



**MEMOIRE**



Présenté

A l'Université Claude Bernard - Lyon 1

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents

Pour obtenir le diplôme

**Diplôme Universitaire de Gemmologie**

Spécialité : Chimie-Physique

Par

Stéphane BRÛLÉ

# **LE ZIRCON**

## **Caractérisation par spectroscopie**

**Sous la direction de**

Gérard Panczer LPCML

**2009 – 2010**

# Sommaire

<b>Sommaire</b> .....	<b>2</b>
<b>Table des illustrations</b> .....	<b>4</b>
<b>Avant-propos</b> .....	<b>6</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>6</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>7</b>
<b>1 Caractéristiques générales du zircon</b> .....	<b>9</b>
1.1 Travaux antérieurs utilisés en référence.....	9
1.2 Contexte législatif français.....	9
1.3 Définition.....	9
1.3.1 Ethymologie.....	9
1.3.2 Principaux domaines d'application.....	10
1.3.3 Composition chimique et classification au sein des silicates.....	10
1.4 Structure cristalline.....	12
1.5 Les causes de la couleur.....	14
1.6 Géologie et gîtologie.....	15
1.6.1 Pétrologie.....	15
1.6.2 Principaux gisements.....	16
1.7 Le zircon en gemmologie.....	17
1.7.1 Historique de la pierre gemme.....	17
1.7.2 Quelques zircons célèbres.....	17
1.7.3 Inclusions dans le zircon.....	18
1.7.4 Les traitements du zircon.....	18
1.7.5 La taille du zircon.....	19
1.7.6 La valeur du zircon.....	20
1.8 Propriétés physiques et optiques.....	20
1.9 Exploitation.....	21
1.10 Le zircon et le stockage de déchets radioactifs.....	21
1.11 Bilan du Chapitre 1.....	22
<b>2 Matériel spécifique utilisé en laboratoire</b> .....	<b>23</b>
2.1 Préambule.....	23
2.2 Méthodes classiques de gemmologie.....	23
2.3 Méthodes scientifiques de spectroscopie.....	23
2.3.1 Que mesure t-on ?.....	23
2.3.2 Rappel sur les grandeurs mesurées.....	23
2.3.3 Information apportées par les techniques optiques.....	24
2.3.4 Un ordre de grandeur des coûts.....	26
2.3.5 La spectroscopie.....	26
2.3.6 Laser et spectroscopie.....	28
2.3.7 Techniques utilisées en gemmologie.....	29
2.4 Conclusions.....	36

<b>3</b>	<b>Caractérisation spectroscopique du zircon .....</b>	<b>37</b>
3.1	Méthodes spectroscopiques utilisées.....	37
3.2	Remarques préalables .....	37
3.2.1	<i>Conditions expérimentales</i> .....	37
3.2.2	<i>Domaine « Raman » et « domaine luminescence »</i> .....	37
3.2.3	<i>Largeur de bande à mi-hauteur</i> .....	39
3.2.4	<i>Intensité</i> .....	40
3.3	Protocole de mesure pour étude de l'effet d'orientation .....	40
3.4	Liste des échantillons étudiés.....	43
3.5	Résultats et interprétation.....	44
3.5.1	<i>Identification</i> .....	45
3.5.2	<i>Utilisation de l'anisotropie pour évaluer l'orientation</i> .....	45
3.5.4	<i>Eléments mineurs</i> .....	57
3.5.5	<i>Origine géographique des échantillons et age</i> .....	59
3.6	Synthèse des résultats obtenus .....	63
<b>4</b>	<b>Perspectives.....</b>	<b>64</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>65</b>
	<b>Sources Internet .....</b>	<b>66</b>
	<b>Crédits photographiques .....</b>	<b>66</b>
	<b>ANNEXES .....</b>	<b>67</b>

## Table des illustrations

Figure 1 : Zircons bruts automorphes de taille millimétrique (environ 5 mm) : origine Norvège, Langesundfjord [R37].....	10
Figure 2 : Représentation du réseau cristallin du zircon $Zr[SiO_4]$ selon [001] avec étendue du cristal 2:2:2, soit 8 mailles. Rayons atomiques représentés à 50% de leurs dimensions relatives.....	12
Figure 3 : Représentation du réseau cristallin du zircon $Zr[SiO_4]$ selon [001]. A gauche : polyèdre de coordination $SiO_4$ - $d = 1.6225 \text{ \AA}$ . A droite : polyèdre de coordination $ZrO_4$ - $d = 2.1281 \text{ \AA}$ .....	13
Figure 4 : Représentation du réseau cristallin du zircon $Zr[SiO_4]$ selon [001]. Polyèdre de coordination $ZrO_8$ - $d = 2.1281 \text{ \AA}$ et $d' = 2.2683 \text{ \AA}$ .....	13
Figure 5 : A gauche : tétraèdre de coordination $SiO_4$ - $d_1 = 1.6225 \text{ \AA}$ . Au centre : tétraèdre de coordination $ZrO_4$ - $d_2 = 2.1281 \text{ \AA}$ . A droite : dodécaèdre de coordination $ZrO_8$ - $d_2 = 2.1281 \text{ \AA}$ et $d_2' = 2.2683 \text{ \AA}$ .....	13
Figure 6 : Représentation des polyèdres de coordination $SiO_4$ et $ZrO_8$ dans la structure cristalline du zircon [100]. <a href="http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/zircon.html">http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/zircon.html</a> .....	14
Figure 7 : Interstice entre les dodécaèdres $ZrO_8$ et les tétraèdres $SiO_4$ (CaRine).....	14
Figure 8 : A gauche, les « sables lourds » du fond de batée dans le placer du Riou Pezzouliou près du Puy en Velay.....	17
Figure 9 : Zircons célèbres du Smithsonian Natural Museum of Natural History [R30].....	18
Figure 10 : Facettage du zircon (taille « brillant ») – Site internet de B.KELLER [R42].....	20
Figure 11 : Zircon en cabochon avec effet « œil de chat » [R40].....	20
Figure 12 : Zircon métamicté.....	20
Figure 13 : Halo pléochroïque autour d'un zircon en inclusion dans un cristal de biotite [R39].....	21
Figure 14 : Etats stationnaires relatifs d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Situation de ces niveaux par rapport au niveau d'énergie de l'agitation thermique $k_B T$ . D'après [R18].....	27
Figure 15 : Régions du spectre électromagnétique et types de spectroscopie, d'après [R18].....	28
Figure 16 : Principe du dispositif d'acquisition.....	29
Figure 17 : Diffraction de rayons X sur un monocristal, cliché de Laue (Université de Jussieu).....	30
Figure 18 : Diagramme de Jablonski : les trois mécanismes des diffusions Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes, d'après [R22].....	31
Figure 19 : Spectre mesuré avant traitement pour soustraire le pic Rayleigh (Source : Thermo Scientific).....	32
Figure 20 : Interprétation des modes de vibrations internes $SiO_4$ sur un spectre de zircon synthétique pour les bandes les plus significatives et intenses R[14]. Comparaison avec le spectre du hafnon.....	33
Figure 21 : Principe de l'interféromètre de Michelson.....	35
Figure 22 : Coexistence des bandes Raman et des bandes traduisant la luminescence sur un spectre Raman avec une source laser excitatrice à 780 nm. Echantillon brut de zircon naturel.....	38
Figure 23 : Définition de la largeur de la bande à mi-hauteur (LBMH).....	39
Figure 24 : Coexistence des bandes Raman et des bandes traduisant la luminescence sur un spectre « luminescence » avec une source laser excitatrice à 532 nm. Echantillon : zircon brun facetté non traité.....	39
Figure 25 : Orientation du cristal octaédrique dans le repère (0,X,Y,Z). Ici les directions X, Y et Z sont confondues avec les directions des paramètres de maille a, b et c.....	40
Figure 26 : Combinaison de mesures possibles selon notation de Porto pour identifier l'effet d'orientation sur un cristal du système quadratique. $\vec{E}$ désigne le vecteur champ électrique (en noir) de la source lumineuse monochromatique polarisée employée (en bleu).....	41
Figure 27 : Orientation des axes des paramètres de maille a, b et c sur un zircon automorphe.....	41
Figure 28 : Séquence des mesures effectuées en spectroscopie Raman et en luminescence sur le zircon brut....	41
Figure 29 : Orientation de la gemme dans le repère (O,X,Y,Z) et par rapport au faisceau laser sur les trois mesures effectuées.....	42
Figure 30 : Gemmes de la Collection LPCML (sans échelle). De gauche à droite : zircon brut automorphe et deux zircons de Madagascar, un brun naturel et un bleu de la même provenance mais traité thermiquement....	43
Figure 31 : Gemmes de la Collection Fumey (sans échelle).....	43
Figure 32 : Spectroscopie Raman avec source lumineuse excitatrice à 780 nm. Intensité relative des modes de vibrations par échantillon. La pierre de référence est le zircon brun LPCML. Zircon n°60, 82 et 429 non représentés.....	50

Figure 33 : Luminescence avec source lumineuse excitatrice à 532 nm. Intensité relative des raies pour une longueur caractéristique donnée par échantillon. La pierre de référence est le zircon brun LPCML. Seules les longueurs d'onde les plus représentées sur l'ensemble des spectres sont affichées. ....	52
Figure 34 : Spectres d'absorption des zircons bruns et bleus du LPCML. Nombre de coups : 20 – Durée de la saisie : 20 ms.....	53
Figure 35 : Spectroscopie infrarouge : Comparaison de la signature spectrale du zircon brun (deux orientations indéterminées) et du zircon bleu (deux orientations indéterminées) du LPCML.....	54
Figure 36 : Spectroscopie infrarouge : Comparaison de la signature spectrale des zircons de la Collection Fumey.....	55
Figure 37 : Comparaison de largeur de bande à mi-hauteur (LBMH) en luminescence avec source lumineuse excitatrice à 532 nm. Pas de mesure pour les zircons n°426 et 427. ....	56
Figure 38 : Comparaison des spectres de luminescence pour deux zircons bruns : le zircon du LPCML et le n°59 de la Collection Fumey. Source lumineuse excitatrice à 532 nm.....	60
Figure 39 : Comparaison des spectres de luminescence pour deux zircons bruns et deux zircons bleus : les zircons du LPCML et le n°59 et n°60 de la Collection Fumey. Source lumineuse excitatrice à 532 nm. ....	60
Figure 40 : Comparaison des spectres de luminescence pour deux zircons traités thermiquement (n°428 et n°429) et le zircon n°82. Source lumineuse excitatrice à 532 nm. ....	62
Figure 41 : Concentration en Terres Rares (ppm) pour des zircons de différentes origines. D'après [R7] .....	63
Figure 42 : Concentration d'éléments à potentiel de luminescence parmi les éléments de transition, les Eléments Rares et les Terres Rares (ppm) pour des zircons de différentes origines. D'après [R7].....	63
Figure 43 : Balance hydrostatique.....	73
Figure 44 : Réfractomètre compact à lecture directe avec bouteille de liqueur d'indice pour le contact optique.....	73
Figure 45 : Microscope optique.....	74
Figure 46 : Polariscope .....	74
Figure 47 : Dichroscope.....	74
Figure 48 : Lampe U.V.[R41].....	75
Figure 49 : DXR Raman (Thermo Scientific).....	77
Figure 50 : Schéma de principe du dispositif de mesure du DXR Raman (Thermo Scientific).....	77
Figure 51 : Principe de la spectroscopie Raman.....	77
Figure 52 : Microspectromètre Infrarouge Perkin Elmer FT-IR GX Auto Image du LPCML.....	78
Figure 53 : Détail du dispositif de maintien de l'échantillon sur plaque de germanium.....	78
Figure 54 : Microspectromètre RENISHAW RM 1000 du LPCML.....	78

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Zircons célèbres [R2]. En caractères gras, les pierres présentes sur la Figure 9.....	18
Tableau 2 : Tableau comparatif des techniques optiques utilisées pendant la formation du DU et lors du stage.....	25
Tableau 3 : Longueurs d'ondes et puissances couramment accessibles des raies laser employées pour l'excitation de spectres Raman. D'après [R18] avec complément et rajout des équipements utilisés dans le cadre de ce stage au Laboratoire de Matériaux Photo-Luminescents.....	29
Tableau 4 : Principales caractéristiques des zircons étudiés .....	43
Tableau 5 : Synthèse des mesures effectuées sur les zircons pour la spectroscopie Raman et la luminescence. Tableau de correspondance des numérotations et de l'orientation de l'échantillon avec la notation de Porto... ..	44
Tableau 6 : Synthèse des mesures effectuées sur les zircons pour la spectroscopie Raman et la luminescence. Recherche des intensités maximales et de l'orientation de la pierre .....	51
Tableau 7 : Eléments chimiques luminescents dans les échantillons analysés. Interprétation des mesures.....	58
Tableau 8 : Synthèse des résultats obtenus - Oui : O – Non : N – Indétermination : I.....	63
Tableau 9 : Principales caractéristiques du zircon .....	69
Tableau 10 : Principales caractéristiques du zircon .....	70
Tableau 11 : Principales caractéristiques du zircon .....	71

## Liste des équations

Équation 1 : Formulation du nombre d'onde théorique pour une espèce diatomique.....	34
---	----

## Avant-propos

Ce mémoire de stage a été réalisé dans le cadre de la formation 2009-2010 du Diplôme Universitaire de Gemmologie de l'Université Claude Bernard de Lyon 1 et plus particulièrement au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents. Ce travail personnel, intitulé « **Zircon : caractérisation par spectroscopie** », a vu le jour sur la base d'un sujet proposé par Gérard PANCZER.

Ce travail a été valorisé par la mise à disposition des zircons provenant de la Collection Fumey, sur l'aimable autorisation de Monsieur François VIGOUROUX, Conservateur du Département Sciences de la Terre du Centre de Conservation du Musée des Confluences à Lyon.

## Résumé

Les méthodes spectroscopiques de type Raman, infrarouge et luminescence induite par laser ont été utilisées pour caractériser l'espèce minérale « zircon ». Avec la spectroscopie Raman et infrarouge, l'information apportée est relative à la structure cristalline des « échantillons » dont l'anisotropie optique. Avec la spectroscopie de luminescence, l'information obtenue concerne la chimie des échantillons, c'est à dire la mise en évidence des éléments luminescents, et leur caractère naturel ou traité.

Les pierres gemmes de la Collection Fumey (Musée des Confluences de Lyon) ont été soumises à cette analyse spectroscopique avec comparaison des spectres obtenus avec ceux des pierres du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (Université Claude Bernard), dont l'origine et la nature du traitement effectué sont connues.

Les échantillons sont tous des zircons. Le zircon vert métamicté, le zircon brun-jaune, le zircon brun n'ont pas subi de traitement thermique. Le zircon incolore est peut-être naturel. La pierre bleu et les zircons rouges et oranges sont traités.

Des éléments luminescents appartenant aux Terres Rares ont été mis en évidence (*Sm*, *Nd*) mais l'analyse n'est pas assez fine comme le permettrait une spectroscopie de luminescence résolue en temps, pour une cartographie des Terres Rares et des éléments de transition en vue de rapprocher une signature chimique avec un gisement référencé.

## Introduction

Ce mémoire traite de la caractérisation par spectroscopie optique de l'espèce minérale appelée zircon ou  $Zr[SiO_4]$  au travers des pierres gemmes à facettes de la Collection Fumey actuellement hébergée au Centre de Conservation du Musée des Confluences à Lyon (département du Rhône).

Dans un contexte de regain d'intérêt pour cette espèce minérale (à ne pas confondre avec la zirconne ou cubic zirconia  $ZrSiO_2$ ), **l'objectif de cette étude est**, hormis l'identification, **la mise en évidence des indices révélateurs d'un traitement thermique.**

Pour y parvenir, nous employons des moyens ciblés permettant d'obtenir des signatures spectrales caractéristiques des gemmes étudiées (spectroscopie Raman et infrarouge, spectroscopie d'émission). **Les données acquises nous permettent également de tenter une analyse sur les variations de composition chimique au sein de l'espèce minérale zircon et d'essayer, par comparaison des résultats, de cibler un ou plusieurs gisements de provenance.**

Les techniques d'identification des pierres gemmes sont nombreuses et nous nous limitons aux méthodes non destructives. Elles se regroupent en deux grandes catégories complémentaires : les techniques dites « classiques » et celles qualifiées de « scientifiques ». La première catégorie regroupe des équipements plutôt faciles à transporter et ayant démontré leur efficacité au quotidien pour l'essentiel des actes d'identification des gemmes (loupe, binoculaire, réfractomètre, échelle de dureté, balance, etc.) ; avec ces outils, le gemmologue établit un faisceau d'indices dont le croisement associé à la grande expérience du praticien permet l'identification de la pierre gemme. Le parti a été pris de ne pas utiliser ces techniques qui, dans certains cas fournissent malgré tout une information très directe, comme la recherche de l'axe optique.

Ce mémoire compose donc uniquement avec la seconde catégorie de techniques, basée notamment sur la spectroscopie vibrationnelle (spectroscopie d'absorption infrarouge, de diffusion Raman) ou de fluorescence. Ces moyens concernent surtout les laboratoires universitaires ou certaines institutions capables de supporter un investissement conséquent pour acquérir des appareils souvent « prototypes » dédiés aux travaux de recherche. Leur utilisation régulière requiert un personnel très qualifié sachant respecter des consignes de sécurité très strictes inhérentes à l'utilisation de sources lumineuses polarisées (dans notre application), dirigées et très intenses (forte luminance) : les L.A.S.E.R. (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Cependant, la rapide miniaturisation de ces équipements autorise déjà un usage plus répandu auprès de la communauté des minéralogistes et/ou gemmologues (le micro Raman portatif par exemple). Cette nouvelle génération de matériel trouve aussi son application dans le cadre d'expertises en site difficile d'accès où le faible encombrement est le bienvenu (par exemple le diagnostic de pigments de peintures pariétales pré-historiques). La démarche avec ces outils aux dispositifs optiques sophistiqués et sensibles, est moins axée sur la collecte d'indices convergents. En effet, pour les familles minérales qui s'y prêtent, l'information obtenue est assez souvent univoque grâce à la mise en évidence d'une signature caractéristique de l'échantillon, par exemple en spectroscopie Raman.

En usage gemmologique, ces techniques sont réservées aux pierres pour lesquelles il demeure une indétermination de l'espèce minérale ou quand une demande spécifique est formulée, par exemple sur le caractère traité ou naturel de la gemme voire l'identification d'éléments luminescents comme les Terres Rares.

Parce que la détermination des gemmes en vue de leur évaluation commerciale reste une démarche dictée par l'efficacité (les transactions se font vite) et parce que l'utilisation des techniques spectroscopiques en laboratoire représente un budget lors de leur mise à disposition, les objectifs de

l'analyse doivent être préalablement identifiés avec rigueur sur la base de la connaissance des principales caractéristiques cristallographiques des échantillons.

Ce mémoire a été structuré en essayant de respecter cette démarche. Ainsi, le Chapitre 1 rassemble des données bibliographiques sur le zircon pour souligner les propriétés remarquables de cette espèce minérale. L'accent est mis sur la cristallographie du zircon pour sélectionner les techniques adaptées à son identification, décrites en Chapitre 2, et fournir des éléments de réponse pour l'analyse et l'interprétation des mesures. Les techniques de spectroscopie vibrationnelle et de luminescence y sont plus particulièrement abordées.

Dans le troisième et dernier Chapitre, sont présentées les mesures effectuées sur les zircons de référence du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents et sur ceux de la Collection Fumey.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de spectres. Ils sont décrits puis interprétés. Quand cela est possible, la littérature a été employée faciliter ou obtenir une interprétation. La méthode est basée sur des informations existantes concernant la provenance de certaines gemmes et la comparaison avec d'autres pierres moins renseignées.

La conclusion statue sur le caractère naturel ou sur le traitement thermique des gemmes, sur les variations de composition chimique des éléments « mineurs » et sur une suggestion de gisement de provenance.



# 1 Caractéristiques générales du zircon

## 1.1 Travaux antérieurs utilisés en référence

Les données relatives aux caractéristiques générales du zircon ont été obtenues à partir d'une recherche bibliographique sur les ouvrages à large diffusion tels que le *Larousse des pierres précieuses, ornementales, organiques* de **Bariand P. et al** [R2] et les ouvrages traitant de géologie minérale [R15] et de géochimie [R1]. Une description plus détaillée de la cristalochimie des zircons a été recherchée dans l'ouvrage de synthèse de **Hanchar J.M. et Hoskin W.O.** (2003) : *Zircon. Reviews in Mineralogy and geochemistry* [R11].

En revanche, les développements théoriques sur la spectroscopie infrarouge et Raman ont été recueillis dans l'ouvrage de **Poilblanc R. et Crasnier F.** (2006) : *Spectroscopies Infrarouge et Raman* [R18].

Une littérature spécialisée a été nécessaire pour l'interprétation des spectres Raman et l'analyse sur la luminescence conduisant notamment à la mise en évidence du traitement thermique ainsi que des éléments de type Terres Rares en substitution du zirconium. Citons notamment l'ouvrage de référence de **Gaft M., Reisfeld R. et Panczer G.** (2010) : *Luminescence spectroscopy of minerals and materials* [R7] ainsi que des publications telles que celles de **Nasdala L. et al.** (2003) *Spectroscopic methods applied to zircon R*[14].

## 1.2 Contexte législatif français

Le commerce des pierres gemmes et des perles est régi en France par le Décret n°2002-65 du 14 janvier 2002 [R5], porté par le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie et le Ministère de la Justice.

Le zircon entre dans le cadre de l'article 1, en qualité de pierre gemme formée dans un gîte naturel. L'article 2 demande que soit apposée la mention « traité » ou l'indication du traitement sauf si la gemme a fait l'objet d'une « pratique lapidaire traditionnelle » (article 3).

Le zircon est une espèce minérale sujette au traitement thermique mais n'est pas sous le coup d'une obligation d'affichage de ce traitement tant que « les résidus de chauffage en surface ne provoquent pas de rupture de réflexion visible à la loupe de grossissement 10 fois » (article 3).

En d'autres termes, l'apposition du terme « traitement thermique » pour le zircon ne sera que rarement pratiquée. Pour une clientèle spécifique souhaitant par exemple statuer sur le caractère naturel ou traité d'un échantillon ou un lot de gemmes, ce mémoire présente un protocole expérimental permettant de répondre à cette question.

## 1.3 Définition

### 1.3.1 Ethymologie

Le zircon (**Figure 1**) est connu depuis l'Antiquité sous des noms divers. Le nom zircon provient probablement du mot arabe « zarkun », désignant le terme « vermillon » [R23] ou « cinabre ». Le mot pourrait également venir du perse « zargoon » ou « zargoun » désignant l'adjectif « doré ». Cette étymologie se retrouve dans le terme anglais « jargoon » ou « jargon » qui, bien qu'obsolescent en français, désigne des zircons de couleur claire.



