 3T1g (nm)	Références	Echantillon	v 1 (nm)	v 2 (nm)	Commentaires
Péridot	N.C.	N.C.	N.C.	V1	non pertinent	non pertinent	Pas de vanadium
Chrysobéryl	≈ 606	≈ 413	Schmetzer (1982)	V2	613	414	Le vanadium trivalent est l'unique colorant de V2
Béryl vert	≈ 625	≈ 420	Beckwith & Troup (1973)	V3	≈ 619	≈ 426	Le vanadium trivalent colore V3 avec le fer
	617	429	Fritsch et al. (2002)				
Tourmaline	599 (I)	440 (II)	Schmetzer (1982)	V6	608	415	Le vanadium trivalent est le colorant principal de V6
	610 (⊥)	418 (⊥)	Schmetzer (1982)				
	610	415	Hainschwang et al. (2007)				
Kornéropine	658	435	Schmetzer (1982)	V7	703	391	Le chrome est présent. La coloration par le vanadium n'est pas exclue mais des mesures complémentaires sont nécessaires
Diopside	637	461	Keppler (1992)	V8	659	≈ 444	Le vanadium trivalent colore V8 avec le chrome comme exhausteur de couleur.
Corindon	571 (II)	401 (II)	Mc Clure (1962)	V9	575	400	Le vanadium trivalent est l'unique colorant de V9 et est responsable du changement de couleur.
	572 (⊥)	398 (⊥)	Mc Clure (1962)				
Grossulaire (tsavorite)	606	423	Schmetzer (1982)	V11	609	≈ 425	Le vanadium trivalent colore V11 avec le chrome comme exhausteur de couleur.
Trémolite	645	444	Schmetzer (1982)	V12	651	432	Le vanadium trivalent colore V12 avec le chrome comme exhausteur de couleur.
Cyanite	588	400	Schmetzer (1982)	V13	588	410	Le chrome est présent. La coloration par le vanadium n'est pas exclue mais des mesures complémentaires sont nécessaires
Pyrope-spessartite	568 à 576	X	Schmetzer (1978)	FT139	577	X	La coloration de FT 139 provient de plusieurs éléments de transition mais c'est le vanadium trivalent qui est responsable du changement de couleur.

Figure 38: Tableau comparatif des maxima d'absorption dans le domaine du visible de gemmes vanadifères issus de la littérature avec ceux de mes échantillons. Références citées dans Burns 1993.

J'ai apporté certaines données supplémentaires notamment avec les mesures faites sur un chrysobéryl synthétique à croissance horizontale procédé Bridgman. Le tableau de la figure 38 compare les résultats expérimentaux en spectrométrie d'absorption du mémoire à ceux trouvés dans la littérature, faisant office de synthèse.

V- Références bibliographiques.

**AMTHAUER G. (1976)** Crystal chemistry and colour of chrome –bearing garnets. Neues Jahrb. Mineral. Abh., n°126, pp.158-186.

**ARLABOSSE J.M. (2007)**

<http://www.geminterest.com/download/articles/article.diopsidevanadifere.pdf>

**ARLABOSSE J.M. (2008)** <http://www.geminterest.com/download/articles/FD1-TremoliteV-TZ.pdf>

**BAUER J. (1911)** Illustration de Freyja and Svipdag tirée du livre *Our Fathers' Godsaga* de Viktor Rydberg

**BECKWITH P.J., TROUP G.J. (1973)** The optical and infrared absorption of V<sup>3+</sup> in beryl (Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) phys. Stat. solidi (a) n°16, pp.181-186.

**BISSON M., BONNOMET V., GAY G., GHILLEBAERT F., GUILLARD D., LETHIELLEUX L., TACK K. (2009)** Vanadium et ses composés ; Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS.

**BOWERSOX G., SNEE L.W., FOORD E.E., SEAL R.R.II (1991)** Emeralds of the Panjshir Valley, Afghanistan. *Gems & Gemology*, vol. 27 pp. 26-39.

**BRANQUET Y. (1999)** Etude structurale et métallogénique des gisements d'émeraude de Colombie : contribution à l'histoire tectono-sédimentaire de la Cordillère Orientale de Colombie. Thèse de Doctorat de l'INPL, 295 pages.