Figure 1 : Zircons bruts automorphes de taille millimétrique (environ 5 mm) : origine Norvège, Langesundfjord [R37].

### 1.3.2 Principaux domaines d'application

Le zircon est le principal minerai de zirconium et d'hafnium. L'oxyde de zirconium  $[ZrO_2]$  possède un point de fusion d'environ 1 852 °C (2 125 K) et se trouve employé pour la fabrication de matériaux à haut point de fusion et résistants à l'abrasion (les amalgames et bridges dentaires par exemple). Environ 90 % des zircons extraits sont utilisés en industrie nucléaire et chimique.

L'industrie utilise du sable « zirconfère » souvent australien, constitué pour environ deux tiers de silicate de zirconium. Ce sable est purifié par différents processus chimiques et thermiques pour obtenir plus de 90 % d'oxyde de zirconium  $[ZrO_2]$ .

A l'état naturel, le zirconium se présente majoritairement sous forme de silicates (zircon) dont les gisements se situent en Australie, en Inde, en Afrique du Sud ou aux Etats-Unis. Seulement 3% du minerai est traité pour faire du zirconium métal ; le reste est utilisé sous forme de zircon ou de zircone pour les réfractaires, les céramiques et les abrasifs.

Le verre de zircon a été envisagé pour le stockage de déchets radioactifs provenant de l'industrie nucléaire grâce à sa propension à fixer certains radioéléments dans sa structure cristalline (uranium, thorium) et grâce à sa stabilité dans le temps face à l'altération aqueuse.

**Les cristaux de zircon de qualité gemme** sont également utilisés en joaillerie. **Le zircon fut et reste largement utilisé comme substitut du diamant.**

### 1.3.3 Composition chimique et classification au sein des silicates

L'espèce minérale appelée zircon cristallise dans le système quadratique et appartient au groupe des silicates et plus précisément à la sous-classe des nésosilicates (ou orthosilicates).

Le zircon a donné son nom au groupe auquel il appartient ; les espèces minérales de ce groupe ont une formule générale de type  $X[SiO_4]$  où  $X^{4+}$  peut être  $Zr^{4+}$  de diamètre cationique 0.79 Å (zircon *sensu stricto*) ou  $Th^{4+}$  de diamètre 1.02 Å (thorite) ou encore  $U^{4+}$  de diamètre 0.97 Å (coffinite).

La structure cristalline est composée de tétraèdres  $[SiO_4]^{4-}$  isolés, c'est à dire non reliés entre eux par leurs atomes d'oxygène.

Le silicate de zirconium  $Zr[SiO_4]$  offre quatre fois la formule structurale dans la maille, c'est à dire quatre groupes  $[SiO_4]^{4-}$  et quatre groupes  $[ZrO_8]^{12-}$ .

Les différents groupes des néosilicates sont : les olivines, les grenats, les sphènes, les aluminosilicates et le groupe du zircon. Entre ces différents groupes, la distinction réside dans les polyèdres de coordination 6, 5 ou 4 contenant des atomes autres que  $Si$ , surtout  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Fe$ ,  $Al$  ( $r_{Ca^{2+}} = 1.0 \text{ \AA}$ ,  $r_{Mg^{2+}} = 0.65 \text{ \AA}$ ,  $r_{Fe^{2+}} = 0.76 \text{ \AA}$ ,  $r_{Al^{3+}} = 0.51 \text{ \AA}$ ), construits de diverses façons en utilisant les oxygènes des faces des arêtes ou des sommets des tétraèdres.

Pour le groupe du zircon, l'atome silicium est rarement remplacé par un atome d'aluminium, contrairement aux autres sous-classes de silicates. Les cations monovalents ( $Na^+$  et  $K^+$ ) de grand rayon atomique ( $r_{Na^+} = 0.95 \text{ \AA}$ ,  $r_{K^+} = 1.33 \text{ \AA}$ ) sont généralement absents.

La forme oxyde théorique du zircon est composée en pourcentage massique de 67.2 %  $ZrO_2$  et de 32.8 % de  $SiO_2$  [R11]. Le zircon présente souvent des traces de Thorium et d'Uranium radioactifs. La forme oxyde peut contenir jusqu'à 30 % d'oxyde d'Hafnium ( $HfO_2$ ), 12 % d'oxyde de Thorium ( $ThO_2$ ) ou 1.5 % d'oxyde d'Uranium ( $UO_2$ ). La densité du zircon (3.9 – 4.0) augmente corrélativement avec la présence de ces éléments plus lourds pour atteindre jusqu'à 4.8. Les zircons des granites contiennent presque toujours  $U$  et  $Th$  en remplacement de  $Zr$ . La détermination des rapports  $Th/U$  ou  $Pb/U$  sert à déterminer l'âge des roches granitiques (§ 1.6.1.2).

Il existe une solution solide entre les pôles Hafnon ( $HfSiO_4$ ) et Zircon ( $ZrSiO_4$ ).

La thorite  $Th[SiO_4]$  et l'uranothorite sont facilement hydratées sans que cela ne modifie la structure cristalline :

- la thorogummite :  $(Th,U)(Si,H_4)O_4$  ;
- la coffinite :  $U(Si,H_4)O_4$  .

D'un point de vue gemmologique, ce silicate de zirconium naturel de formule chimique  $Zr[SiO_4]$  fournit une gamme de gemmes dont la couleur peut être incolore, jaune, brune, orange, rouge, violet, bleu et vert.

Signalons que le terme de zircon est parfois utilisé à tort pour désigner la « zircone », autre oxyde de zirconium mais de formule  $[ZrO_2]$ . La « zircone » est produite industriellement pour servir de substitut moins onéreux au diamant.

Le minéral appelé baddeleyite et accompagnant les roches plutoniques à fort déficit de silice (syénites néphéliniques) est également un oxyde de zirconium de formule  $[ZrO_2]$ .

Le zircon favorise l'incorporation de Terres Rares dans sa structure cristalline, au niveau des sites  $Zr^{4+}$ .

L'appellation Terres Rares (Rare-Earth Element en anglais, REE dans le texte) regroupe le Scandium  $Sc$ , l'Yttrium  $Y$  et les Lanthanides ( $Ce$ ,  $Pr$ ,  $Sm$ ,  $Eu$ ,  $Tb$ ,  $Gd$ ,  $Dy$ ,  $Ho$ ,  $Er$ ,  $Tm$ , etc.). Les Terres Rares se substituant au  $Zr^{4+}$  sont majoritairement trivalentes :  $REE^{3+}$ .

D'une manière générale et dans ce cas pour les Terres Rares, pour l'incorporation d'un élément dans un site cristallin, le paramètre le plus sensible est son rayon ionique et plus exactement, la différence entre celui-ci et un rayon ionique optimal pour l'incorporation. Les Terres Rares trivalentes ont un rayon ionique compris entre 1.0 et 1.17  $\text{\AA}$  en coordinence 6 [R7].

Substituer une Terre Rare (trivalente) à un ion de valence différente impose simultanément, au voisinage du site d'incorporation, une autre substitution dans la structure afin de compenser la variation de charge.

Certaines études [R11] menées sur des zircons montrent que la présence de Terres Rares, notamment, conditionne la longueur des liaisons  $Zr-O$  et  $Si-O$ .

En application spectroscopique Raman, ces modifications de longueur de liaison peuvent traduire une variation du nombre d'onde traduisant la vibration  $Zr-O$  ou  $Si-O$ .

D'un point de vue électronique, les ions terres rares de la famille des lanthanides sont caractérisés par un remplissage progressif de la couche interne électronique 4f, après que les couches 5s, 5p et 5d sont remplies. Ces ions présentent la propriété de pouvoir absorber un rayonnement électromagnétique et plus particulièrement l'énergie des photons incidents, grâce au niveau énergétique 4f qui peut accueillir des électrons. Certains niveaux énergétiques des Terres Rares, en se désexcitant, peuvent engendrer des émissions lumineuses.

Par exemple, pour l'ion néodyme ( $4f^35s^25p^6$ ), les électrons de la couche 4f sont peu « influencés » par les champs externes car protégés par deux autres couches pleines :  $5s^2$  et  $5p^6$ . Ces électrons de la couche 4f participent peu à la liaison chimique et sont peu sensibles au champ cristallin (le champ électrostatique produit par distribution inhomogène de charges dans le cristal au niveau du site des électrons 4f).

## 1.4 Structure cristalline

La représentation de la structure cristalline du zircon avec le logiciel CaRine Crystallography version 3.1. (**Figure 2** à **Figure 5**) met en évidence les tétraèdres isolés  $SiO_4$  partageant leurs sommets et arêtes avec les dodécaèdres à faces triangulaires de  $ZrO_8$  (**Figure 6**).

Plus précisément, le dodécaèdre  $ZrO_8$  est irrégulier car les quatre premiers voisins  $O$  de  $Zr$  se situent à  $d = 2.1281 \text{ \AA}$  tandis que les quatre  $O$  suivants sont à  $2.2683 \text{ \AA}$ .

Les polyèdres  $ZrO_8$  partagent leurs côtés avec quatre autres dodécaèdres adjacents, deux dans chaque plan  $[100]$  et  $[010]$ .

Le tétraèdre  $SiO_4$  est en réalité déformé à cause de la répulsion entre  $Si^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  dont les polyèdres de coordination partagent une arête [R11].

La structure du zircon offre des vides entre les polyèdres  $SiO_4$  et  $ZrO_8$  mais aussi des « canaux » parallèles à l'axe  $c$  et visibles sur les figures ci-dessous.

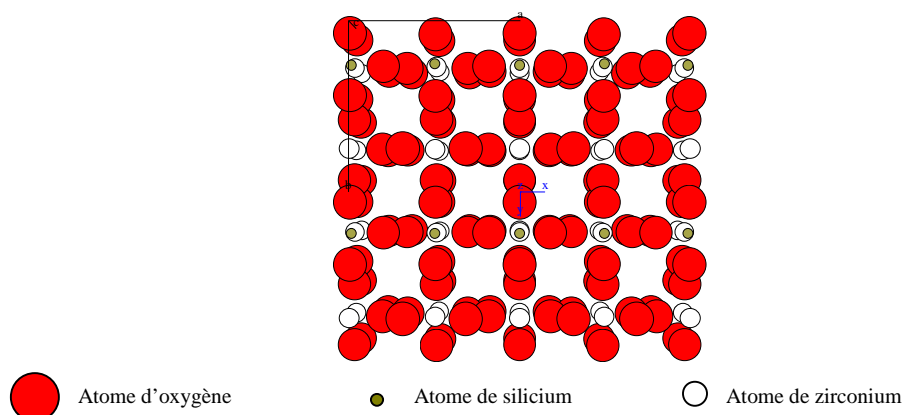


Figure 2 : Représentation du réseau cristallin du zircon  $Zr[SiO_4]$  selon  $[001]$  avec étendue du cristal 2:2:2, soit 8 mailles. Rayons atomiques représentés à 50% de leurs dimensions relatives.

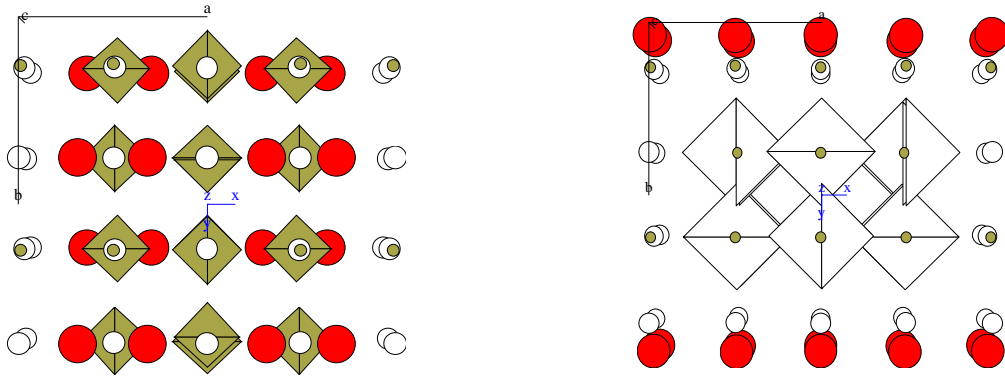


Figure 3 : Représentation du réseau cristallin du zircon  $Zr[SiO_4]$  selon [001]. A gauche : polyèdre de coordination  $SiO_4$  -  $d = 1.6225 \text{ \AA}$ . A droite : polyèdre de coordination  $ZrO_4$  -  $d = 2.1281 \text{ \AA}$ .

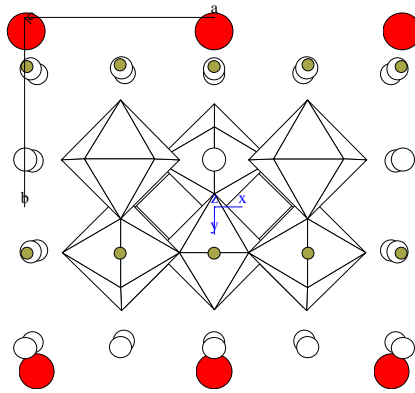


Figure 4 : Représentation du réseau cristallin du zircon  $Zr[SiO_4]$  selon [001]. Polyèdre de coordination  $ZrO_8$  -  $d = 2.1281 \text{ \AA}$  et  $d' = 2.2683 \text{ \AA}$ .

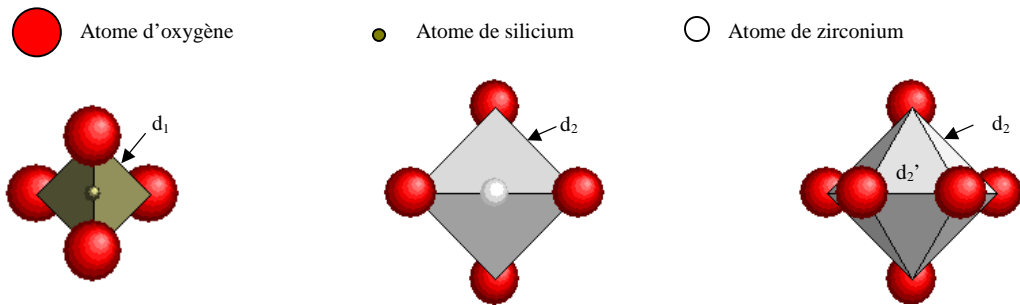


Figure 5 : A gauche : tétraèdre de coordination  $SiO_4$  -  $d_1 = 1.6225 \text{ \AA}$ . Au centre : tétraèdre de coordination  $ZrO_4$  -  $d_2 = 2.1281 \text{ \AA}$ . A droite : dodécaèdre de coordination  $ZrO_8$  -  $d_2 = 2.1281 \text{ \AA}$  et  $d_2' = 2.2683 \text{ \AA}$ .

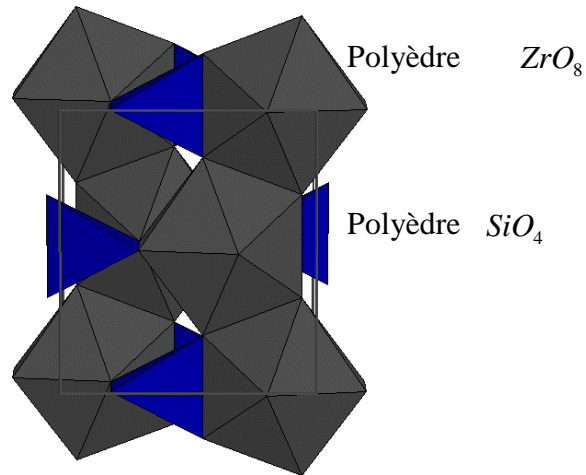


Figure 6 : Représentation des polyèdres de coordination  $SiO_4$  et  $ZrO_8$  dans la structure cristalline du zircon [100]. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/zircon.html>

Les « espaces » situés entre les polyèdres de coordination et mitoyens de deux dodécaèdres  $ZrO_8$  et deux tétraèdres  $SiO_4$  (Figure 7) sont propices à l'incorporation d'ions interstitiels [R11].

Cette structure cristalline est à l'origine des propriétés physiques et optiques des zircons, comme l'habitus prismatique, le clivage [110], le fort indice de réfraction, l'anisotropie de l'expansion thermique [R11].

Le rayon ionique du zirconium est de 0.73 Å en cas de coordinence 4 et de 0.86 Å en coordinence 6. Les centres luminescents pouvant être substitués sont  $Ti^{4+}$  avec un rayon ionique de 0.75 Å dans les sites de coordinence 6,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{5+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  [R7].

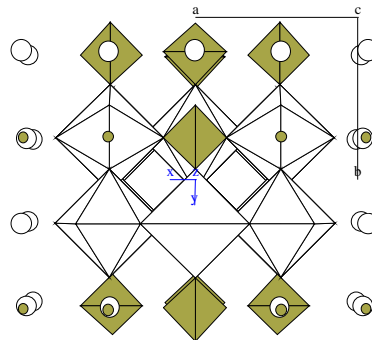


Figure 7 : Interstice entre les dodécaèdres  $ZrO_8$  et les tétraèdres  $SiO_4$  (CaRine).

## 1.5 Les causes de la couleur

Le zircon offre une large gamme de couleurs : blanc, brun, jaune, orange, rouge, vert, bleu. L'origine de la couleur est le fait de la présence d'éléments de transition et du niveau d'irradiation de la gemme [R7].

La couleur bleue du zircon traité par chauffage est le fait de l'ion  $U^{4+}$  en substitution de  $Zr^{4+}$ . A l'état naturel les zircons contenant  $U^{4+}$ , sont de couleur brune suite à l'irradiation ayant entraîné une altération de l'ordre cristallin.

Les zircons synthétiques dopés avec du vanadium offre une couleur bleue interprétée par la substitution de  $Zr^{4+}$  par  $V^{4+}$ .

La couleur verte serait une association de couleur bleue et brune suite à une irradiation intermédiaire de la pierre.

Les zircons transparents contiennent peu d'uranium. Le chrome interviendrait dans la coloration bleuâtre à verdâtre. Il peut s'agir de  $Cr^{4+}$  se substituant à  $Si^{4+}$  dans les tétraèdres ou encore d'une double substitution  $Cr^{3+}/Cr^{5+}$  avec  $Zr^{4+}/Si^{4+}$ .

## 1.6 Géologie et gîtologie

### 1.6.1 Pétrologie

#### 1.6.1.1 Les roches hôtes du zircon

Le zircon est un minéral rare dans les laves et tufs (basalte, trachyte). En revanche c'est un minéral accessoire commun dans les roches de type gneiss, granite et pegmatites, dans lesquelles il cristallise tôt. Il est souvent en inclusion au sein de biotite, tourmaline et cordiérite. La présence des éléments radioactifs avec émission de particules alpha peut conduire à l'apparition d'une auréole noire autour du zircon (auréole ou halo pléochroïque), lui-même présent dans le minéral hôte (**Figure 13**).

Le zircon cristallise tardivement dans les syénites et syénites à néphéline et peut y être très abondant (syénite zirconienne). Dans les roches magmatiques et les anatexites, en particulier, les cristaux ont des formes très variées [R6].

#### 1.6.1.2 La datation U - Pb sur les zircons

Dans la démarche de datation des roches terrestres et dans la compréhension de l'histoire de la Terre, le zircon joue un rôle essentiel. A ce jour en effet, les roches datées les plus anciennes se situent au Nord-Ouest du Canada ; il s'agit des gneiss d'Acasta âgés de 4 030 Ma. Quant aux plus « vieux » cristaux de zircon, ils proviennent d'Australie Occidentale, dans la formation Narryer Gneiss Terrane du craton Yilgarn. Ils ont été datés par la méthode  $U - Pb$ . Le centre des cristaux a donné un âge de maximum de 4 404 Ma [R3]. Une croûte continentale (granitique) primitive aurait donc existé sur Terre environ 160 Ma après le début de la formation du système solaire (~ 4 600 Ma) [R3].

Pour ces datations, la probabilité de retrouver des échantillons de la croûte primitive de la Terre est très faible à cause des phénomènes tectoniques recyclant la croûte terrestre dans le manteau par les phénomènes de subductions.

Le double chronomètre constitué des systèmes  $^{238}U/^{206}Pb$  et  $^{235}U/^{207}Pb$  est appliqué au plomb radiogénique et à l'uranium du zircon, commun des granites et roches métamorphiques.

L'uranium  $U^{4+}$  se substitue en quantité importante au  $Zr^{4+}$  mais le  $Pb^{2+}$ , de rayon ionique et de charge très différents de ceux de  $Zr^{4+}$  ne peut pratiquement pas y entrer par un fractionnement à l'équilibre avec d'autres phases minérales. Aussi, immédiatement après sa formation, le zircon contient de l'uranium, mais pas de plomb.



## 1.6.2 Principaux gisements

Le zircon est une espèce minérale répandue dans les roches de la croûte terrestre (roches sédimentaires, magmatiques et métamorphiques) mais elle offre une très faible proportion de pierres de qualité gemme.

Le zircon se rencontre particulièrement en cristaux roulés, dans des sables gemmifères au Cambodge, Myanmar en Birmanie (dans les pierres de Mogok), Sri Lanka, en Thaïlande, ainsi qu'en Australie, au Brésil, en Corée, à Madagascar, au Mozambique, Nigéria, en Tanzanie et en France dans la Haute-Loire.

En France, le zircon fut recherché pendant des siècles dans les sables du Riou Pezzouliou, petit ruisseau près d'Espaly (**Figure 8**), au Puy en Velay (Haute-Loire). Associé au corindon, il fut l'objet d'un commerce artisanal aujourd'hui disparu. Les tufs volcaniques de la région en renferment, en particulier dans les carrières du Mont Denise et du Mont Coupet, près de Saint-Eble [R21]. Il s'agit de petits zircons rouges (hyacinthe) au faciès trapu.

Les petits zircons des granites sont transparents ou translucides, incolores ou laiteux, jaunâtres ou verdâtres [R2]. Les cristaux de taille plus importante sont exceptionnellement transparents (Mozambique), incolore à bleuâtres (Harts Range, Nord de l'Australie), rouges (hyacinthe), orangés, rouges ou vert (Madagascar).

Les zircons du Nord de l'Australie présentent la particularité d'être peu affectés par les dommages liés à l'irradiation.

Citons également de beaux zircons pourpres rosés provenant d'Orissa en Inde ainsi que des zircons verts des mines de Ratnapura au Sri Lanka.

Les principaux autres gisements sont référencés par pays et commune :

- Norvège : Larvik et Hakedal : cristaux bruns bien formés.
- Finlande : SillinjÄarvi.
- Allemagne : Sibnitz (Saxe).
- Russie : Miass, Monts Ilmen, au sud de l'Oural : cristaux aux formes bien définies,
- Etats Unis : Deer Hill, Orange Co., and Fine, St. Lawrence Co., Etat de New York, Près de Franklin, Sussex Co., Etat du New Jersey, Près de Green River, Henderson Co., Caroline du Nord, A Tigerville, Greenville Co., Caroline du Sud, Près de Pikes Peak, au Mont Cheyenne et au St. Peters Dome, El Paso Co., Colorado.
- Au Canada : A Turner's Island, au Lac Clear, et au Lac Kuehl, Renfrew Co., Ontario.
- Sri Lanka : Districts de Matura et Saffragam.
- Madagascar : Mont Ampanobe, près de Fianarantsoa, Itrongahy, près de Betroka.
- Mozambique : Teete.
- Tanzanie : Emali : zircons roulés presque blancs et zircon grisâtre-vert chatoyant.
- Nigeria : Yemaa : zircons rouge-bruns présents dans des basaltes alcalins altérés.
- Australie : Mud Tank, Valley Bore, Northern Territory.





Figure 8 : A gauche, les « sables lourds » du fond de batée dans le placier du Riou Pezzouliou près du Puy en Velay.

Les minéraux de taille millimétrique sont : magnétite noire, zircons jaunes, roses, rouges, miel, olivines vertes, saphirs (incolores, bleus). A droite, vue sur des zircons millimétriques.

## 1.7 Le zircon en gemmologie

### 1.7.1 Historique de la pierre gemme

Le premier nom pourrait provenir du mot italien gaicone qui est probablement une déformation de zargoon. Les pierres rouges jaunâtres et oranges rouges ont reçu les noms de hyacinthe et de jacinthe. Ces noms, bien que moins utilisés, persistent encore en gemmologie.

Il est retrouvé trace du terme « jargon » et « jacyntes » dans un texte écrit en français au XVIII<sup>ème</sup> siècle par la Baronne de Beausoleil (1640) citée en référence [R29]. Le sujet est la présence de zircons et saphirs dans l'actuel département de la Haute-Loire (43), près du Puy en Velay à Espally.

Il est possible que le Sud du Sri Lanka ait produit des pierres incolores naturelles venant de la région de Matura (1.7.1). Ces zircons étaient considérés au XVIII<sup>ème</sup> siècle comme des diamants « inférieurs » étaient appelés de façon incorrecte « diamants de Mutara » et « diamants de Ceylan » [R2]. Avant que les gisements d'Indochine ne soient découverts, le Sri Lanka était la principale source de zircon de haute qualité.

Le « jargon » ou zircon de couleur claire voire incolore fut employé au début du XIX<sup>ème</sup> siècle, essentiellement comme substitut du diamant avec des tailles en rose, pour l'ornementation des montres, des bagues, etc.

Actuellement, le zircon incolore est toujours sous-estimé des joailliers. Il fut et reste largement utilisé comme substitut du diamant mais les imitations incolores tendent cependant à réduire son emploi.

### 1.7.2 Quelques zircons célèbres

Pour illustrer la plage de couleur ainsi que le poids que peuvent atteindre les zircons de qualité gemme, quelques zircons parmi les plus remarquables sont présentés dans le **Tableau 1** et en **Figure 9**.

<i>Pays d'origine</i>	<i>Région</i>	<i>Collection</i>	<i>Couleur</i>	<i>Facettage</i>	<i>Carats</i>
<i>Sri Lanka</i>		<i>Smithsonian Institution de Washington (SIW)</i>	<i>Zircon brun</i>	<i>oui</i>	<i>118.1</i>
<i>Sri Lanka</i>		<i>SIW</i>	<i>Zircon jaune brunâtre</i>	<i>oui</i>	<i>97.6</i>
<i>Sri Lanka</i>		<i>SIW</i>	<i>Zircon blanc</i>	<i>oui</i>	<i>48.2</i>
<i>Sri Lanka</i>		<i>SIW</i>	<i>Zircon vert</i>	<i>oui</i>	<i>23.5</i>
<i>Cambodge</i>		<i>SIW</i>	<i>Zircon bleu</i>	<i>oui</i>	<i>103.2</i>
<i>Birmanie</i>	<i>Myanmar</i>	<i>SIW</i>	<i>Zircon rouge brunâtre</i>	<i>oui</i>	<i>75.8</i>
<i>Australie</i>		<i>SIW</i>	<i>Zircon brun</i>	<i>oui</i>	<i>21.1</i>
<i>Sri Lanka</i>		<i>Muséum d'Histoire Naturelle de Paris (MHN)</i>	<i>Zircon vert</i>	<i>oui</i>	<i>63.0</i>

Tableau 1 : Zircons célèbres [R2]. En caractères gras, les pierres présentes sur la **Figure 9**.



Figure 9 : Zircons célèbres du Smithsonian Natural Museum of Natural History [R30].

### 1.7.3 Inclusions dans le zircon

Les zircons utilisés en joaillerie présentent rarement d'inclusions. Cependant, le zircon ayant cristallisé à partir de roches en fusion peut contenir des éléments d'incorporation du magma initial ; par exemple, une mono-phase vitreuse ou plusieurs phases (bulles de vapeur et autres cristaux). La cristallisation de l'inclusion se produit lors du refroidissement de la roche ou par dévitrification [R11].

Les zircons « métamictes » montrent les inclusions les plus caractéristiques [R41]. Les plus visibles sont les fissures de tension.

Dans les zircons, sont également cités : des givres de guérison, de la limonite (ensemble d'hydroxyde de fer), de l'apatite ( $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ ), de la diopside (pyroxène) et de l'ilménite ( $FeTiO_3$ ) dans les fissures.

### 1.7.4 Les traitements du zircon

Le traitement du zircon consiste en du chauffage entre 800 et 1000°C ou plus. L'objectif est d'accroître l'ordre cristallin perturbé par l'effet de la désintégration des éléments radioactif piégés dans le réseau atomique.

Dans leurs lieux d'origine en Asie du Sud-Est, le procédé consistant à chauffer les pierres brunes à une température de 800 à 1000°C pendant 1h30 à 2H00 parvient à les rendre incolores, dorées ou bleues.

Cependant, ces couleurs ne sont pas toujours stables. Les rayons ultraviolets ou la lumière solaire peuvent modifier ces couleurs en cas de trop longue exposition [R23].

Le traitement thermique du zircon est pratiqué depuis longtemps ; presque tous les zircons commercialisés aujourd'hui proviennent de zircons brun-rouges traités thermiquement.

Le chauffage en atmosphère oxydante peut aussi donner un zircon de teinte jaune d'or. En atmosphère réductrice avec chauffage dans un creuset (tirage insuffisant des fours artisanaux provoquant une combustion totale du charbon de bois), les zircons bruns rouges deviennent bleus. Pour obtenir une couleur commercialisable, plusieurs essais sont parfois nécessaires. La pierre peut redevenir brunâtre après quelques années.

D'après certaines sources [R41], il n'y aurait que 30% des pierres pouvant devenir commercialisables malgré le traitement.

Les zircons traités deviennent très dichroïques à la différence des pierres naturelles et s'égrisent plus facilement au porter, notamment sur les arêtes des facettes.

Les zircons « métamictes » traités à 1 450°C peuvent soit se transformer en zircon « haut », soit devenir des zircons « bas » tandis qu'ils gagnent en translucidité et en couleur verte.

D'un point de vue spectroscopique, le traitement thermique occasionne l'apparition de raies plus fines en Raman. En luminescence, cela entraîne une diminution de l'intensité des larges bandes luminescentes occultant toutes les autres au profit de raies plus fines et discernables. Par exemple, pour les ions Terres Rares.

La littérature ne mentionne pas de techniques de diffusion superficielle avec un élément chimique additionnel.

### 1.7.5 La taille du zircon

La biréfringence est prononcée pour le zircon. Par transparence, il est possible de distinguer un dédoublement des arêtes des facettes inférieures. Le lapidaire s'efforce d'atténuer l'effet de la biréfringence par une orientation appropriée de la table de la pierre afin que l'aspect ne soit pas trouble.

La table de la pierre est orientée perpendiculairement à l'axe optique c. En respectant cette orientation la biréfringence est limitée.

Cette disposition n'est pas la plus optimum en terme de limitation de la perte de poids lors de la taille. Tous les collectionneurs ne considèrent pas nécessairement que la forte biréfringence soit néfaste à la beauté de la gemme et dans ce cas, la table sera plutôt orientée autrement par rapport à l'axe optique, avec une table parallèle à l'axe c, ce qui donne des pierres taillées plus allongées, exploitant mieux le volume initial.

Pour apprécier la biréfringence et notamment distinguer le zircon du diamant, il est d'usage d'observer la pointe de la culasse à travers un bezel de la couronne pour déceler le dédoublement des arêtes.

Le zircon n'est pas aussi limité que d'autres espèces minérales pour le choix de la taille.

Pour obtenir le meilleur effet avec les zircons, les pierres sont usuellement facettées en taille brillant modifiée possédant une seconde série de facettes sur le pavillon (**Figure 10**).

Les tailles octogonales et à quatre faces sont maintenant beaucoup utilisées pour les spécimens bleus et dorés et pour certains de couleur naturelle. Les pierres naturellement colorées sont toutefois plus fréquemment facettées en taille mixte (brillant dessus, à degrés dessous).

Actuellement, le zircon incolore est toujours sous-estimé des joailliers. Plus apprécié au XIX<sup>ème</sup>, il était taillé en rose pour orner les montres et les bagues.

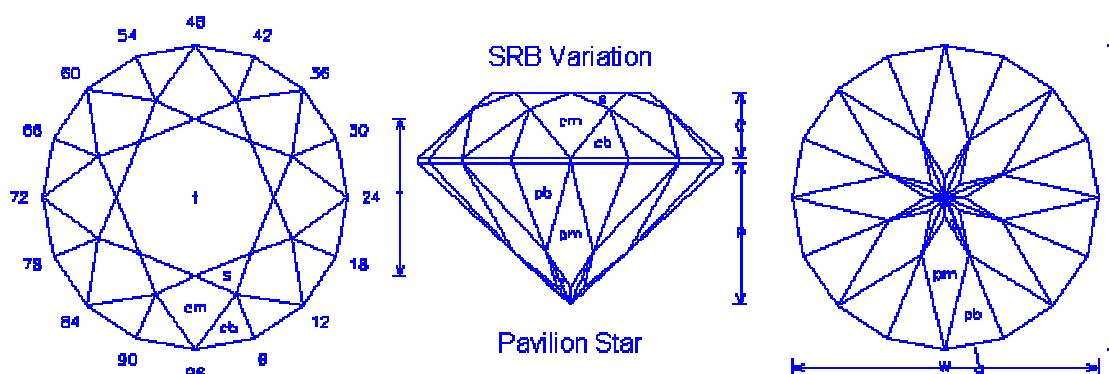


Figure 10 : Facettage du zircon (taille « brillant ») – Site internet de B.KELLER [R42].

### 1.7.6 La valeur du zircon

Les pierres naturelles de couleur bleue ont la valeur la plus importante suivies de près par celles ayant une couleur bleue verdâtre. Les pierres rouges d'un certain poids, assez souvent accompagnées d'une teinte orangée, sont également prisées.

La taille est un critère important pour le zircon et en particulier pour les gemmes bleues taillées de manière « indigène ». Le prix croît rapidement avec le poids de la pierre.

Les valeurs assez élevées de l'indice ordinaire  $n_0$  et de l'indice extraordinaire  $n_e$  (voir *Annexe I*) donnent aux cristaux de zircons transparents un éclat comparable à celui du diamant.

Le zircon peut être chatoyant, c'est-à-dire montrer un effet « œil de chat » sur les pierres taillées en cabochon (*Figure 11*). Cet effet est assez rare et particulièrement apprécié des collectionneurs.

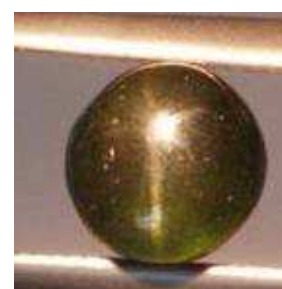


Figure 11 : Zircon en cabochon avec effet « œil de chat » [R40].

Les zircons de couleur jaune, rouge ou rouge-brun sont appelés *hyacinthes* (du grec signifiant « jacinthe »). Les spécimens transparents sont utilisés en joaillerie comme des imitations du diamant. A l'état naturel, les couleurs les plus répandues sont le vert-brun et le rouge-brun ; les zircons incolores sont rares.

Légèrement radioactif, le zircon vert n'est guère commercialisé.

La starlite désignait un zircon bleu obtenu par traitement thermique. Le terme n'est plus en vigueur [R23].

## 1.8 Propriétés physiques et optiques

Le zircon cristallise dans le système cristallin quadratique. Il se rencontre en petits prismes allongés ou en grains arrondis, à clivage imparfait et à cassure conchoïdale ou inégale, à éclat vitreux ou adamantin. Pratiquement inaltérable, le réseau cristallin peut toutefois être modifié par la radioactivité de certaines inclusions, conduisant à un cristal à l'état métamicté (*Figure 12*).



Figure 12 : Zircon métamicté

La gemmologie distingue le zircon « haut » ou normal du zircon « bas » métamicté (de méta-, et du gr. *miktos*, mélé) sachant que tous les états intermédiaires sont possibles.

Les transformations du réseau cristallin par les éléments radioactifs peuvent être si prononcées que le zircon bas, vert ou orange, peut en devenir « amorphe ». Il s'agit du « malacon » (du gr. *malakos*, mou) des géologues, forme hydratée d'aspect amorphe.

À l'état métamicté, de l'eau peut être absorbée par la matrice, avec pour conséquence un effondrement caractéristique de la densité (de 4.7 vers 4) et de la dureté moyennes du cristal (de 7.5 vers 6).

Les indices de réfraction sont également affectés, chutant à la valeur basse, vers 1.80. La biréfringence (0.059) tombe à quelques millièmes.

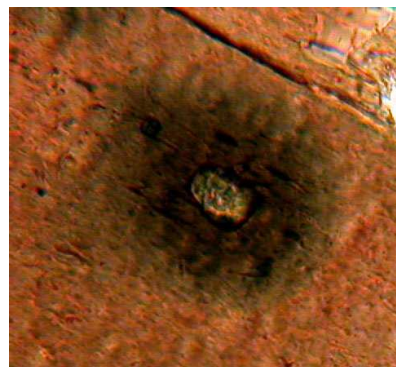


Figure 13 : Halo pléochroïque autour d'un zircon en inclusion dans un cristal de biotite [R39]

Une synthèse bibliographique des caractéristiques recensées pour le zircon est présentée en *Annexe 1* sous forme de tableaux.

## 1.9 Exploitation

Les zircons sont très répandus dans la nature, dans les granitoïdes, les syénites, les syénites néphéliniques, les pegmatites. Il sont majoritairement exploités dans les alluvions.

Le principal gisement historique est celui du Sri Lanka [R2], où les graviers gemmifères sont riches en zircons de toutes couleurs.

La région de hauts plateaux située sur les frontières du Laos, du Cambodge et de la Thaïlande est un important producteur de zircons gemmes. Ceux-ci subissent un traitement thermique systématique à Bangkok.

## 1.10 Le zircon et le stockage de déchets radioactifs

Les pays producteurs de déchets radioactifs à longue durée de vie, envisagent pour certains leur confinement dans une matrice vitreuse ou minérale, suivie d'un stockage sous terre pendant une période suffisante pour assurer la décroissance de leur activité radioactive.

Le zircon est un minéral susceptible d'accueillir des radioéléments tels que l'uranium, le plutonium ou le thorium. Ces éléments sont incorporés dans la structure cristalline lors de la synthèse du zircon et en substitution du zirconium au niveau des sites dodécaédriques  $ZrO_8$ .

Le zircon est parmi les minéraux les plus résistants à l'altération aqueuse, phénomène important dans le cas d'un stockage souterrain.

Les réactions de décomposition des radionucléides sont très énergétiques et produisent des dégâts dans la structure cristalline. La multiplication des désorganisations locales peut conduire à une « amorphisation » du cristal. Le minéral perd alors de sa résistance à l'altération aqueuse et les radioéléments peuvent migrer dans le milieu naturel. Cependant, si la température est assez élevée, les zones amorphisées sont susceptibles de se régénérer par diffusion atomique, cette dernière étant toutefois très lente à la température de stockage des déchets.

Dans le cas de la monazite  $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$ , la structure cristalline préserve son intégrité malgré des niveaux d'irradiation élevés [R4].

En France, le stockage s'oriente vers les matrices vitreuses enrichies en bore (borosilicates).

## 1.11 Bilan du Chapitre 1

A l'issue de Chapitre 1, il faut retenir pour les aspects gemmologiques que le zircon ( $ZrSiO_4$ ) est une espèce minérale répandue mais offrant peu de pierres de qualité gemme. Les zircons gemmes occupent une large gamme de couleurs dont l'origine est la présence d'éléments de transition et du niveau d'irradiation de la gemme.

La structure cristalline peut accueillir des éléments radioactifs ainsi qu'une large représentation des Terres Rares dont certaines sont particulièrement luminescentes.

Le zircon incolore est un substitut du diamant mais il est rare à l'état naturel. L'irradiation provoque des couleurs brunes à verdâtres. Si les couleurs soutenues dans le bleu ou des pierres incolores sont recherchées, il faut suspecter des traitements significatifs sur la pierre à analyser. Le traitement est essentiellement thermique.

Dans le Chapitre 3, il convient d'attendre en spectroscopie, des signatures spectrales révélatrices de :

- l'anisotropie en relation avec le système cristallin quadratique et la forte biréfringence,
- les effets des irradiations sur le réseau cristallin ou les effets « réparateurs » du traitement thermique,
- la présence d'éléments chimiques en moindre quantité comme les éléments de transition et les Terres Rares.

Au préalable, le Chapitre 2 examine les techniques en mesure de répondre à ces attentes.



## 2 Matériel spécifique utilisé en laboratoire

### 2.1 Préambule

Dans ce Chapitre, le matériel de laboratoire utilisé pendant le stage est décrit avec une orientation vers l'espèce minérale étudiée. Seules les méthodes spectroscopiques sont détaillées dans ce chapitre. Les techniques « traditionnelles » telles que le polariscope, etc. sont rappelées en *Annexe 2*. Les équipements utilisés dans le cadre du stage sont présentés en *Annexe 3*. Le *Tableau 2* présente une synthèse de l'information pouvant être obtenue pour le zircon selon les techniques optiques employées.

Nous n'utilisons dans ce stage que des méthodes non destructives bien adaptées à l'expertise de pierres facettées.

#### Rappel des objectifs du Chapitre 2 :

- sélectionner les techniques d'identification les plus adaptées à l'espèce minérale suspectée.
- trouver des techniques mettant en relief le traitement thermique du zircon.

### 2.2 Méthodes classiques de gemmologie

Un rappel des techniques envisageables en gemmologie classique est présenté en *Annexe 2*.

### 2.3 Méthodes scientifiques de spectroscopie

#### 2.3.1 Que mesure t-on ?

Dans le §1 il est rappelé que les effets de l'irradiation sur le zircon, se manifestent à l'échelle du réseau cristallin. Pour parvenir à appréhender ce domaine dont l'échelle est « nanométrique » ( $10^{-9}$  m), les méthodes sont indirectes quand il s'agit de spectroscopie. Le principe est de faire interagir la matière à l'échelle atomique (ici la gemme) avec une source suffisamment énergétique pour en recueillir un « signal ». Ce signal traduit un ensemble de phénomènes physiques qu'il faut ensuite interpréter.

Les sources utilisées sont de nature lumineuse et doivent être assez intenses (lasers) pour parvenir à solliciter les atomes et recueillir le faible signal d'un phénomène transitoire.

#### 2.3.2 Rappel sur les grandeurs mesurées

Dans ce paragraphe, seront présentées les spectroscopies optiques susceptibles de fournir pour des structures géométriques (le réseau cristallin), des données vibrationnelles (spectroscopies de diffusion Raman, spectroscopie infrarouge) et des données relatives à la fluorescence.

Nous rappelons ci-dessous quelques définitions relatives à la physique ondulatoire. Nous utiliserons le nombre d'onde  $k$  qui se définit ainsi pour une onde donnée, ici une onde électromagnétique par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ avec } \lambda \text{ la longueur d'onde (m) et } k \text{ en } \text{m}^{-1}.$$

En spectroscopie, la longueur d'onde s'exprime en micromètre ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6}$  m), nanomètre ( $1 \text{nm} = 10^{-9}$  m) ou Ångström ( $1 \text{Å} = 10^{-10}$  m). La longueur d'onde  $\lambda$  (m) est reliée à la célérité  $c$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et à la

fréquence  $\nu$  (Hz) par :  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ . Le nombre d'onde utilisé en spectroscopie est défini par  $\tilde{\nu}$  ou  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$  en  $\text{cm}^{-1}$ . C'est une simplification car cette grandeur reflète plutôt la différence entre deux niveaux d'énergie. Soient  $E_1$  et  $E_2$  deux niveaux donnant lieu à une absorption. Le quantum correspondant à la transition entre  $E_1$  et  $E_2$  aura pour fréquence  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$ .

L'énergie  $E$  d'un rayonnement électromagnétique est reliée à la fréquence  $\nu$  par la relation de Planck :  $E = h\nu$ , avec  $h = 6.626.10^{-34}$  J.s, la constante de Planck.

### **2.3.3 Information apportées par les techniques optiques**

Le **Tableau 2** propose une vision synoptique des techniques optiques utilisées dans le cadre du DU en gemmologie et l'information apportée par chacune d'entre elles.



<b>Technique optique utilisée</b>	<b>Information apportée par la technique</b>	<b>Caractérisation chimique</b>	<b>Caractérisation Structurale</b>
<b>Méthodes « classiques » à l'œil nu</b>			
<b>Œil nu</b>	Anisotropie / Isotropie Polychroïsme : dichroïsme (uniaxe) trichroïsme (biaxe).		X Non pour les zircons naturels, dichroïsme pour les zircons traités thermiquement.
<b>Réfractométrie (réfractomètre)</b>	Indice de réfraction si $n < 1.8$		X Non utilisable pour le zircon car indice de réfraction $> 1.8$ (méthode d'immersion ou minimum de déviation).
<b>Polariscope</b>	Anisotropie / Isotropie.		X
<b>Dichroscope</b>	Anisotropie / Isotropie. Pléochroïsme. Couleur des rayons polarisés.		X
<b>Conoscopie</b>	Anisotropie / Isotropie Figure de cristal uniaxe ou biaxe		X
<b>Spectroscopie de diffraction</b>			
<b>Diffraction aux rayons X</b>			X Technique peu fréquente en gemmologie car destructive ; limitée aux milieux cristallisés.
<b>Spectroscopie permettant l'observation des transitions vibrationnelles</b>			
<b>Spectroscopie Raman polarisée</b>	Spectre vibrationnel de la structure cristalline. Anisotropie / Isotropie, donc orientation de la gemme par rapport à l'axe optique. Signature d'un traitement thermique. Risques de luminescence accentué pour les longueurs d'ondes excitatrices dans le domaine visible. Raies fines.	(X) Si variation des pics dans le cas des solutions solides (loi de Vegard <sup>1</sup> ) Cas de la solution solide zircon-hafn.	X
<b>Spectroscopie infrarouge avec transformation de Fourier (FTIR)</b>	Spectre vibrationnel de la structure cristalline. Pas de gêne liée à la luminescence. Raies larges. Sensibilité aux composés organiques.		X
<b>Spectroscopie permettant l'observation de transitions électroniques</b>			
<b>Spectroscopie (visible) et spectrophotomètre (IR, UV)</b>	Absorbance des éléments. Zircon : multitude de raies fines. Les zircons peuvent montrer un spectre d'uranium typique.	X	
<b>Photo-Luminescence Lampe UV (254 et 365 nm)</b>	Fluorescence de l'échantillon. Domaine visible.	X	
<b>Luminescence induite par laser continu</b>	Raies caractéristiques d'un ou de plusieurs éléments chimiques. Signature d'un traitement thermique. Domaines IR, visible, UV.	X	

Tableau 2 : Tableau comparatif des techniques optiques utilisées pendant la formation du DU et lors du stage.