**BROWN G. (1984)** Australia's first emeralds. *Journal of Gemmology*, vol. 19, pp. 320-335.

**BROWN G. (1998)** Les gisements d'émeraude en Australie. In *L'émeraude*, D. Giard, G. Giuliani, A. Cheilletz, E. Fritsch, E. Gonthier eds., Association Française de Gemmologie, Paris, France, pp. 201-204.

**BURNS R.G. (1993)** Mineralogical applications of crystal field theory. Seconde édition. *Cambridge topics in Mineral physics and chemistry*, vol. 5, pp. 12-15, 209-213, appendix 7 pp. 470-471. Cambridge University Press.

**CANET C., ALFONSO P., MELGAREJO J-C., JORGE S. (2003)** V-rich minerals in contact-metamorphosed silurian sedex deposits in the poblet area, southwestern Catalonia, Spain; *The Canadian Mineralogist* Vol. 41, pp. 561-579.

**CASSEDANNE J.P., CASSEDANNE J.O., MELLO Z.F. (1979)** As esmeraldas de Tauá e Pilão Arcado, *Min. Metal.*, vol. 410, pp. 50-58.

**CHEILLETZ A. (1998)** La géologie des gisements. In L'émeraude, D. Giard, G. Giuliani, A. Cheilletz, E. Fritsch, E. Gonthier eds., Association Française de Gemmologie, Paris, France, pp.33-39.

**DURAND G. (1993)** Vanadium, Encyclopedia Universalis : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/vanadium/>

**FARRELL E.F., NEWNHAM R.E. (1965)** Cristal-field spectra of chrysoberyl, alexandrite, peridot and sinhalite. Amer. Mineral., n°50, pp. 1972-1981.

**FRENDRUP K.R., LANGER K. (1981)** Mn<sup>3+</sup> in garnets : optical absorption spectrum of a synthetic Mn<sup>3+</sup>-bearing silicate garnet. Neues Jahrb. Mineral. Mh., pp. 245-256.

**FRITSCH E., RONDEAU B., NOTARI F., MICHELOU J.-C., DEVOUARD B., PEUCAT J.-J., CHALAIN J.-P., LULZAC Y., DE NARVAEZ D., ARBOLEDA C. (2002)** Les nouvelles mines d'émeraude de La Pita (Colombie), 2<sup>de</sup> partie. Revue de Gemmologie a.f.g. n°144, pp. 13-19.

**FRITSCH E., ROSSMAN G.R. (1987)** An update on color in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ion; Gems & Gemmology, vol.23, n°3, pp. 126-139.

**GIULIANI G. (1997)** Genèse des gisements d'émeraude du Brésil et de Colombie. Thèse d'Habilitation, INPL, Nancy, pp. 147.

**GIULIANI G., CHEILLETZ A., ZIMMERMANN J.-L., RIBEIRO-ALTHOFF A.-M., FRANCE-LANORD C., FERAUD G. (1997a)** Les gisements d'émeraude du Brésil: genèse et typologie. Chronique Recherche Minière, vol. 526, pp. 17-61.

**GIULIANI G., FRANCE-LANORD C., ZIMMERMAN J.L., CHEILLETZ A., ARBOLEDA C., CHAROY B., COGET P., FONTANT F., GIARD D. (1997b)** Composition of fluids, dD of channel H<sub>2</sub>O and δ<sup>18</sup>O of lattice oxygen in beryls: genetic implications for Brazilian, Colombian and Afghanistani emerald deposits. International Geology Review, vol. 39, pp. 400-424.

**GRUNDMANN G., GIULIANI G. (2002)** Emeralds of the world. In Emeralds of the World. ExtraLapis English n°2: The legendary green beryl. pp. 24-35.

**GUBELIN, E., WEIBEL M.(1975)**, Green vanadian grossular garnet from Lualenyi, near Voi, Kenya: Lapidary Journal, v. 29, pp. 402-414 et 424-426.

**HAINSCHWANG T., NOTARI F., ANCKAR B. (2007)** Trapiche tourmaline from Zambia, pp. 38-39, pp.43-44.

**HALLOT E., AUVRAY B., JEGOUZO P., LOUAIL J. (1996)** La reconnaissance des minéraux en lames minces : la pratique du microscope polarisant en lumière transmise et les propriétés optiques des principales espèces minérales. Publ. Min. Pétr. Univ. Rennes I, 59 pages.