<sup>1</sup> Lorsqu'un atome nouveau incorpore un réseau existant, il provoque en général une variation des paramètres cristallins qui se traduit par une expansion ou une contraction du réseau cristallin, fonction de la taille des atomes. La variation obéit à la loi de Vegard si elle est linéaire avec le taux de la substitution  $x$ .

### 2.3.4 Un ordre de grandeur des coûts

Le coût d'une analyse spectroscopique pour une pierre gemme dépend des paramètres suivants :

- le niveau d'analyse : simple caractérisation à l'échelle de la famille minérale (ex : Zircon), ou recherche plus poussée telle que le caractère traité ou non de la pierre, etc.
- le nombre de techniques nécessaires pour aboutir à l'information recherchée,
- le type de spectroscopie et le temps de préparation des échantillons. La diffraction aux rayons X nécessite plus de préparation qu'une séance Raman,
- la disponibilité du matériel et la latitude du laboratoire pour des analyses « privées »,
- la précision du matériel utilisé,
- le nombre de pierres analysées en une séance ; le coût baisse plus le nombre est grand.

Pour le matériel des laboratoires spécialisés, il faut retenir qu'il est préférable de programmer une plage d'intervention pour une demi-journée voire une journée avec un lot de pierres à analyser sur une à deux techniques par exemple. Pour la mesure de la luminescence, prévoir quelques centaines d'euros la journée pour passer une dizaine de pierres dans le cadre d'une étude déjà avancée comme une pré-identification des centres luminescents : comparaison des modes de traitements, indices sur l'origine du gisement. Dans ce cas, l'ordre de grandeur des coûts est de quelques dizaines d'euros par pierre.

### 2.3.5 La spectroscopie

#### 2.3.5.1 Définition

La spectroscopie (appareil : le spectroscope) ou spectrométrie (appareil : le spectromètre) désigne l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde etc.). Le suffixe « scopie » fait référence à l'observation visuelle (écran, lunette d'observation, etc.). Le suffixe « métrie » fait référence à l'enregistrement d'un signal par un appareil (table traçante ou enregistrement électronique).

Historiquement, la spectroscopie s'appliquait à la décomposition, par exemple par un prisme, de la lumière visible émise (spectroscopie d'émission) ou absorbée (spectroscopie d'absorption) par l'objet à étudier. Il est possible d'analyser par spectroscopie non seulement la lumière visible, mais aussi le rayonnement électromagnétique dans toutes les gammes de fréquence, les ondes élastiques comme le son ou les ondes sismiques ou encore les particules ou les masses.

La spectroscopie étudie l'interaction de l'onde électromagnétique (source) avec la matière par l'examen du bilan radiatif d'absorption/émission (collision inélastique d'un photon avec la molécule avec transfert total d'énergie ou collision inélastique avec transfert partiel d'énergie – Cas Raman) de l'échantillon. D'une manière générale, la source électromagnétique agit sur les atomes, par l'intermédiaire du nuage électronique (**transition électronique, transition de spin**) ainsi que sur les liaisons entre les atomes en faisant l'hypothèse d'un modèle élastique (**transition vibrationnelle** : élongations, rotations).

À l'échelle atomique, ces transitions correspondent à des énergies quantifiées, c'est à dire que les absorptions et les émissions se font selon certaines valeurs discontinues d'énergie (*Figure 15*).

Citons le cas de la collision élastique sans transfert d'énergie avec une simple modification du rayonnement. Un phénomène de diffusion apparaît : une diffusion cohérente (diffraction X) ou incohérente (diffusion Rayleigh), c'est à dire avec ou sans déphasage entre les diverses ondes lumineuses. À l'exception de la diffusion Rayleigh observé lors d'expérience Raman, ces phénomènes

de collision élastique n'ont pas de relation directe avec les spectroscopie étudiant les transferts d'énergie.

Nous retiendrons le principe de dégénérescence de l'énergie. Un ensemble de molécule recevant une certaine quantité d'énergie, revient toujours à un état d'équilibre avec le milieu environnant. Ceci peut se faire par consommation d'énergie, sous la forme d'une réaction par exemple, ou s'il n'y a pas de transformation chimique (ce qui est le cas dans ce mémoire), par radiation. Les radiations émises sont toujours inférieures en énergie et en fréquence aux radiations absorbées. Le retour à l'état fondamental d'une molécule, peut donner une augmentation des énergies de rotation, puis de translation de plusieurs autres et se terminer par une simple élévation de la chaleur de la masse de matière, transmise ensuite au milieu extérieur.

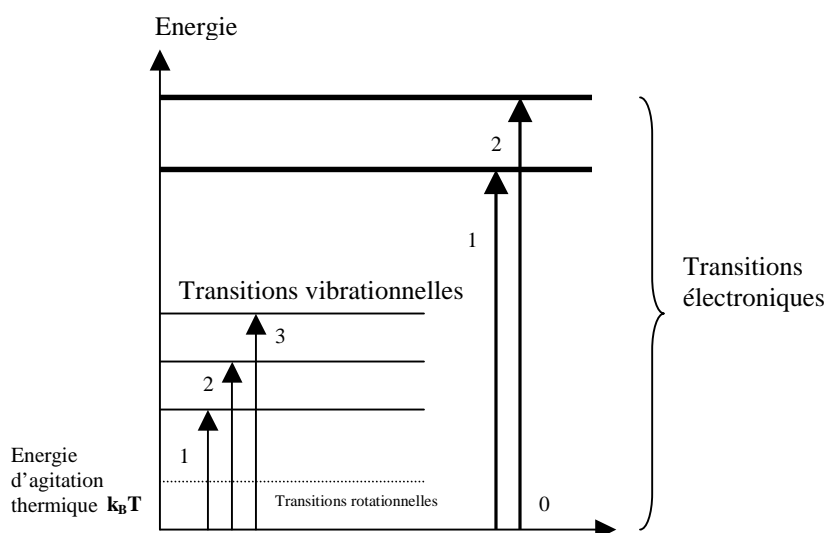


Figure 14 : Etats stationnaires relatifs d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle. Situation de ces niveaux par rapport au niveau d'énergie de l'agitation thermique  $k_B T$ . D'après [R18].

### 2.3.5.2 Des techniques nombreuses

De manière succincte, il convient de distinguer différentes techniques comme celles citées ci-dessous (Figure 15) :

- Les techniques de spectroscopie électromagnétique par domaine de longueur d'onde :
  - Dans le domaine infrarouge : spectroscopie d'absorption infrarouge, **spectroscopie vibrationnelle et rotationnelle dans l'infrarouge**, etc.
  - Dans le domaine visible et ultraviolet : spectroscopie ultraviolet-visible, **spectroscopie de fluorescence**, spectrophotométrie, **spectrométrie Raman**, spectroscopie Brillouin, etc.
  - Spectroscopie dans le domaine des rayons X : spectrométrie d'absorption des rayons X, spectrométrie de fluorescence X, etc.
  - Spectroscopie des rayons gamma : spectroscopie Mössbauer.
- La spectrométrie de masse,
- La spectrométrie électronique : spectrométrie Auger, spectrométrie photoélectronique, etc.
- La spectrométrie de résonance : transition de spin nucléaire pour la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.), etc.
- Etc.

Pour ce qui est recherché dans ce stage, les techniques non destructives ont été privilégiées. Les spectroscopies Raman et infrarouge sont retenues car elles fournissent une signature caractéristique pour le zircon. De surcroît elles sont complémentaires sur les modes de vibration (§ 2.3.7.3.4) et sont renseignées par des banques de données accessibles (par exemple RRUFF [R33]). Avec une source polarisée, l'anisotropie optique de la gemme peut être approchée.

Le zircon contient des Terres Rares pouvant être très luminescentes. Ainsi la spectroscopie basée sur l'acquisition de l'émission lumineuse sera employée.

### 2.3.6 Laser et spectroscopie

Les lasers (**Tableau 3**) offrent les avantages suivants pour une utilisation en spectroscopie [R18] : la directivité, la monochromaticité (en spectroscopie Raman des vibrations, il est considéré que la raie laser utilisée comme excitatrice est infiniment fine), la brillance, la cohérence (les ondes électromagnétiques correspondent à des trains d'ondes de longue durée).

Depuis les années 60, les lasers ont remplacé les lampes au cadmium ou mercure. Les lasers émettant dans le rouge et l'infrarouge permettent de limiter les effets de fluorescence et la décomposition photochimique des échantillons.

Les lasers « pulsés » pour la spectroscopie Raman non linéaire et la spectroscopie « résolue en temps » (355 nm au LPCML) n'ont pas été utilisés dans le cadre de ce mémoire. Seul un laser continu a été employé.

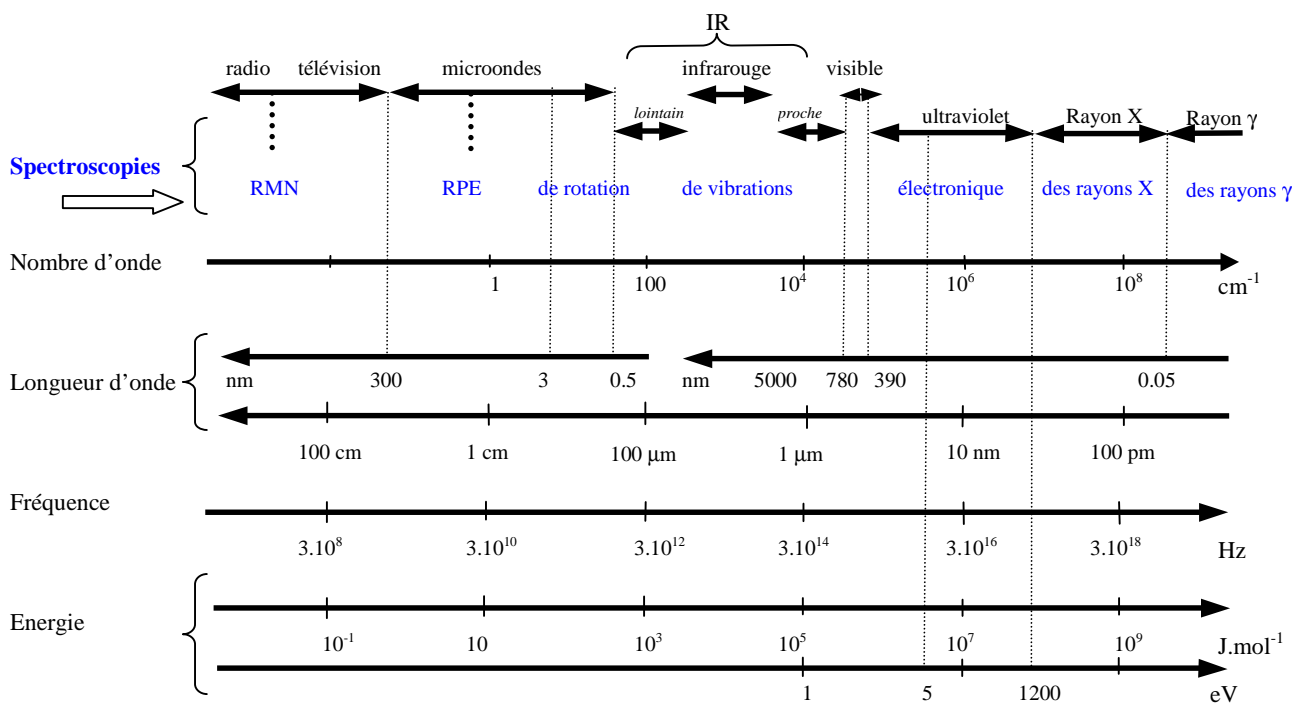


Figure 15 : Régions du spectre électromagnétique et types de spectroscopie, d'après [R18]

Type de laser	Appareil utilisé lors du DU et lors du stage*	$\lambda$	Domaine	Nombre d'onde	Puissance en sortie	Régime
		nm		$\text{cm}^{-1}$	mW	
Azote		337.1	U.V.	29 6674.7		Impulsionnel Durée impulsion : $10^{-9}$ à $10^{-6}$ s
Rubis avec doubleur de fréquence		347.1	Violet	28 810.1		Impulsionnel Durée impulsion : $2 \cdot 10^{-8}$ s
Krypton ionisé		413.1	Violet	24 207.2	1 à 4 000	Continu
Hélium-Cadmium		441.6	Bleu/Violet	22 644.9	15	Continu
Argon ionisé		488.1	Bleu	20 491.8	5 à 20 000	Continu
Argon ionisé	Renishaw RM 1000	514.5	Vert	19 436.3	5 à 20 000	Continu
	Renishaw RM 1000	532.0	Vert	18 796.0		Continu
	Ocean Optics portable	532.0	Vert	18 796.0	50	Continu
Krypton ionisé		568.2	Vert/Jaune	17 599.4	1 à 4 000	Continu
Hélium-Néon	Microspectromètre* Infrarouge Perkin Elmer FT-IR GX Auto Image	632.8	Rouge	15 802.8	10 à 200	Continu
Krypton ionisé		647.1	Rouge	15 453.6	1 à 4 000	Continu
Rubis (quasi-continu)		694.3	Proche IR	14 403.0	1 000	Impulsionnel Nb impulsion/s : 50
	Thermo DXR*	780.0	Proche IR	12 820.5		Continu
	Ocean Optics portable	785.0	Proche IR	12 738.8	250	Continu
Nd :YAG (grenat d'aluminium et yttrium dopé au néodyme)		1 064	Proche IR	9 398.4		Impulsionnel Durée impulsion : $2 \cdot 10^{-8}$ s

Tableau 3 : Longueurs d'ondes et puissances couramment accessibles des raies laser employées pour l'excitation de spectres Raman. D'après [R18] avec complément et rajout des équipements utilisés dans le cadre de ce stage au Laboratoire de Matériaux Photo-Luminescents

### 2.3.7 Techniques utilisées en gemmologie

Dans ce paragraphe, sont présentées les techniques utilisées en gemmologie dont celles mises en œuvres dans le cadre du sujet d'étude de ce mémoire.

#### 2.3.7.1 Diffraction à rayon X

La diffraction à Rayon X (DRX), bien que peu utilisée en gemmologie (et non utilisée pour ce stage) car étant une méthode destructive, permet de déterminer les paramètres de maille d'une espèce minérale inconnue.

La méthode consiste à bombarder une poudre d'échantillon avec un rayonnement  $\beta$  et de capter le signal sortant de l'échantillon (**Figure 16**).

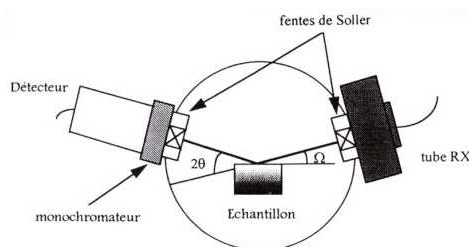


Figure 16 : Principe du dispositif d'acquisition

Dans le cas d'un monocristal bombardé de rayons X, ceux-ci frappent chaque atome avec une phase différente, à savoir un chemin optique plus ou moins long. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau

dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence selon le phénomène appelé diffusion de Rayleigh.

Du fait de l'organisation régulière du cristal, des interférences constructives et destructives se manifestent. La figure des points d'intensité positive dans le cas d'une addition d'ondes permet de définir la distance inter-réticulaire séparant deux plans cristallographiques. La base de données des espèces minérales connues permet d'identifier l'échantillon (**Figure 17**).

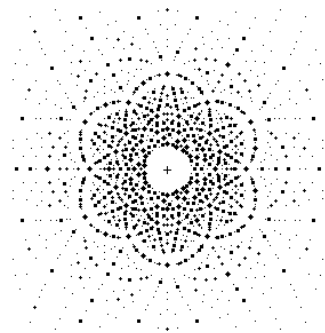


Figure 17 : Diffraction de rayons X sur un monocristal, cliché de Laue (Université de Jussieu).

### 2.3.7.2 Spectroscopie d'absorption

Cette technique repose sur l'absorption de l'énergie par les électrons passant ainsi de leur niveau fondamental à un niveau excité. Cet appareil mesure les fréquences de la lumière de l'ultraviolet à l'infrarouge. La différence entre le spectre de la source lumineuse halogène de l'appareil et le spectre de la lumière modifiée par la pierre placée dans une sphère intégrante est mesurée. C'est le spectre d'entrée amputé des longueurs d'ondes absorbées et additionné des éventuelles émissions des éléments présents.

L'information obtenue est relative à la chimie du minéral étudié, au travers des conséquences de la présence des éléments qui absorbent une partie de la lumière et font apparaître le minéral sous une couleur donnée (située dans la longueur d'onde la moins absorbée).

Cette technique permet aussi de voir des anomalies non perceptibles à l'œil nu et qui sont les témoins de certains ions présents en traces ou directement responsables de la couleur.

La représentation du résultat se fait sous la forme d'une courbe d'intensité de la lumière en fonction de la longueur d'onde (en nm).

### 2.3.7.3 Spectroscopie vibrationnelle polarisée Raman

#### 2.3.7.3.1 Principe de la spectroscopie Raman

Le principe de cet appareil consiste à envoyer une lumière monochromatique sous la forme d'un faisceau laser sur l'échantillon à étudier puis analyser la lumière « inélastique » diffusée en  $\text{cm}^{-1}$ . Une des principales utilisations est la caractérisation de la structure cristalline d'une pierre gemme en comparant les courbes obtenues avec celles d'une base de données.

Dans le cadre de notre application en gemmologie, la méthode est utilisée sur un monocristal (zircon) pour lequel les liaisons entre atome sont de nature ionique, pouvant ou non contenir des inclusions en phase solide, liquide ou gazeuse. Chaque phase peut être étudiée individuellement.

La mesure du spectre Raman selon différentes conditions optiques (géométrie, polarisation de la lumière d'excitation) permet de déterminer la structure cristalline car les symétries cristallines imposent un nombre fini, et calculable, de modes de vibration. Un spectre Raman se présente comme une succession de bandes ou modes d'intensité et largeur variable, véritable « empreinte » du matériau analysé.

#### 2.3.7.3.2 Description du phénomène

La lumière monochromatique visible ou invisible (infra-rouge, ultraviolette) arrivant sur un minéral (pierres facettées ou sur des phases minérales de l'ordre du micron - micro-inclusions) est réfléchi par la surface, transmise dans le cristal, absorbée et transformée en chaleur et diffusée dans toutes les directions. C'est ce phénomène de diffusion qui nous intéresse.

En spectrométrie Raman pour l'étude des minéraux, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique par une puissante source lumineuse monochromatique intense (lumière visible ou ultraviolette) de type laser, l'échantillon émet une radiation qui est collectée puis analysée (spectromètre dispersif ou interférométrique) par un détecteur très sensible (détecteur CDD, etc.). Cette radiation correspond à la vibration des atomes dans un réseau cristallin [R22].

Il est possible d'observer plusieurs phénomènes radiatifs : la fluorescence, la diffusion Rayleigh (diffusion élastique - 1 photon diffusé pour  $10^4$  photons) et la diffusion Raman (diffusion anélastique - 1 photon diffusé pour  $10^8$  photons) [R18]. Un spectre de diffusion comporte une raie intense correspondant à la raie Rayleigh, conservant la fréquence de la source lumineuse et deux séries de raies peu intenses, les raies Raman correspondant à une longueur d'onde différente (Raman, 1928). Comme l'émission Raman a un très faible rendement par rapport à la lumière excitatrice monochromatique, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires et la méthode est réservée à l'étude des minéraux peu absorbants dans la lumière du visible, donc pas trop colorés, ni opaques et peu réfléchissants (ce qui exclut les métaux).

La lumière sortant du cristal est séparée par différents mécanismes optiques en ses longueurs d'ondes et présentée sous forme de d'un spectre pour lequel chaque raie ou pic correspond à une vibration « moléculaire » particulière. Ces pics ne correspondent pas à un seul atome ou ion mais à une partie de la structure cristalline.

Une molécule dans un état vibrationnel stationnaire peut acquérir une certaine quantité d'énergie à partir d'un photon incident, d'énergie  $h\nu_0$  pour passer à un état excité transitoire  $h\nu_1$  avant de revenir à un niveau d'énergie inférieur.

Le retour au niveau énergétique initial correspond à la diffusion Rayleigh. Un niveau énergétique  $h\nu_1 < h\nu_0$  traduit la diffusion Raman Stokes et  $h\nu_1 > h\nu_0$ , la diffusion Raman anti-Stokes (Figure 18).

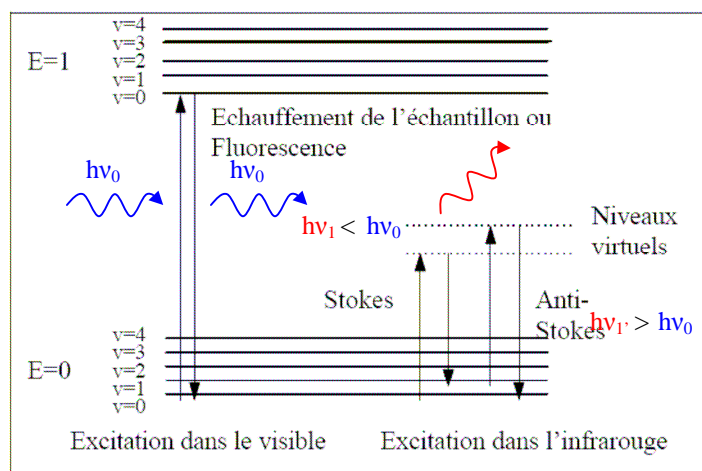


Figure 18 : Diagramme de Jablonski : les trois mécanismes des diffusions Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes, d'après [R22]



Les raies Stokes et anti-Stokes se distribuent symétriquement par rapport au pic de diffusion Rayleigh. Les raies Stokes, les plus puissantes, sont utilisées pour étudier l'effet Raman. Après traitement, les spectres Raman se présentent en différence entre la longueur d'onde de la raie excitatrice et celle de la raie Raman étudiée. Le spectre commence à zéro et le 1<sup>er</sup> unité est le  $\text{cm}^{-1}$ . La gamme de nombre d'onde s'étire entre 0 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure 19**).

Pour une source excitatrice laser à 780 nm comme nous l'utilisons dans ce mémoire ( $12\,821 \text{ cm}^{-1}$ ), la variation du nombre d'onde est comprise entre 0 et  $+1\,200 \text{ cm}^{-1}$ . L'émission Raman se fait dans une gamme de  $12\,821 \text{ cm}^{-1}$  à  $12\,821 - 1200 = 12\,621 \text{ cm}^{-1}$  (792 nm).

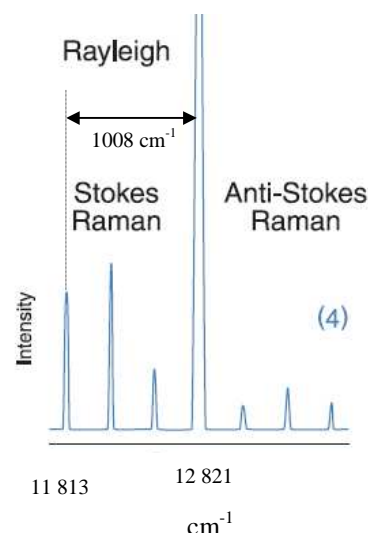


Figure 19 : Spectre mesuré avant traitement pour soustraire le pic Rayleigh (Source : Thermo Scientific)

Le fait que la diffusion soit inélastique implique un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon (un quantum d'énergie de vibration dans un réseau cristallin).

Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. Comme évoqué ci-avant, deux cas sont à distinguer : le décalage Stokes quand la lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec la création d'un phonon et le décalage anti-Stokes quand la lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec l'absorption d'un phonon.

D'une manière générale, pour observer une des raies Raman, il faut que la polarisabilité de la liaison soit nettement modifiée par effet de la composante champ électrique de l'onde électromagnétique incidente. Une liaison dont le moment dipolaire est faible (inactive en IR) a en général une grande polarisabilité et sera active en Raman.

### 2.3.7.3.3 Les modes de vibration

Les modes de vibration Raman sont au nombre de quatre pour une sous-unité cristalline comme  $\text{SiO}_4$  par exemple ; ci-dessous la correspondance entre le nombre d'onde et le mouvement des atomes d'oxygène et de silice (voir **Figure 20**) :

- $\nu_1$  : « symmetric stretching » ou élongation symétrique,
- $\nu_2$  : « symmetric bending » ou déformation angulaire symétrique,
- $\nu_3$  : « antisymmetric stretching » ou élongation antisymétrique,
- $\nu_4$  : « antisymmetric bending » ou déformation angulaire antisymétrique.

Les mouvements les plus énergétiques correspondent aux vibrations des atomes le long de la liaison chimique appelée mode d'élongation (stretching) et ils sont observés à haute valeur du nombre d'onde. Cette valeur est fonction de la masse respective des atomes en jeu, la fréquence augmentant quand la masse en mouvement diminue. Ainsi, le nombre d'onde du mode d'élongation d'une liaison  $\text{Si-O}$  sera observé vers  $900 - 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ , celui de  $\text{Zr-O}$  vers  $500-600 \text{ cm}^{-1}$  et celui d'une liaison  $\text{O-H}$  pourra aller de  $800$  à  $3\,700 \text{ cm}^{-1}$ , selon la force de cette liaison.

Dans le cas des silicates, la géométrie de tétraèdres peu être influencée par les cations voisins ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.), d'où les différentes valeurs possibles du nombre d'onde traduisant la vibration  $\text{Si-O}$ .



A titre indicatif pour les molécules organiques : pour les liaisons entre atomes de carbone qui peuvent être simples, aromatiques, doubles ou triples, les nombres d'ondes seront respectivement proches de 1 330, 1 400-1 600, 1 650 et 2 000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'intensité Raman sera maximale pour les liaisons fortement covalentes et ce d'autant plus que les atomes seront riches en électrons périphériques. Au contraire, l'intensité sera moins importante pour des systèmes ioniques, comme c'est le cas des silicates de zirconium.

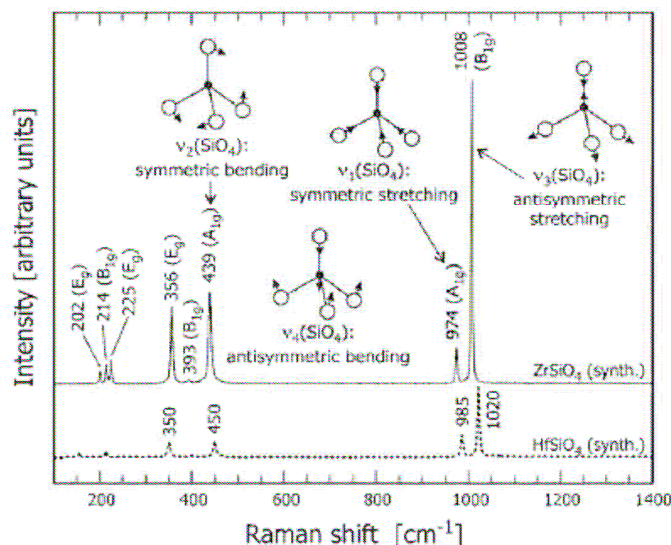


Figure 20 : Interprétation des modes de vibrations internes  $\text{SiO}_4$  sur un spectre de zircon synthétique pour les bandes les plus significatives et intenses R[14]. Comparaison avec le spectre du hafnon.

#### 2.3.7.3.4 Complémentarité de la spectrométrie RAMAN et de la spectrométrie infrarouge

L'interaction se faisant avec les dipôles électriques, les spectres IR sont larges, les phases minoritaires peu observables, mais les spectres IR sont faciles à obtenir ; par contre, les possibilités d'optique IR étant réduites, l'analyse ne peut être locale, la zone analysée par un « microscope IR » est de l'ordre de la centaine de microns alors qu'un microscope Raman a une résolution de l'ordre du micron. Outre la faible largeur des bandes, le principal avantage de la spectroscopie Raman est son mode d'excitation par une lumière visible (en fait, le domaine de travail est un peu plus large que le domaine de sensibilité de l'oeil, allant de l'ultraviolet au proche infrarouge), domaine où l'optique et la détection sont remarquablement efficaces.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge.

Les deux reposent sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule et correspondant à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres le seront seulement en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut envisager de pouvoir utiliser les deux techniques.

#### 2.3.7.3.5 Appareil utilisé en spectroscopie Raman

Les appareils utilisés dans le cadre de ce mémoire sont décrits en *Annexe 3*.

### 2.3.7.3.6 Informations apportées dans le cas d'une pierre gemme

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont l'identification de phases ou de composés chimiques, la caractérisation des matériaux, la détermination de la structure moléculaire, l'étude des systèmes amorphes et cristallins.

La méthode est non-destructive et non intrusive et ne requiert si besoin qu'une faible quantité d'échantillon.

L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer le phénomène indésirable de fluorescence, bien plus intense que l'effet Raman quand il se produit, en choisissant une longueur d'onde adaptée.

### 2.3.7.4 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge

#### 2.3.7.4.1 Principe de la spectroscopie infrarouge et phénomène physique

Cette technique permet de mettre en évidence les modes de vibrations des liaisons chimiques des molécules. C'est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation de la structure atomique des molécules organiques car elle permet de mettre en évidence un type de liaison. Dans l'analyse des pierres gemmes, cette caractéristique est un avantage pour identifier la présence de molécules (résines, huiles végétales) remplissant les fissures par exemple (pour augmenter l'attrait visuel d'une gemme) ou bien les colles.

Est mesurée l'intensité moyenne du rayonnement dans le domaine infrarouge (700 nm à 50 µm) absorbé par un échantillon posé sur un cristal de Germanium pour une longueur d'onde donnée. L'échantillon doit posséder une surface plane pour être examiné avec cette méthode.

Les radiations infrarouges de nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup> sont absorbées par une molécule. Ces absorptions sont quantifiées et la fréquence d'oscillation générée dépend des masses des atomes et de la force du lien au travers de la constante  $k'$ . La fréquence fondamentale s'exprime en première approximation selon le principe de la loi élastique de Hooke. Par exemple, pour deux atomes (espèce diatomique) de masses respectives  $m_1$  et  $m_2$ , le nombre d'onde s'exprime selon l'**Équation 1** avec  $c$  la célérité des ondes :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k'(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

*Équation 1 : Formulation du nombre d'onde théorique pour une espèce diatomique*

Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. Ainsi, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non-polarisés seront peu ou pas visibles sur les spectres.

L'appareillage utilisé lors de stage permet une utilisation en réflexion et transmission infrarouge sous incidence quasi-normale sous microscope (1 – sur la figure ci-dessous) ou en transmission (2).

La résolution est moindre que celle de la spectrométrie Raman. Avec la spectroscopie infrarouge, il n'y a pas de gêne par saturation liée à la luminescence de l'échantillon.

L'interféromètre dit de MICHELSON comprend un diviseur de faisceau (ou séparatrice), un miroir fixe et un miroir mobile. La lumière infrarouge émise par la source est dirigée vers le diviseur (miroir semi-transparent) créant deux faisceaux d'égale énergie. L'un est dirigé sur le miroir mobile, l'autre sur le miroir fixe. Après réflexion des deux faisceaux sur leur miroir respectif et création d'une différence de chemin optique entre ces deux faisceaux grâce par la rotation du miroir mobile, des interférences constructives ou destructives se manifestent au retour sur le diviseur.

Le faisceau ainsi recombéné passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme traité pour passer du domaine temporel à fréquentiel par transformation de Fourier (IRTF). Contrairement aux appareils à balayage à double faisceau, où le spectre de l'échantillon est obtenu directement par différence entre les 2 trajets optiques (échantillon et milieu ambiant), en IRTF il est nécessaire de soustraire le spectre du milieu ambiant (*background*).

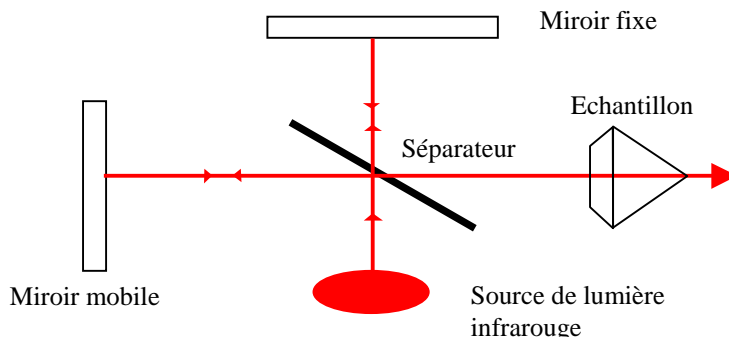


Figure 21 : Principe de l'interféromètre de Michelson

#### 2.3.7.4.2 Appareil utilisé en spectroscopie vibrationnelle infrarouge

Les appareils utilisés dans le cadre de ce mémoire sont décrits en *Annexe 3*.

### 2.3.7.5 Spectroscopie de luminescence

#### 2.3.7.5.1 Principe de la luminescence et description du phénomène

Cette spectroscopie est un outil révélant les éléments chimiques luminescents et permet d'apprécier le traitement thermique sur le zircon [R7]. Le détail de la méthodologie et du raisonnement est présenté en §3.

La spectroscopie d'émission lumineuse repose sur l'émission spontanée ou luminescence d'un cristal après excitation avec une source laser (transition électronique).

La luminescence regroupe la fluorescence « rapide » (transition de spin autorisée) et la phosphorescence « lente » (transition de spin impossible).

Le principe repose sur le retour à l'état normal d'un électron préalablement excité avec émission de photon. L'émission se faisant à des longueurs d'ondes spécifiques pour un élément chimique, dépendant toutefois du champ cristallin, les raies obtenues sont révélatrices de la présence d'ions caractéristiques dans le minéral : les centres luminescents. Ainsi, la luminescence fournit d'abord une information sur la composition chimique de l'échantillon.

Nous retiendrons la définition de la luminescence selon Gaft et al. [R7]. Il s'agit d'un terme général regroupant la fluorescence rapide (transition de spin possible avec visibilité du phénomène entre 1  $\mu$ s et 1 s) et la phosphorescence lente (pas de transition de spin – visibilité du phénomène sur plus d'une seconde).

Le rayonnement émis en luminescence se produit dans la gamme du visible mais peut aussi se manifester dans l'ultraviolet ou l'infrarouge (voir §3.2.2).

### 2.3.7.5.2 Appareil utilisé en spectroscopie de luminescence

Les appareils utilisés dans le cadre de ce mémoire sont décrits en *Annexe 3*.

## 2.4 Conclusions

Le Chapitre 2 a permis un passage en revue non exhaustif des techniques « optiques » employables pour caractériser une espèce minérale et en particulier le zircon.

Ces techniques sont nombreuses. Les plus classiques d'entre elles sont suffisantes pour effectuer l'identification des pierres gemmes quand il s'agit de caractériser l'espèce minérale.

Pour des analyses complémentaires (en cas d'indétermination) ou analyses spécifiques, les techniques spectroscopiques des laboratoires spécialisés, permettent d'envisager un niveau d'analyse plus poussé. Cependant, l'étude de l'interaction d'une source électromagnétique avec la matière par l'examen du bilan radiatif d'absorption/émission, reste du domaine des physiciens quand il s'agit de rigueur expérimentale et d'obtention du meilleur profit de la mesure. Selon l'espèce minérale concernée et selon l'objectif recherché, il convient de sélectionner la méthode spectroscopique adaptée.

Pour le l'étude du zircon, nous avons retenu :

- la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation structurale des gemmes et l'anisotropie optique pour orienter les échantillons,
- la spectroscopie de fluorescence car le zircon contient des centres luminescents comme les Terres Rares ; la mise en évidence de ces constituants permettra éventuellement de discriminer les échantillons ; la technique permet également de comparer la finesse des raies pour une analyse du caractère traité ou non de l'échantillon.
- la spectroscopie d'absorption pour illustrer l'effet du traitement thermique.

## 3 Caractérisation spectroscopique du zircon

### 3.1 Méthodes spectroscopiques utilisées

Les mesures sont présentées en *Annexe 4* pour chaque échantillon sous forme de fiches individuelles. Il s'agit des spectres suivants dans l'ordre d'apparition dans les fiches :

- spectre Raman acquis avec le microspectromètre DXR Raman de Thermo-Fisher Scientific ; la longueur d'onde du laser est de 780 nm,
- spectre infrarouge obtenu grâce au microspectromètre Infrarouge Perkin Elmer FT-IR GX Auto Image,
- spectre d'émission acquis avec le RENISHAW RM 1000 pour l'enregistrement de la luminescence avec une source laser à 532 nm,

### 3.2 Remarques préalables

#### 3.2.1 Conditions expérimentales

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante (298°K) et à pression atmosphérique.

#### 3.2.2 Domaine « Raman » et « domaine luminescence »

L'effet Raman et la luminescence peuvent coexister sur les plages de mesures. Nous essayons d'apprécier dans quelles gammes de valeur ces deux effets sont respectivement dominants pour le zircon.

- Effet Raman (*Figure 23*) :
  - Source excitatrice continue à 780 nm, soit  $12\,821\text{ cm}^{-1}$ . Temps d'acquisition : 10 s. En utilisant des sources excitatrice avec des longueurs d'onde supérieure à 514 nm, le spectre Raman obtenu est obtenu avec moins de luminescence gênante. L'effet de luminescence s'atténue avec des sources situées dans le proche infrarouge car les bandes de luminescence se situent en général dans le visible. La contrepartie d'une source excitatrice dans l'infrarouge proche est l'obtention de raies Raman moins intenses.
  - Pour le zircon, les raies caractéristiques (différence entre nombre d'onde de la source excitatrice et la valeur mesurée) ne dépassent pas  $1\,010\text{ cm}^{-1}$ .
  - Indépendamment de l'ion considéré, les bandes luminescentes du zircon sont décrites entre 290 nm ( $34\,483\text{ cm}^{-1}$ ) et 1220 nm ( $8197\text{ cm}^{-1}$ ) R[14]. Ainsi, sur le spectre Raman, des raies traduisant la luminescence peuvent être visibles de 0 à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de l'effet Raman n'existent pas après  $1\,010\text{ cm}^{-1}$  pour le zircon. Ainsi, au-delà de cette valeur, les bandes identifiées traduisent surtout la luminescence.

- Luminescence (**Figure 24**) :

- Source excitatrice continue à 532 nm, soit  $18\,797\text{ cm}^{-1}$  ; la source a été utilisée à 100% de sa puissance pour toutes les mesures. Temps d'acquisition : 10 s.
- Les longueurs d'onde des bandes de luminescence du zircon ne peuvent être repérées que pour des valeurs supérieures à 532 nm ; la valeur minimum de l'abscisse des spectres est 535 nm pour éviter la raie intense de diffusion Rayleigh centrée à 532 nm. Cependant les raies anti-Stokes sont suspectées après 535 nm. Au-delà de 580 nm, les bandes identifiées traduisent essentiellement la luminescence mais de l'information relative à la luminescence peut être contenue entre 540 et 580 nm.

Cette analyse montre l'importance du choix de la longueur d'onde de la source lumineuse excitatrice en fonction de ce qu'il est nécessaire de mettre en relief : diffusion Raman ou luminescence. Il s'agit de trouver le compromis par un choix judicieux des lasers employés pour composer avec les effets antagonistes. Il apparaît déjà qu'un équipement doté d'une seule longueur d'onde ne peut couvrir toute l'étendue de l'analyse avec une précision suffisante.

Pour mettre en valeur l'un ou l'autre phénomène, les spectres ont été représentés dans une gamme adaptée de nombre d'onde ou de longueur d'onde (

**Figure 24**). Avec les plages utilisées en abscisse, les effets du second ordre ne sont pas visibles sur les spectres.

En spectroscopie Raman, l'harmonique suivante à  $1\,560\text{ nm}$  ( $6\,410\text{ cm}^{-1}$ ) ne serait visible qu'à  $5\,130\text{ cm}^{-1}$ , hors mesure. En luminescence, l'harmonique suivante à  $2 \times 534 = 1\,068\text{ nm}$  se situe au delà du dernier point de mesure.

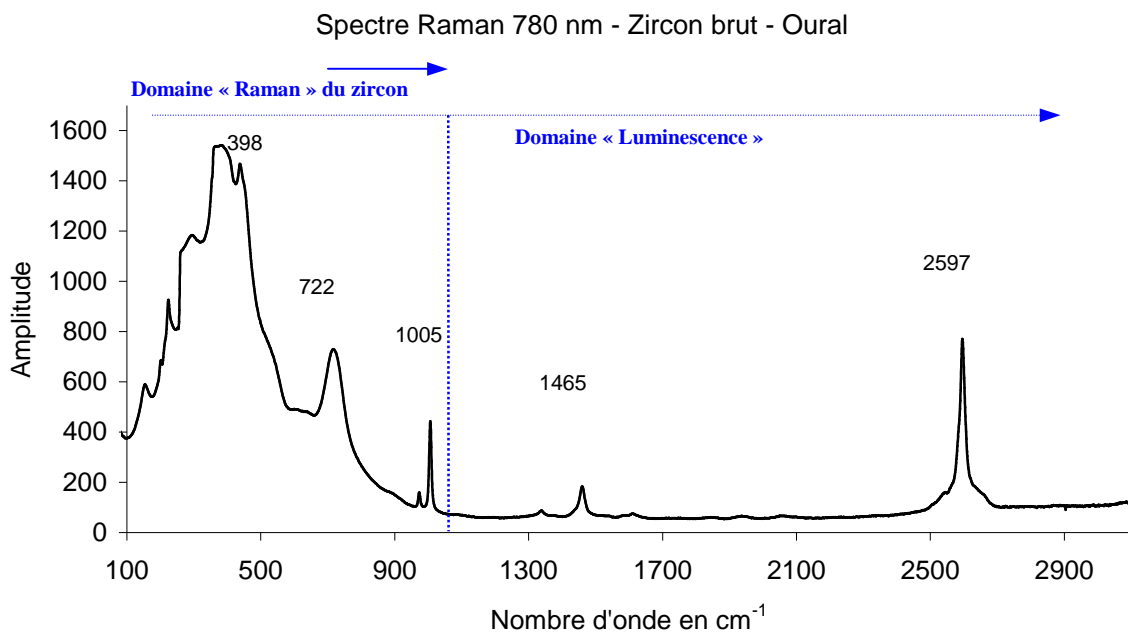


Figure 22 : Coexistence des bandes Raman et des bandes traduisant la luminescence sur un spectre Raman avec une source laser excitatrice à 780 nm. Echantillon brut de zircon naturel.

### 3.2.3 Largeur de bande à mi-hauteur

Pour les bandes présentant une ligne de base (ordonnée  $I_0$  sur la **Figure 23**) proche de l'axe des abscisses ( $I_0 < I/2$ ), nous utilisons l'information apportée par la « largeur de bande à mi-hauteur (LBMH) » ou « full width at half band-maximum (FWHBM) », soit  $\Delta x$  à l'ordonnée  $I/2$ , permettant d'avoir un paramètre de comparaison entre spectres.

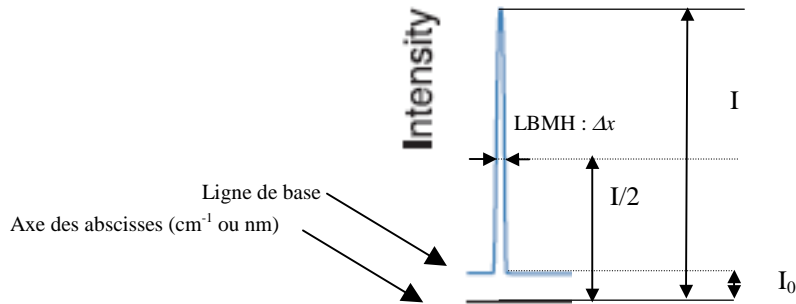


Figure 23 : Définition de la largeur de la bande à mi-hauteur (LBMH)

Les mesures de LBMH ont été effectuées pour les bandes Raman et les bandes en spectroscopie d'émission. Parmi les différentes mesures effectuées sur un même échantillon, c'est le spectre offrant les raies les plus propices à la mesure de LBMH qui a été retenu.

Dans les fiches individuelles de l'**Annexe 4**, les bandes retenues pour une mesure de la LBMH sont identifiées dans chaque spectre par des caractères en gras et un astérisque. Une synthèse est présentée dans l'**Annexe 5**.