**HUGHES R.W. (1990)** Corundum, ed. Butterworth – Heinemann, pp. 40-41, 314 pages.

- HURLBUT Jr, C.S. (1969)** Gem zoïsite from Tanzania. Amer. Mineral n°54, pp. 702-709.
- KAZMI A.H., SNEE L.W. (1989)** Geology of World emerald deposits: a brief review. In Emeralds of Pakistan: Geology, Gemology and Genesis. Kazmi A.H. & Snee L.W. eds., Karachi, Pakistan, Van Nostrand Reinhold Company, pp. 165-228.
- KEY R., OCHIENG J.O. (1991)** Ruby and garnet gemstone deposits in Southeast Kenya: their genesis and recommendations for exploration: African Mining, pp. 121-127.
- KLEPPER H. (1992)** Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicates melts and glasses. Amer. Mineral., n°77, pp. 62-75.
- LANGER K. (1988)** UV to NIR spectra of silicate minerals obtained by microscope spectrometry and their use in mineral thermodynamics and kinetics. In Physical Properties and Thermodynamic Behaviour of Minerals (E. K. H. Salje, ed.; D. Reidel Publ. Co.), pp. 639-685.
- LAWRENCE R.D., KAZMI A.H., SNEE L.W. (1989)** Geological settings of the emerald deposits. In Emeralds of Pakistan: Geology, Gemology and Genesis. Kazmi A.H. & Snee L.W. eds., Karachi, Pakistan, Van Nostrand Reinhold Company, pp. 13-38.
- LIU Y., SHIGLEY J.E., FRITSCH E., HEMPHILL S. (1999)** A colorimetric study of the alexandrite effect in gemstones, Journal of gemology, vol.26, n° 6, pp. 371-385.
- McCLURE D.S. (1962)** Optical spectra of transition-metal ions in corundum. J.Chem. Phys., n°36, pp. 2757-2779.
- MANNING P.G. (1968a)** Optical absorption studies of chrome-bearing tourmaline, black tourmaline and buergerite. Canad. Mineral., n°9, pp. 57-70
- MAO H.K., BELL P.M., DICKEY J.S. (1972)** Comparison of the crystal-field spectra of natural and synthetic chrome diopside. Ann. Rept. Geophys. Lab., Yearb., n°71, pp. 538-541.
- MAO H.-K., BELL P.M. (1975a)** Cristal field effects in spinel : oxidation states of iron and chromium. Geochim. Cosmochim. Acta, n°39, pp. 865-874.
- MASSI L. (2005)** Les corindons à changement de couleur. Revue de gemmologie a.f.g., n°152, pp. 16-19.
- MOORE R.K., WHITE W.B. (1972)** Electronic spectra of transition metal ions in silicate garnets . Canad. Mineral., n° 11, pp.791-811.
- NEUHAUS A. (1960)** Über die Ionenfarben der Kristalle und Minerale am Beispiel der Crommfarbungen. Zit. Krist., n°113, pp. 195-233.
- NORVES S., TOURNILHAC F. (?)** Phénomènes de couleur dans les minéraux et les pierres précieuses via <http://www.espci.fr/enseignement/download.php?e=cmi&id=78>

**PARKIN K.M., BURNS R.G. (1980)** High temperature crystal field spectra of transition metal-bearing minerals: Relevance to remote- sensed spectra of planetary surfaces. Proc. 11<sup>th</sup> Lunar Planet. Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 11 (Pergamon Press, New York), pp. 731-755.

**POHL W., NIEDERMAYR G. (1979)** Geology of the Mwatate Quadrangle and the vanadium grossularite deposits of the area: Geological Survey of Kenya Report, v.101.