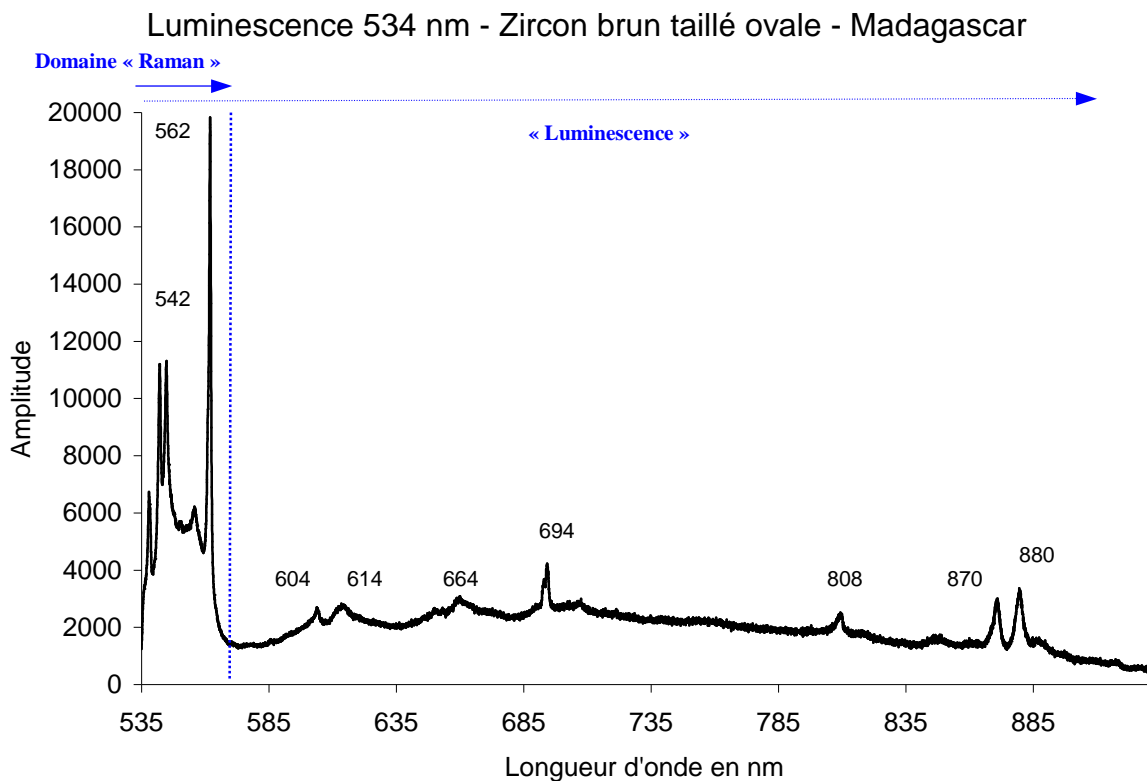


Figure 24 : Coexistence des bandes Raman et des bandes traduisant la luminescence sur un spectre « luminescence » avec une source laser excitatrice à 532 nm. Echantillon : zircon brun facetté non traité.

### 3.2.4 Intensité

En spectroscopie Raman et en Luminescence, l'intensité des raies est décrite sous forme d'un rapport entre la valeur obtenue pour l'échantillon et une pierre de référence réputée non traitée, pour une meilleure comparaison des données.

## 3.3 Protocole de mesure pour étude de l'effet d'orientation

En spectroscopie vibrationnelle Raman et en luminescence, l'anisotropie d'une pierre gemme pourra s'apprécier par une différence d'intensité relative dans les modes de vibrations. Pour l'étudier, nous adoptons le protocole expérimental suivant dans le cas du zircon (système quadratique) pour lequel les paramètres de maille a et b sont égaux :

1. Nous utiliserons la notation de Porto A(BC)D dans laquelle :

- A est la direction du rayonnement incident ; l'axe cristallographique est mis parallèlement au faisceau incident qui a une polarisation horizontale, c'est à dire que le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  est horizontal,
- B est l'orientation de la polarisation du rayonnement incident,
- C est l'orientation de la polarisation de la diffusion sélectionnée par l'analyseur ; pas de polarisation en général (R comme « random », aléatoire),
- D est la direction selon l'axe de collecte du rayonnement Raman diffusé.

Le repère direct (O,X,Y,Z) est lié à l'échantillon (*Figure 29*).

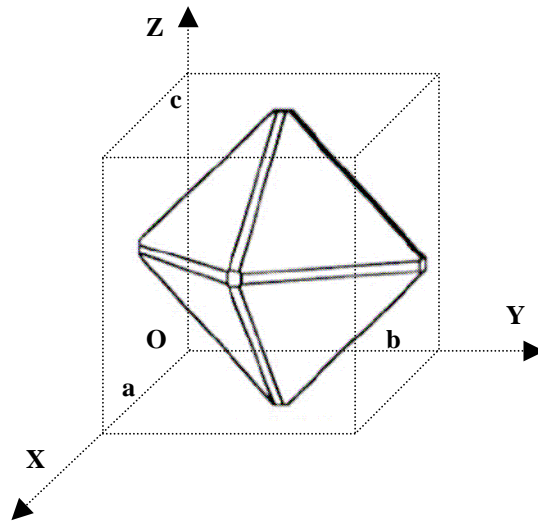


Figure 25 : Orientation du cristal octaédrique dans le repère (O,X,Y,Z). Ici les directions X, Y et Z sont confondues avec les directions des paramètres de maille a,b et c

2. Pour un cristal appartenant au système quadratique, Six mesures sont à examiner en théorie (*Figure 26*) :

- Z(XR)Z, Z(YR)Z,
- X(ZR)X, X(ZR)X,
- Y(XR)Y, Y(ZR)Y.

Cependant, en raison de la similitude des paramètres de maille a et b, les spectres des mesures Z(XR)Z et Z(YR)Z sont similaires sur une pierre naturelle.



De manière pratique, si deux spectres sont très proches dans un jeu de mesures, alors il s'agit de Z(XR)Z et Z(YR)Z et il est alors possible de se prononcer sur l'orientation de la pierre en identifiant la direction OZ portant c.

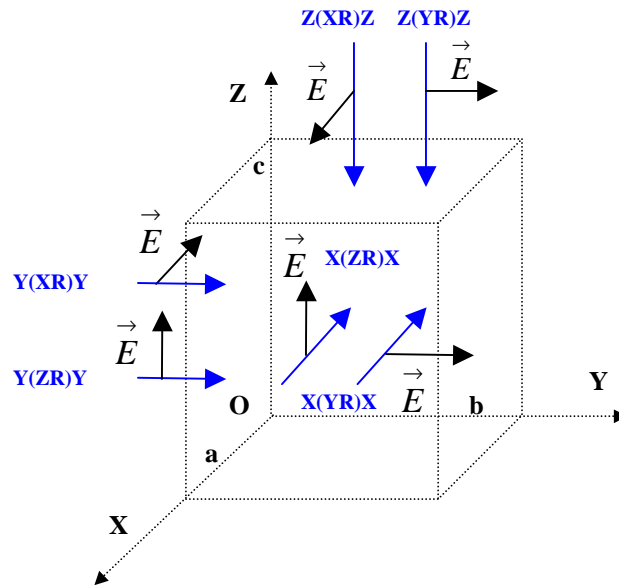


Figure 26 : Combinaison de mesures possibles selon notation de Porto pour identifier l'effet d'orientation sur un cristal du système quadratique.  $\vec{E}$  désigne le vecteur champ électrique (en noir) de la source lumineuse monochromatique polarisée employée (en bleu)

3. Pour l'échantillon brut automorphe, connaissant le système cristallin du zircon (système quadratique), nous orientons les directions OX, OY et OZ selon celles des axes des paramètres de maille a, b et c. L'octaèdre est aplati selon Z ( c ). Pour le zircon, une réponse spectrale proche est attendue pour les cas Z(XR)Z ou C(AR)C et Z(YR)Z ou C(BR)C. Le jeu de spectres ainsi obtenu sera utilisé comme référence pour étudier les pierres taillées. L'ordre des mesures effectuées ainsi que leur numérotation est précisée ci-dessous.

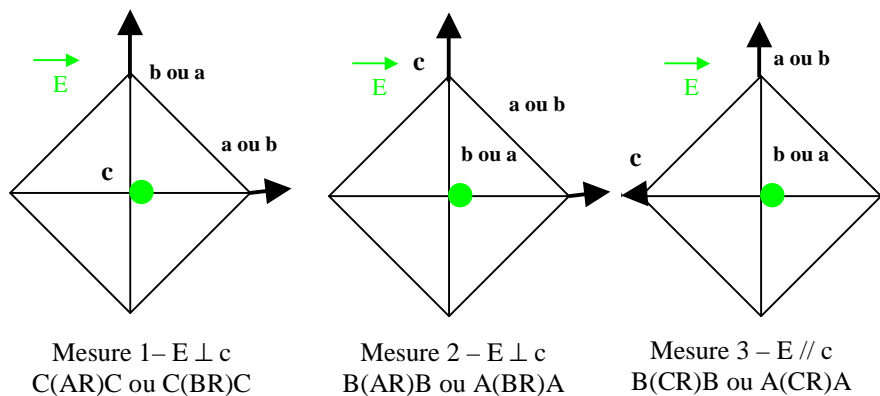
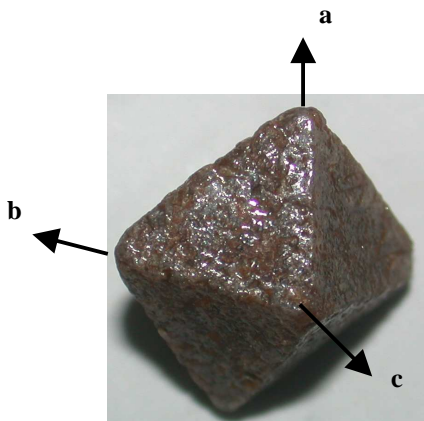


Figure 27 : Orientation des axes des paramètres de maille a, b et c sur un zircon automorphe

Figure 28 : Séquence des mesures effectuées en spectroscopie Raman et en luminescence sur le zircon brut

3. Pour les pierres taillées, En première hypothèse, nous considèrerons arbitrairement que l'axe Z du repère (O,X,Y,Z) est perpendiculaire à la table. La première mesure s'effectue ainsi avec un faisceau laser perpendiculaire à la table (*Figure 29*).

Nous effectuons deux rotations de 90° avec l'échantillon de sorte à placer le faisceau incident dans l'axe des deux autres directions (Y et X ou X et Y si la première direction du faisceau laser est Z). Par exemple, une première rotation horaire autour de Z et une seconde selon Y à partir de la précédente position. Ou encore, une rotation selon Y puis une seconde selon X. Les mesures ainsi obtenues sont nommées 1, 2 et 3.

4. Par comparaison des spectres pour une même pierre taillée et par comparaison de ces mêmes spectres avec ceux de l'échantillon brut, nous déduisons rétroactivement les axes a, b et c de chaque échantillon.

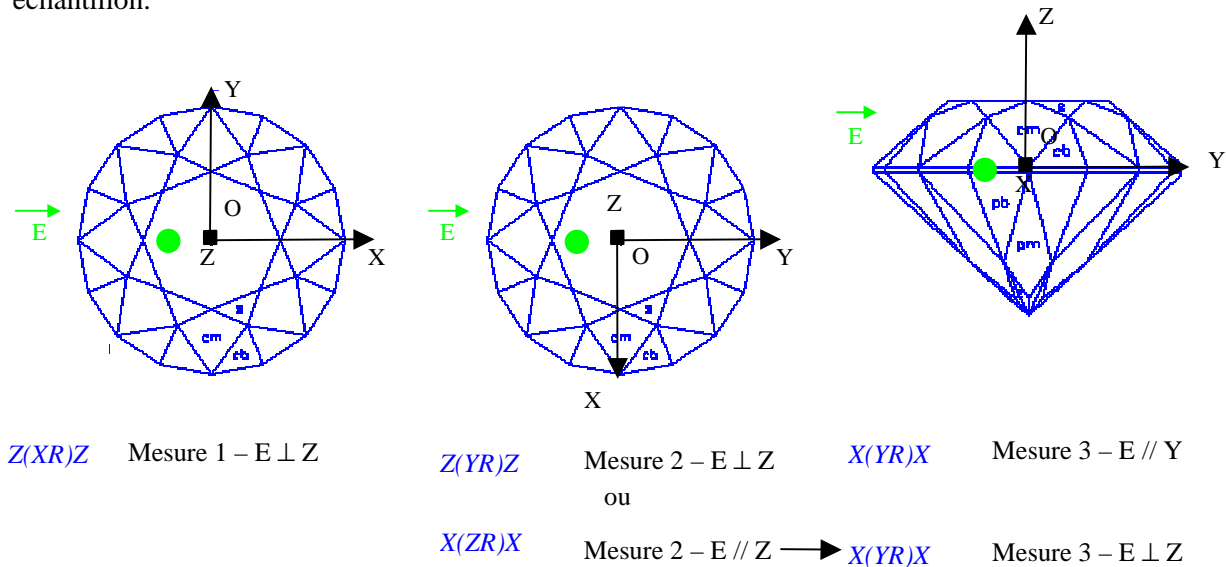


Figure 29 : Orientation de la gemme dans le repère (O,X,Y,Z) et par rapport au faisceau laser sur les trois mesures effectuées

### 3.4 Liste des échantillons étudiés

Nous remercions Monsieur François VIGOUROUX, Conservateur du Département Sciences de la Terre du Centre de Conservation du Musée des Confluences, d'avoir eu l'amabilité de nous laisser étudier les pierres de la Collection Fumey ainsi que le LPCML pour la manipulation des échantillons de référence.

Référence d'inventaire	Année d'acquisition	Pays	Taille	Collection	Couleur	Carats
		Russie Oural	Brut	LPCML	Zircon brun, brut et automorphe	?
		Madagascar	Ovale	LPCML	Zircon brun naturel non chauffé	2.94
		Madagascar	Ovale	LPCML	Zircon bleu chauffé	1.71
1100059			Emeraude	FUMEY(AFG)	Zircon brun*	2.75
1100060			Brillant	FUMEY(AFG)	Zircon bleu*	1.5
1100082			Brillant	FUMEY(AFG)	Zircon blanc*	
1100426	1996	Sri Lanka	Ovale	FUMEY	Zircon vert*	4.81
1100427	1996	(Ex-Indochine)	Ovale	FUMEY	Zircon brun-jaune*	7.33
1100428	1996	Cambodge	Ovale	FUMEY	Zircon rouge*	3.53
1100429	1996	Cambodge	Brillant	FUMEY	Zircon orange*	1.58

Tableau 4 : Principales caractéristiques des zircons étudiés

\* Pas d'information disponible sur un éventuel traitement thermique



Figure 30 : Gemmes de la Collection LPCML (sans échelle). De gauche à droite : zircon brut automorphe et deux zircons de Madagascar, un brun naturel et un bleu de la même provenance mais traité thermiquement.

Figure 31 : Gemmes de la Collection Fumey (sans échelle)

### 3.5 Résultats et interprétation

Les mesures effectuées et leur interprétation sont présentées en *Annexe 4* sous forme de fiches individuelles pour chaque échantillon. Les mesures effectuées avec l'indication de l'orientation de l'échantillon sont rappelées dans le *Tableau 5*.

Référence d'inventaire	Pays	Collection	Couleur	Raman		Luminescence	
				N°mesure	Notation de Porto	N°mesure	Notation de Porto
	Russie Oural	LPCML	Zircon brun, brut et automorphe	1	C(AR)C	1	C(AR)C
				2	A(BR)A	2	A(BR)A
				3	A(CR)A	3	A(CR)A
	Madagascar	LPCML	Zircon brun naturel non chauffé	1	Z(XR)Z	1	Z(XR)Z
				2	Y(XR)Y	2	Y(ZR)Y
				3	X(ZR)X	3	Y(XR)Y
	Madagascar	LPCML	Zircon bleu chauffé	1	Z(XR)Z	1	Z(XR)Z
				2	Y(XR)Y	2	Y(ZR)Y
				3	X(ZR)X	3	Y(XR)Y
<b>110059</b>		FUMEY(AFG)	Zircon brun	1	Z(XR)Z	1	Z(XR)Z
				2	Y(XR)Y	2	Z(YR)Z
				3	Mesure perdue	3	Y(ZR)Y
<b>110060</b>		FUMEY(AFG)	Zircon bleu	1	Z(XR)Z	1	Z(XR)Z
				2	Y(XR)Y	2	X(ZR)X
				3	X(ZR)X	3	Y(XR)Y
<b>110082</b>		FUMEY(AFG)	Zircon blanc	1	Z(XR)Z	1	Z(XR)Z
				2	Y(XR)Y	2	Y(ZR)Y
				3	X(ZR)X	3	Y(XR)Y
<b>1100426</b>	Sri Lanka	FUMEY	Zircon vert	1	Z(XR)Z	1	Z(XR)Z
				2	Y(XR)Y	2	Z(YR)Z
				3	X(ZR)X	3	Y(ZR)Y
<b>1100427</b>	(Ex-Indochine)	FUMEY	Zircon brun-jaune	1	Z(XR)Z	1	Mesure perdue
				2	Y(XR)Y	2	Z(YR)Z
				3	Mesure perdue	3	Y(ZR)Y
<b>1100428</b>	Cambodge	FUMEY	Zircon rouge	1	Z(XR)Z	1	Z(XR)Z
				2	Y(XR)Y	2	Y(ZR)Y
				3	X(ZR)X	3	Y(XR)Y
<b>1100429</b>	Cambodge	FUMEY	Zircon orange	1	Z(XR)Z	1	Z(XR)Z
				2	Y(XR)Y	2	Y(ZR)Y
				3	X(ZR)X	3	Y(XR)Y

Tableau 5 : Synthèse des mesures effectuées sur les zircons pour la spectroscopie Raman et la luminescence. Tableau de correspondance des numérotations et de l'orientation de l'échantillon avec la notation de Porto.

### 3.5.1 Identification

Avec les spectroscopies Raman et infrarouge, tous les échantillons sont confirmés comme appartenant à l'espèce minérale du Zircon. Ils sont naturels au regard d'un spectre type de zircone  $ZrO_2$  ou de zircon synthétique (*Annexe 6*).

En effet, la bande caractéristique autour de  $1008\text{ cm}^{-1}$  a toujours été identifiée sauf pour les échantillons n°60, n°82 et n°429 de la Collection Fumey. Ces trois gemmes ont été caractérisées comme zircon grâce à l'information complémentaire obtenue avec la spectroscopie infrarouge mettant en avant (banque de données RRUFF [R33]) deux bandes caractéristiques : une autour de  $850\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) et une autre vers  $600\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ).

Pour les échantillons n°60, n°82 et n°429, les raies Raman ne sont pas identifiables, probablement à cause d'une intense luminescence. En revanche des raies caractéristiques, « fines », ont été obtenues pour ces mêmes échantillons en spectroscopie infrarouge.

Les modes de vibration caractéristiques ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) sont indiqués sur les spectres des fiches individuelles en *Annexe 4*.

D'après la littérature R[13], parmi les bandes caractéristiques traduisant la vibration de la structure tétraédrique  $SiO_4$ , deux sont associés au mode de vibration  $\nu_3$  (vers  $980$  et vers  $880\text{ cm}^{-1}$ ) et deux autres à  $\nu_4$  (vers  $606$  et vers  $431\text{ cm}^{-1}$ ) sur les spectres infrarouges (voir *Figure 35*). La bande à  $431\text{ cm}^{-1}$  n'a pas été identifiée sur les zircons étudiés. Les modes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  ne sont pas actifs en spectroscopie infrarouge.

L'utilisation d'une source excitatrice à  $780\text{ nm}$  pour l'obtention des spectres Raman, limite la gêne occasionnée par la luminescence de certains éléments chimiques. Selon l'origine des pierres, donc selon leur composition chimique, l'intensité de la fluorescence sera variable sur les spectres Raman.

Dans le cas d'une luminescence marquée en Raman à  $780\text{ nm}$ , les raies de luminescence en spectroscopie d'émission à  $532\text{ nm}$  sont apparues particulièrement intenses et distinctes. C'est ce qui est observé sur les échantillons n°60, n°82, n°428 et n°429.

### 3.5.2 Utilisation de l'anisotropie pour évaluer l'orientation

Dans ce paragraphe, nous utilisons le constat d'anisotropie observé dans les mesures (variation d'intensité des raies) pour essayer d'orienter la pierre selon la direction des paramètres de maille a, b et c.

#### 3.5.2.1 Le zircon brun automorphe

##### 3.5.2.1.1 Spectroscopie Raman

Le zircon brun automorphe en provenance de l'Oural (Collection LPCML), a permis d'effectuer un jeu de mesures Raman en connaissant a priori l'orientation des axes portant les paramètres a, b et c. Ces mesures sont utilisées en référence pour comparer celles obtenues sur les échantillons taillés.

#### Résultats

Les observations sont les suivantes :

- Les modes de vibration  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  sont identifiables sur deux des trois spectres : 2 – A(BR)A et 3 – A(CR)A.
- L'intensité maximale pour un mode de vibration donné ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$ ), n'est pas toujours obtenue pour un même spectre correspondant à une orientation donnée de la pierre gemme.

Ainsi l'intensité maximale est obtenue avec l'orientation correspondant à A(CR)A pour  $\nu_2$  et A(BR)A pour ( $\nu_1$  et  $\nu_3$ ).

- Les spectres ont une morphologie comparable mais les intensités sont contrastées. Pour la mesure 1 – C(AR)C, l'intensité est très faible. La largeur à mi-hauteur, quand elle est représentative ( $\nu_3$ ), est peu influencée ici par l'orientation de la gemme.
- Les raies sont très larges pour les nombres d'onde compris entre 100 et 600  $\text{cm}^{-1}$ .
- Des centres luminescents remarquables sont identifiables sous forme de pics (Néodyme à 1465  $\text{cm}^{-1}$ ), sans être pour autant plus intenses que les raies Raman.

### Analyse

- Les contrastes d'intensité des spectres soulignent l'influence de l'orientation du cristal par rapport au vecteur  $\vec{E}$  du champ électromagnétique (anisotropie). Les amplitudes les plus prononcées pour  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont observées pour  $c \perp \vec{E}$  soit l'orientation A(BR)A.
- Les spectres sont semblables pour les orientations C(AR)C et C(BR)C, conformément à ce qui est attendu pour un cristal appartenant au système quadratique. Ces spectres ont été mesurés mais ne sont pas présentés dans ce document.
- La largeur des bandes traduit probablement un ordre cristallin affecté par la radioactivité des éléments substitués à  $\text{Zr}^{4+}$ . Il peut également s'agir de centres luminescents.
- Avec une source lumineuse à 780 nm, l'effet des centres luminescents entre 100 et 600  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas nécessairement évité.

#### 3.5.2.1.2 Luminescence

### Résultats

- L'intensité des raies est variable selon l'orientation de la pierre par rapport au champ électromagnétique.
- Les raies sont très larges sur les trois spectres. Néanmoins, quelques pics apparaissent : à 605, 615, 629, 706, 870 et 880 nm. Ce ne sont pas les mêmes pics pour chaque mesure.
- Une bande large est centrée sur 706 nm. Elle est mise en relief par la mesure selon l'orientation C(AR)C, soit pour  $c \perp \vec{E}$ .
- Des raies Raman apparaissent pour des longueurs d'onde situées peu après 532 nm. Leur intensité est également variable selon l'orientation de la pierre. Il y a probablement de l'information « superposée » sur la luminescence et l'effet Raman.
- Les intensités sont particulièrement prononcées comme cela est montré lors de la comparaison avec les autres gemmes.

### Analyse

- Sur les spectres de luminescence, l'anisotropie est perceptible. Pour cette pierre brute, les contrastes d'intensité sont très prononcés, selon un rapport de 1 à 5 environ.
- Un centre luminescent particulièrement remarquable en intensité, révélé vers 706 nm, est probablement à l'origine de cette bande. La largeur de la bande pourrait être aussi liée à une structure cristalline moins ordonnée mais l'intensité de la raie est particulièrement prononcée reléguant cette hypothèse au second rang en la faveur de la luminescence.

### 3.5.2.1.3 Conclusions pour la pierre brute

- L'anisotropie a été mise en évidence par le jeu de mesures effectuées en spectroscopie Raman et en luminescence. Elle est liée à l'orientation de la gemme par rapport au vecteur  $\vec{E}$ . Connaissant le système cristallin auquel appartient la gemme, l'utilisation de ces mesures peut être permet d'orienter une pierre gemme taillée. Pour les deux analyses spectroscopiques, les intensités maximales ont été obtenues quand c était perpendiculaire à  $\vec{E}$ .
- Ces résultats doivent être comparés aux autres échantillons (LPCML et Collection Fumey) pour tenter une orientation de la gemme.
- L'analyse sera d'autant plus fine que les effets Raman et luminescents seront découplés.
- Le zircon est réputé contenir des éléments radioactifs dans la désintégration avec émission de particule alpha désorganise la structure cristalline. L'absence de raies fines traduit probablement cette altération de la structure.
- Contrairement à ce qui était recherché, le zircon brut ne sera pas utilisé en luminescence comme pierre de référence pour la comparaison avec les autres échantillons. La cause est la pollution du spectre par un centre luminescent particulièrement prononcé.

### 3.5.2.2 Les zircons taillés

#### 3.5.2.2.1 Spectroscopie Raman

##### Résultats

Les résultats sont les suivants en spectroscopie Raman :

- Comme pour la pierre brute, l'intensité maximale pour un mode de vibration donné ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$ ), n'est pas toujours obtenue pour un même spectre correspondant à une orientation de la pierre gemme. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le **Tableau 6**. Ainsi, selon l'orientation un mode de vibration peut être privilégié.
- La fréquence des modes de vibration ne change pas avec les pierres. Il y a une indépendance du résultat vis à vis de la couleur.
- En conservant les valeurs maximales de chaque mode de vibration et en comparant ensuite les pierres entre elles, il apparaît que les intensités sont très variables. Le rapport est de 20 entre la plus faible et la plus forte valeur d'intensité.
- Les intensités les plus importantes sont obtenues pour les zircons n°428 et 426. Le zircon brun non traité du LPCML, le zircon brut de l'Oural et le zircon brun n°59 (**Figure 33**) ont des intensités comparables pour un mode de vibration donné. Les intensités les plus faibles sont obtenues pour le zircon n°427.
- Certaines pierres ont des spectres comparables en morphologie et en intensité pour les trois mesures : le zircon bleuté LPCML. Le zircon n°426 offre deux spectres très similaires mais le troisième n'a pas la même intensité.
- Des spectres Raman sont peu exploitables en raison d'une luminescence prononcée. Cette gêne apparaît, soit pour des nombres d'onde supérieurs à  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  (zircons n°60, n°82, n°429), soit pour des nombres d'onde compris entre 0 et  $1100\ \text{cm}^{-1}$  (zircon n°426).

*Nota : Pour comparer les intensités, nous aurions pu utiliser le zircon naturel de l'Oural mais le spectre Raman ne présente pas suffisamment de raies. Par ailleurs, le spectre de luminescence est affecté par des centres particulièrement luminescents entre 600 et 750 nm.*



Ainsi nous retenons le zircon brun de la Collection du LPCML en pierre de référence. Dans la comparaison des intensités relatives, nous retenons toujours la valeur maximale obtenue parmi les trois mesures.

### Analyse

- L'objectif principal est d'identifier l'axe c suspecté être perpendiculaire à la table au moyen de l'anisotropie révélées en mesure.
- Pour rechercher l'orientation des pierres analysées avec la spectroscopie Raman, nous avons recherché la similitude des spectres conformément à ce qui est décrit en 3.3. Malheureusement l'analyse n'est pas servie par le jeu de mesures qui n'en contient que trois au lieu de six. Par ailleurs, le protocole de mesure n'a pas toujours été le même pour toutes les pierres. Ainsi, l'orientation de plusieurs pierres reste indéterminée.
- Les raisons de l'indétermination sont les suivantes :
  - spectres Raman non exploitables à cause d'un phénomène de luminescence prononcé (n°60, n°82, n°426, n°429),
  - les spectres sont très ressemblant en morphologie et en intensité (zircon bleuté LPCML, zircon brun LPCML).
- Un argument provenant de la littérature a été utilisé pour essayer d'orienter les gemmes : la raie la plus intense pour le mode de vibration  $\nu_3$  se manifesterait pour  $c \parallel \vec{E}$  R[14]. Cependant c'est l'inverse du résultat obtenu pour le cristal automorphe. Donc cette approche n'a pas été exploitée.
- Le zircon vert n°426 nous laisse imaginer un état originel métamicté. Le désordre occasionné par une éventuelle radioactivité pourrait laisser imaginer une certaine isotropie, c'est à dire des spectres comparables en spectroscopie Raman. Cependant, deux spectres sont comparables mais le troisième est très différent avec aucune identification possible de mode de vibration. Cela n'écarte pas l'hypothèse d'un état métamicté partiellement résorbé par un traitement thermique.

#### 3.5.2.2.2 Luminescence

### Résultats

- La synthèse des mesures réalisées est présentée dans le **Tableau 6**.
- Les contrastes d'intensité sont prononcés sur l'étendue des mesures réalisées sur les échantillons taillés.
- Le résultat des mesures dépendent de la couleur de la pierre (**Figure 33**).
- Pour une pierre donnée, les intensités sont variables selon l'orientation de la pierre mais sont du même ordre de grandeur.
- Des raies isolés, en doublets ou en triplets sont identifiables. Pour une même pierre, certaines de ces raies sont atténuées voire indétectables selon l'orientation de la pierre.
- Des raies isolées ou des multiplets identifiés à une longueur d'onde donnée se retrouvent parfois sur d'autres pierres.
- Pour une longueur d'onde donnée, la largeur des raies à mi-hauteur change d'une pierre à l'autre. Une étude spécifique a été réalisée sur ce sujet en paragraphe 3.5.3.
- Certains spectres sont caractérisés par des bandes très larges comme pour le zircon n°427. Néanmoins, ces bandes sont parfois centrées sur une valeur identifiée sur d'autres spectres. La pierre verte n°426 est celle présentant le moins de raies identifiables. A noter qu'en spectroscopie Raman, les raies étaient également peu identifiables pour cette même pierre.
- Certaines pierres offrent de très nombreuses raies identifiables et, de surcroît elles sont le plus souvent fines et intenses. C'est le cas du zircon n°429.

- Pour comparer les intensités selon les pierres mais aussi selon les raies caractéristiques, des longueurs d'onde communes à de nombreux zircons ont été sélectionnées (par exemple : 605, 615, 650 nm, etc.). Le rapport des intensités varie de 1 à 25.
- Certaines pierres montrent une faible variation de l'intensité des raies sur un même spectre. C'est le cas par exemple du zircon brun et du zircon bleuté du LPCML. C'est le constat inverse pour d'autres pierres comme le zircon n°429.
- Le spectre du zircon brun du LPCML connu pour ne pas avoir été traité par chauffage et celui du zircon bleuté provenant du même gisement mais ayant subi un traitement thermique ont été comparés. Il ressort que le spectre du zircon traité présente des raies plus identifiables et plus fines mais pas nécessairement plus intenses dans ce cas particulier (**Figure 33**). Une analyse sur le traitement thermique est présentée dans le paragraphe §.
- Les zircons brun et bleu du LPCML présentent des raies aux mêmes longueurs d'onde.
- Le zircon brut et les zircons brun et bleu du LPCML n'ont pas la même provenance. Le premier vient de Russie et les deux autres de Madagascar. La signature spectrale est différente selon l'origine des pierres.

### 3.5.2.2.3 Interprétation pour les pierre taillées

- En spectroscopie Raman et en luminescence, la morphologie des spectres et leur intensité dépendent notamment de l'orientation de la pierre par rapport au vecteur  $\vec{E}$ . En spectroscopie Raman, ce sont les intensités des modes de vibration qui ont été comparées entre elles (**Figure 32**). En luminescence, ce sont les intensités de raies apparaissant dans le plus grand nombre de gemmes qui ont fait l'objet d'une analyse comparative (**Figure 33**).
- Cette anisotropie peut donner une information, surtout en Raman sur l'orientation de la pierre par rapport à l'axe optique. Cependant, pour une pierre taillée, cette orientation nécessite un jeu complet de six mesures pour lever toute ambiguïté. Plusieurs orientations sont restées indéterminées par l'usage de cette seule méthode de comparaison. Deux raisons à cela : un protocole changeant et/ou des raies Raman masquées par la luminescence.
- L'anisotropie de luminescence traduit également l'effet d'orientation de l'échantillon. Selon [R7] cela traduirait la présence d'impuretés dans le cristal ou l'orientation des centres luminescents.
- En spectroscopie Raman, il a été montré que les modes de vibration sont sollicités inégalement selon l'orientation de la pierre. La mesure dépend de l'orientation de la pierre et les raies caractéristiques sont indépendants de la couleur de la pierre, ce qui va dans le sens de la traduction d'une information d'ordre structurel.
- Il est envisageable de suspecter une relation entre l'intensité d'un mode de vibration et l'orientation parallèle ou perpendiculaire de  $\vec{E}$  par rapport à l'axe portant c. Cependant l'étude ne le met pas en évidence.
- En luminescence, pour une longueur d'onde donnée, le phénomène d'inversion de priorité des raies selon l'orientation est peu observée. La mesure est moins sensible à l'orientation de la pierre mais elle est variable avec la couleur de la gemme, ce qui est compatible avec la nature de l'information apportée par la spectroscopie de luminescence, c'est à dire une information sur la composition chimique.
- L'intensité des raies (**Figure 33**) et leur nombre peut traduire trois informations si les éléments chimiques présents manifestent de la luminescence à une longueur d'onde donnée :
  - La présence ou l'absence d'un élément, la variation de concentration quand il est comparé à celles d'autres pierres. Cette particularité permet de donner une information sur le gisement de provenance d'une pierre : à signature spectrale

proche, composition chimique équivalente donc gisement d'origine identique ou proche.

Ainsi, la similitude de la signature spectrale des zircons bruns et bleus du LPCML confirment la provenance unique des deux gemmes : Madagascar.

Le zircon brut provient quant à lui de l'Oural et sa signature est bien différente de celle des deux premiers.

- Le degré d'intensité du centre à l'origine de la luminescence.
  - La pratique du traitement thermique conduit au changement de couleur de l'échantillon mais c'est la traduction d'une amélioration de l'ordre cristallin avec pour conséquence des raies plus fines et parfois plus intenses. Cet aspect est détaillé dans le paragraphe 3.5.3.
- Les effets Raman et luminescents sont parfois proches ou confondus sur l'échelle de mesure. Avec une source lumineuse à 780 nm, l'effet des centres luminescents n'est pas nécessairement évité pour l'ensemble des échantillons, ce qui traduit aussi une chimie différente des gemmes.
- Le contraste d'intensité entre les zircons bruns (taillés et brut) et les autres pierres, laisse suspecter un traitement.

Intensité relative des modes de vibration - Spectroscopie Raman - Source à 780 nm

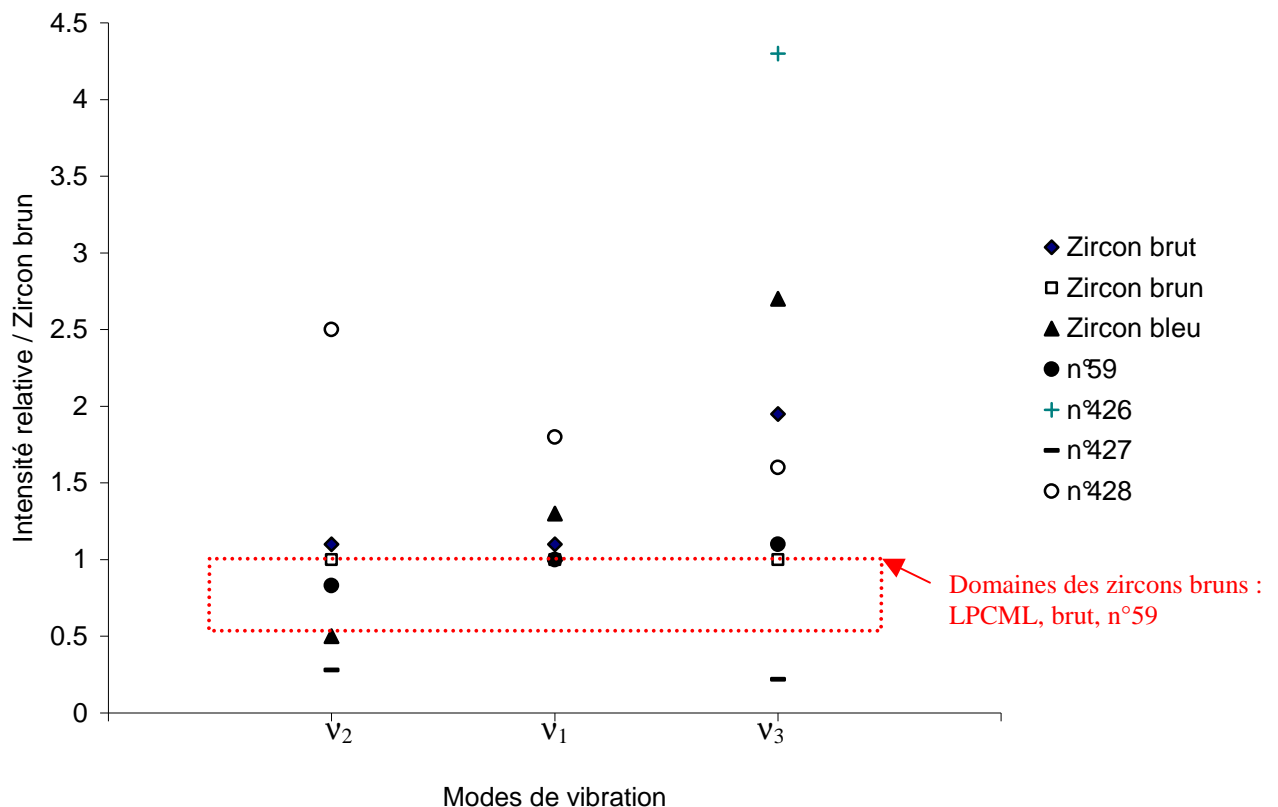


Figure 32 : Spectroscopie Raman avec source lumineuse excitatrice à 780 nm. Intensité relative des modes de vibrations par échantillon. La pierre de référence est le zircon brun LPCML. Zircon n°60, 82 et 429 non représentés.

Référence d'inventaire	Couleur	Intensité maximale / minimale	Raman			Luminescence		Interprétation	
			Intensité maximale			Mesures similaires	Intensité maximale		Mesures similaires
	<b>Zircon brun, brut et automorphe</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	-	-	-	Axe OZ porte c
	Maximale		3-X(ZR)X	2-X(YR)X	2-X(YR)X		1'-Z(XR)Z E/c		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		1.1	1.1	1.95				
	Minimale		1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z		3'-X(ZR)X E.Lc		
	<b>Zircon brun naturel non chauffé</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	3-X(ZR)X et 2-Y(XR)Y	-		Axe OZ porte c donc c $\perp$ table
	Maximale		-	1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z		3'-Y(XR)Y		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		1	1	1				
	Minimale		-	3-X(ZR)X	3-X(ZR)X		2'-Y(ZR)Y		
	<b>Zircon bleu chauffé</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	Les 3 mesures	-	1'-Z(XR)Z et 2'-Y(XR)Y	Indétermination
	Maximale		1-Z(XR)Z	3-X(ZR)X	3-X(ZR)X		3'-Y(XR)Y		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		0.5	1.3	2.7				
	Minimale		2-Y(XR)Y	2-Y(XR)Y	1-Z(XR)Z		2'-Y(ZR)Y		
<b>1100059</b>	<b>Zircon brun</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	1-Z(XR)Z et 2-Y(XR)Y	-	-	Indétermination
	Maximale		1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z		1'-Z(XR)Z		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		0.83	1.0	1.1				
	Minimale		2-Y(XR)Y	2-Y(XR)Y	2-Y(XR)Y		2'-Z(YR)Z		
<b>1100060</b>	<b>Zircon bleu</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	-	-		Indétermination
	Maximale		-	-	-		1'-X(ZR)X		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		-	-	-				
	Minimale		-	-	-		3'-Y(XR)Y		
<b>1100082</b>	<b>Zircon blanc</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	-	-	Les 3 mesures	Indétermination
	Maximale		-	-	-		-		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		-	-	-				
	Minimale		-	-	-		-		
<b>1100426</b>	<b>Zircon vert</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	-	-	1'-Z(XR)Z et 2'-Z(YR)Z	Indétermination
	Maximale		-	-	3-X(ZR)X		3'-Y(ZR)Y		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		-	-	4.3				
	Minimale		-	-	2-Y(XR)Y		1'-Z(XR)Z et 2'-Z(YR)Z		
<b>1100427</b>	<b>Zircon brun-jaune</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	-	-	-	Indétermination
	Maximale		2-Y(XR)Y	2-Y(XR)Y	2-Y(XR)Y		-		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		0.28	1.0	0.22				
	Minimale		1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z		-		
<b>1100428</b>	<b>Zircon rouge</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	-	-	-	Axe OZ porte c donc c $\perp$ table
	Maximale		1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z	1-Z(XR)Z				
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		2.5	1.8	1.6				
	Minimale		3-X(ZR)X	3-X(ZR)X	3-X(ZR)X		-		
<b>1100429</b>	<b>Zircon orange</b>		$v_2$	$v_1$	$v_3$	-	-	1'-Z(YR)Z et 2'-Y(ZR)Y	Indétermination
	Maximale		-	-	-		3'-Y(XR)Y		
	$I_{\text{pierre}}/I_{\text{référence}}$		-	-	-				
	Minimale		-	-	-		1'-Z(YR)Z et 2'-Y(ZR)Y		

Tableau 6 : Synthèse des mesures effectuées sur les zircons pour la spectroscopie Raman et la luminescence. Recherche des intensités maximales et de l'orientation de la pierre

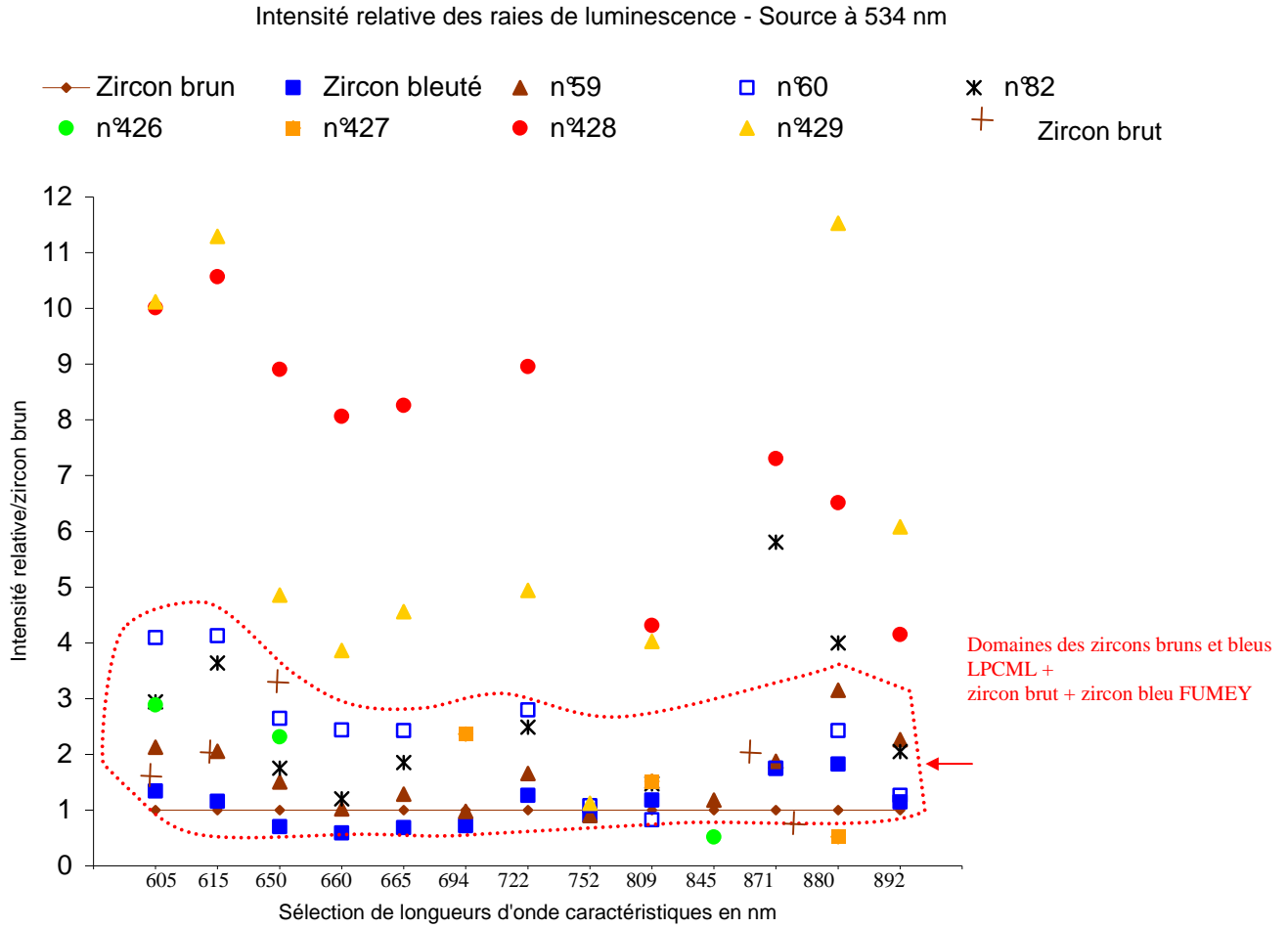


Figure 33 : Luminescence avec source lumineuse excitatrice à 532 nm. Intensité relative des raies pour une longueur caractéristique donnée par échantillon. La pierre de référence est le zircon brun LPCML. Seules les longueurs d'onde les plus représentées sur l'ensemble des spectres sont affichées.