**PRADEAU D., POSTAIRE-VIGREAU M., HAMON M. (1988)** Mise en évidence de la formation de complexes entre le vanadium(V) et des molécules monocarbonées (acide formique, monoxyde et dioxyde de carbone) en milieu non aqueux. Résumé d'article trouvé via : <http://www.sciencedirect.com/>

**RAHMAN H.U., RUNCIMAN W.A. (1971)** Energy levels and g values of vanadium corundum. J.Phys. n°4; pp. 1576-1590.

**RONDEAU B. (2003)** Matériaux gemmes de référence du musée national d'histoire naturelle : exemples de valorisation scientifique d'une collection de minéralogie et gemmologie ; chapitre 6 : Les émeraudes vanadifères : approche des conditions de genèse par l'étude de deux gisements particuliers, Eidsvoll (Norvège) et La Pita (Colombie). Thèse de doctorat du MNHN, pp. 181-226.

**SABOT B. (2002)** Classification des gisements d'émeraude : apports des études pétrographiques, minéralogiques et géochimiques. Thèse de doctorat de l'INPL, vol. 1, pp.172.

**SCHEETZ B.E., WHITE W.B. (1972)** Synthetis and optical absorption spectra of  $Cr^{2+}$ -containing silicates .Contrib. Mineral. Petrol., n°77, pp.6966-6983.

**SCHMETZER K. (1978)** Vanadium III als Farbträger bei natürlichen Silikaten und Oxiden – ein Beitrag zur Kristallchemie des Vanadiums. Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde des Naturwissenschaftlichen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg.

**SCHMETZER K. (1982)** Absorption spectroscopy and colour of  $V^{3+}$ -bearing natural oxides and silicates – a contribution to the crystal chemistry of vanadium. Neues Jahrb. Mineral. Abh., n°144, pp. 73-106.

**SCHMETZER K.; BERNHARDT H.J. (1999)** Garnet from Madagascar with a color change of green-blue to purple, Gems & Gemology, vol.35, n°6, pp. 371-385.

**SCHWARZ D.H.N. (1991)** Die chemischen Eigenschaften der Smaragde, II. Australien und Norwegen. Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft, vol. 40 n°1, pp. 39-66.

**SIMONET (2000)** Géologie des gisements de saphirs et de rubis. L'exemple de la John Saul ruby mine, Mangare, Kenya ; partie ii, chapitre 4 : La ceinture du Mozambique, pp. 229-257.

**TANABE Y., SUGANO S. (1954)** On the absorption spectra of complex ions. I. II. J. Phys. Soc. Japan, n° 9, pp. 753-766, 766-779.

**TSANG T., GHOSE S. (1971)** Electron paramagnetic resonance of  $V^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , and optical spectra of  $V^{3+}$  in blue zoisite,  $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$ . J.Chem. Phys., n° 54, pp. 856-862

**VOLUER D. (2009)** Exposé Vanadium et ses composants ; [http://www.armac-reims.com/Fichiers/Expose\\_Vanadium.pdf](http://www.armac-reims.com/Fichiers/Expose_Vanadium.pdf), pp.1-2.

**WERNER R. (2003)**

[http://www.nags.net/Nags/english/articles\\_werner/emerald\\_mines\\_byrud.htm](http://www.nags.net/Nags/english/articles_werner/emerald_mines_byrud.htm)

Liens internet :

<http://fr.wikipedia.org/wiki/Freyja>

## Annexe

Couleur	Unité de longueur d'onde	Unités d'énergie	
		nombres d'onde (cm-1)	électron volts (eV)
proche ultraviolet	300	33000	4,09
violet	400	25000	3,1
vert	500	20000	2,48
orange	600	16667	2,07
rouge	700	14286	1,77
proche infrarouge	800	12500	1,55

Tableau montrant les unités d'énergie et de longueurs d'onde utilisées pour les mesures spectrales des minéraux tiré de Burns 1993.

## **Remerciements :**

Je tiens à remercier les personnes suivantes pour leurs conseils, leurs dons, leurs prêts et/ou tout simplement leurs soutiens : ma famille, Olivier Vaubourg, Marie Thérèse Cinotto, Karl Schmetzer, Benjamin Rondeau, Georges Rossman, Emmanuel Fritsch, Denis Gravier, J. Bachmann, Michel Boudard, Bruno Cupillard, La maison Georland, Alexandre Ancemot, la promotion DUG 2009-2010.

Un remerciement tout particulier à Nathalie à qui je dédie ce mémoire.