### 3.5.3 Traitement

Les effets du traitement thermique sont étudiés au travers des spectres d'absorption, de la spectroscopie infrarouge et de la luminescence.

#### 3.5.3.1.1 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption concernent uniquement le zircon brun naturel et le zircon bleu chauffé de Madagascar (**Figure 34**). Le spectre du zircon brun montre une absorbance dans les longueurs d'onde du bleu tandis que celui du zircon bleu présente une absorbance du vert au rouge. Le traitement thermique et le réarrangement cristallin consécutif, se traduisent par un changement d'absorbance.

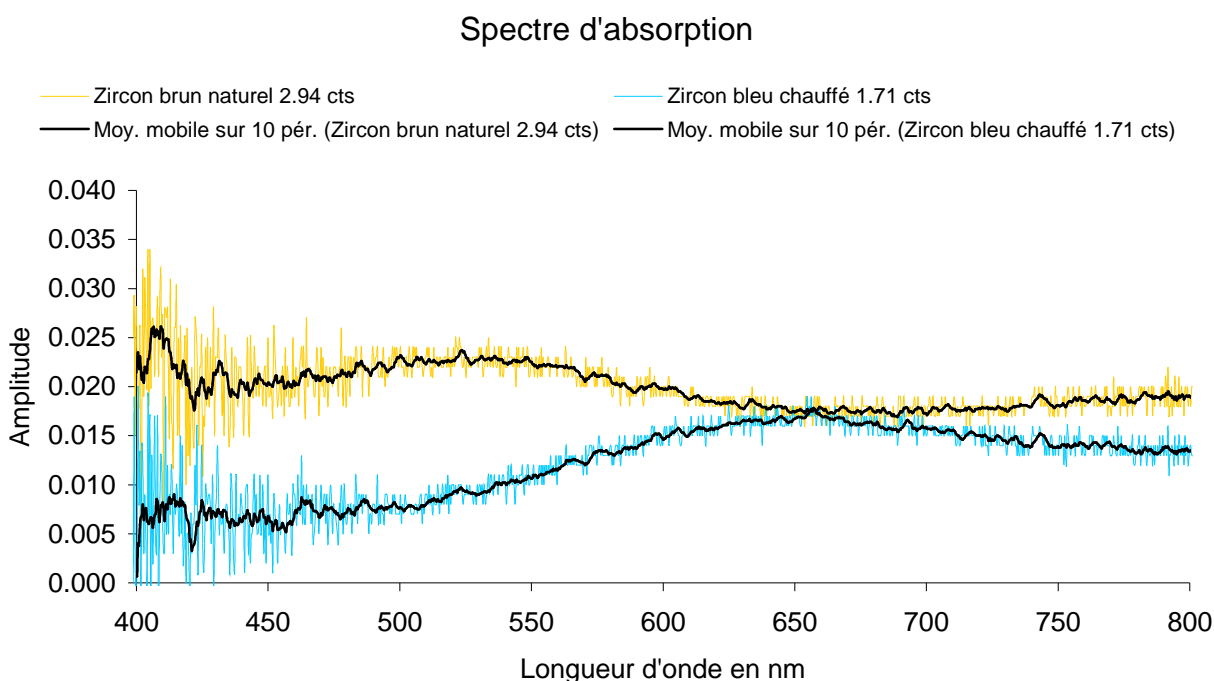


Figure 34 : Spectres d'absorption des zircons bruns et bleus du LPCML. Nombre de coups : 20 – Durée de la saisie : 20 ms.

#### 3.5.3.1.2 Spectroscopie Infrarouge

L'usage de la spectroscopie infrarouge n'a pas été généralisé pour l'étude des échantillons. Seuls le zircon brun et le zircon bleu ont été comparés selon des orientations différentes mais non repérées. Des spectres obtenus lors des séances du DU 2008 à 2009 ont été recherchés pour y pallier.

La **Figure 35** compare le spectre du zircon brun non traité et celui du zircon bleu traité thermiquement. Les largeurs de bande à mi-hauteur sont moins importantes pour le zircon bleu et les modes de vibration apparaissent de manière plus distincte. Nous utilisons cette information pour étudier la possibilité d'un traitement pour les autres échantillons (**Figure 36**).

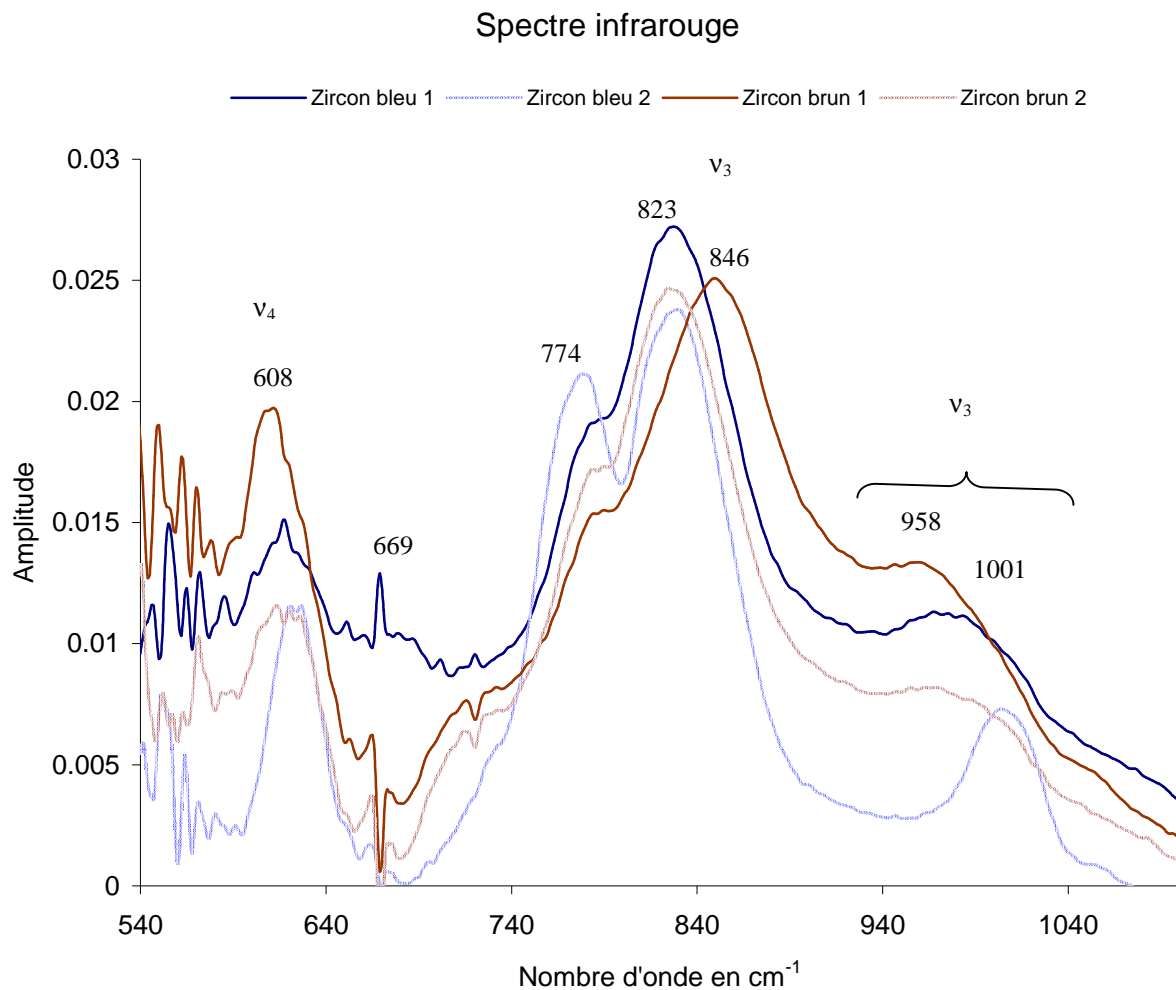


Figure 35 : Spectroscopie infrarouge : Comparaison de la signature spectrale du zircon brun (deux orientations indéterminées) et du zircon bleu (deux orientations indéterminées) du LPCML

La bibliographie informe également que les zircons contenant des éléments radioactifs, donc une structure cristalline altérée par les radiations, présentent des spectres infrarouges avec des bandes larges et des intensités faibles R[14].

#### Résultats et interprétation :

- Le traitement thermique pour le zircon brun et le zircon bleu du LPCML se traduit par des bandes moins larges et plus identifiées (**Figure 37**).
- Le zircon n°426 présente un spectre « plat » : d'après sa couleur ce minéral vert peut être un zircon métamicté. L'altération du réseau cristallin par le rayonnement alpha peut être à l'origine de cette absence de raie caractéristique. L'information obtenue ici est que le minéral est peut-être naturel.
- Le spectre du zircon brun n°59 présente des bandes larges, tandis que le n°60 de couleur bleu offre une raie bien individualisée vers 610 nm. Le premier n'est a priori pas (ou peu) traité tandis que le second l'est probablement.
- Le spectre du zircon n°427 ne s'apparente pas à celui d'un minéral traité.
- Les spectres des zircons n°60, 428, 429 et 82 présentent une raie distincte vers 610 nm et des intensités nettement contrastées par rapport au zircon brun n°59 et le zircon vert n°426. Ces



pierres ont pu subir un traitement thermique ou possèdent une faible concentration en éléments radioactifs. La deuxième hypothèse peut concerner le zircon incolore.

Les largeurs de bande à mi-hauteur pour la bande vers 610 nm sont les suivantes :

	Zircon n°82	Zircon n°60	Zircon n°428	Zircon n°429
LBMH (nm)	25	32	25	41

En retenant l'hypothèse d'une LBMH inversement proportionnelle à l'ordre cristallin, donc à l'intensité du traitement, les échantillons les plus « chauffés » seraient le n°82 et le n°428.

### Spectre infrarouge - Zircons de la Collection Fumey

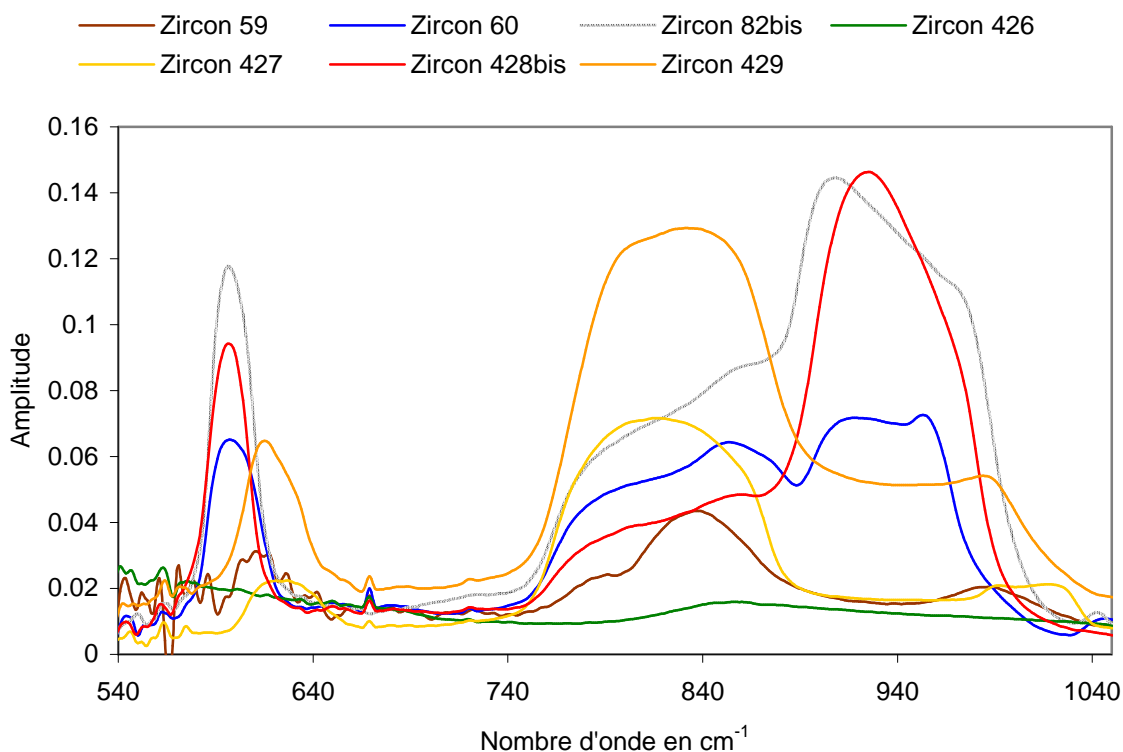


Figure 36 : Spectroscopie infrarouge : Comparaison de la signature spectrale des zircons de la Collection Fumey

#### 3.5.3.1.3 Luminescence

Pour les bandes de luminescence la même approche sur les largeurs de bande à mi-hauteur a été employée qu'en spectroscopie infrarouge (**Figure 37**). Il est important de signaler que les mesures de LBMH ne sont pas possibles pour toutes les bandes caractéristiques de chaque échantillon.

Les zircons n°426 et n°427 n'ont pas donné de valeurs à cause de la très grande largeur des bandes.

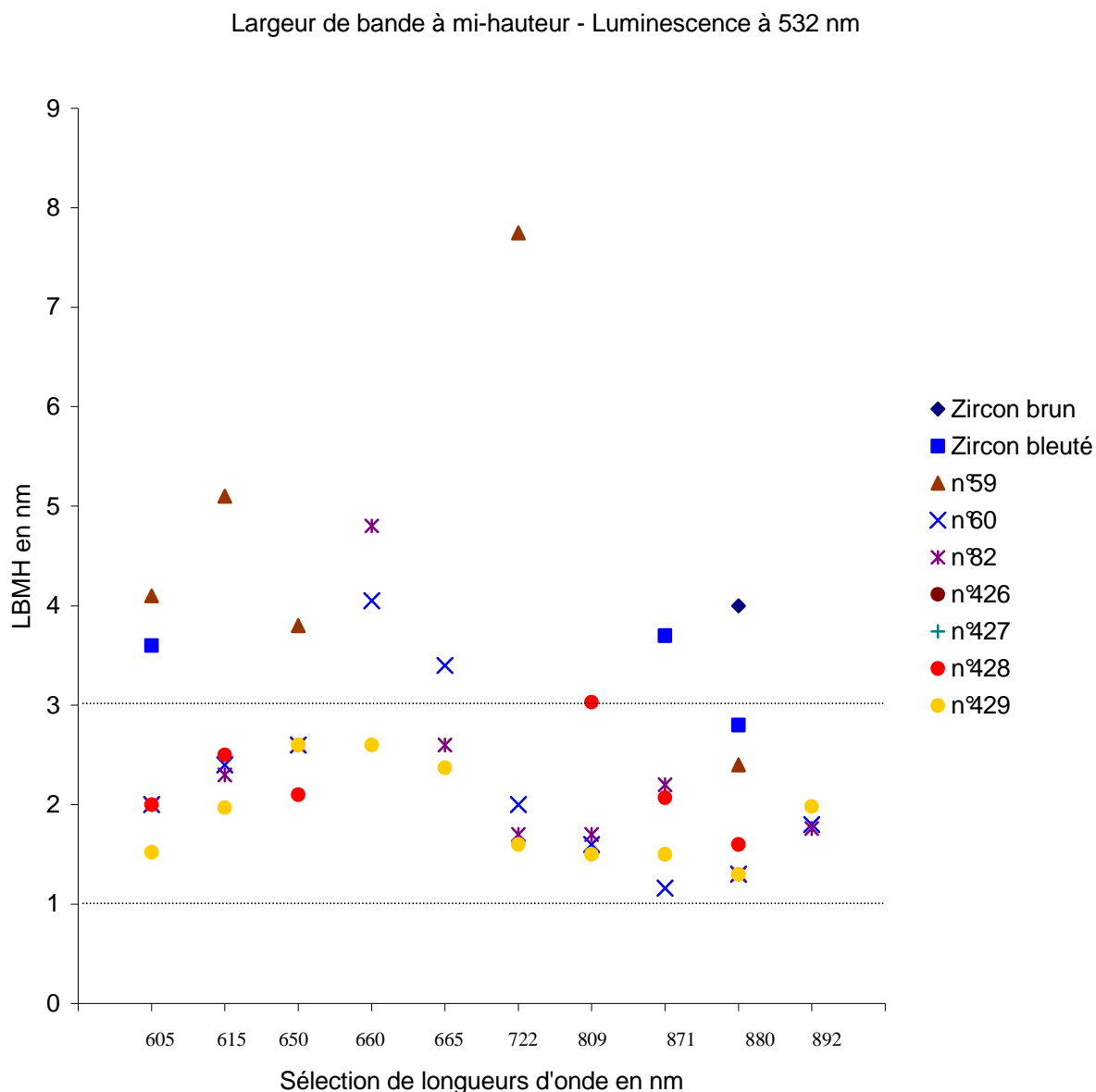


Figure 37 : Comparaison de largeur de bande à mi-hauteur (LBMH) en luminescence avec source lumineuse excitatrice à 532 nm. Pas de mesure pour les zircons n°426 et 427.

### Résultats et interprétation :

Les bandes les plus étroites sont celles des zircons n°428, n°82 et n°429 et cela pour un nombre important de raies. La LBMH est comprise entre 1.0 et 3.0 nm. La LBMH des zircons bruns (LPCML et n°59) se situe au delà de 3 nm.

Les zircons bleutés se localisent dans un domaine intermédiaire avec des bandes situées parfois entre 1.0 et 3.0 nm et parfois au delà de 3 nm. Nous savons que le zircon bleuté du LPCML est traité mais les données ne permettent pas d'étendre les constatations aux autres pierres pour statuer sur leur caractère traité.

Il est possible de se prononcer sur l'organisation cristalline par ordre décroissant :

- les zircons n°426 et 427,
- les zircons bruns LPCML et n°59,
- les zircons bleutés LPCML et n°60,
- le groupe des zircons n°82, 428 et n°429, sans distinction.

Par ailleurs, il est possible que le traitement thermique homogénéise les LBMH. En faisant l'hypothèse d'une LBMH inversement proportionnelle à l'ordre cristallin, donc à l'intensité du traitement, les échantillons les plus « chauffés » seraient le n°82, n°428 et le n°429.

### 3.5.3.1.4 Spectroscopie Raman

Le nombre de mesure de LBMH était insuffisant pour faire une étude comparée.

## 3.5.4 Eléments mineurs

### 3.5.4.1 Données bibliographiques

Hormis les éléments principaux que sont *Si*, *O*, *Zr* dans le zircon, des éléments en moindre proportion et sous forme cationique sont présents dans la structure cristalline (voir §1.4 et §1.5).

La littérature [R7] et R[14] renseigne sur les longueurs d'onde caractéristiques des cations. Les longueurs d'onde peuvent différer de quelques nanomètres selon les auteurs.

Des raies (en nm) caractéristiques ont été identifiées avec une source laser à 532 nm (voir *Annexe 5*). Avec cette source, il ne peut être identifié que les cations luminescents dont les raies sont situées au delà de 532 nm et les cations dont la luminescence est favorisée pour cette longueur d'onde ; ainsi, peuvent être identifiés :  $Pr^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ .

Les éléments pouvant être présents mais non identifiables avec le protocole de mesure sont notamment :  $Eu^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ .

Les éléments chimiques identifiés ont été inscrits au dessus des raies sur chaque spectre ; les longueurs d'ondes proches de celles identifiées sur les spectres en *Annexe 4*, dans la gamme des longueurs d'onde qui nous intéresse (> 532 nm) sont soulignées dans la liste ci-dessous :

- $Eu^{3+}$	:	<u>596</u> , <u>616</u> , <u>650</u> , <u>702</u> , <u>707</u> nm R[14],
- $Nd^{3+}$	:	<u>880</u> nm [R7],
- $Sm^{3+}$	:	<u>566</u> , 600, <u>604</u> , <u>615</u> , 675 nm [R7] ou 565, 601, 612, 647 nm R[14],
- $Sm^{2+}$	:	<u>650</u> , <u>690</u> , <u>700</u> , <u>730</u> , <u>780</u> , <u>810</u> nm [R7] ; intensité moyenne [R8],
- $Er^{3+}$	:	<u>550</u> nm [R7] ou <u>549</u> et <u>559</u> nm R[14], intensité faible [R8],
- $Mn^{2+}$	:	<u>700</u> nm [R7],
- $Mn^{4+}$	:	<u>650</u> , <u>700</u> nm [R7],
- $Fe^{3+}$	:	<u>700 à 750</u> nm [R7],
- $Cr^{3+}$	:	<u>694</u> , <u>775</u> nm R[14],
- $V^{2+}$	:	<u>750 - 850</u> nm [R7],
- $Ti^{3+}$	:	<u>650 - 950</u> nm [R7],
- $Dy^{3+}$	:	<u>575</u> , 670, <u>760</u> nm [R7] ; intensité élevée pouvant masquer les raies des autres éléments [R8],
- $Pr^{3+}$	:	610, <u>650</u> nm R[14] ou 489, <u>596</u> , <u>621</u> nm [R7],
- $Ho^{3+}$	:	550, <u>640</u> , 760 nm [R7] ; 549, <u>665</u> nm R[14] ; intensité moyenne [R8],
- $Tm^{3+}$	:	780, 800 nm [R7],
- $U^{4+}$	:	592 nm [R7],

Nota 1 : la température de mesure est proche de 300° K.

Nota 2 : les raies de  $Cr^{5+}$  sont perceptibles au delà de 950 nm, soit au-delà de la limite haute des mesures effectuées.

### 3.5.4.2 Résultats

Sur la base de ces références bibliographiques, une proposition d'interprétation est présentée en *Tableau 7*, dans les fiches individuelles et dans le tableau de synthèse en *Annexe 5*. Pour distinguer entre eux certains éléments aux raies de longueur d'onde proche, l'article de *Gaft et al.* (2000) [R8] a été utilisé pour appréhender les rapports d'intensité.

	$Er^{3+}$	$Eu^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Sm^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Mn^{2+}$	$Mn^{4+}$	$Dy^{3+}$	$Pr^{3+}$	$Ho^{3+}$	$Nd^{3+}$	$V^{2+}$	$Tm^{3+}$	$Ti^{3+}$
<b>Zircon brut</b>	x (?)		x			x (?)	x (?)	x (?)				x			
<b>Zircon brun</b>	x (?)	x	x	x (?)	x							x			
<b>Zircon bleuté</b>	x (?)	x	x	x (?)	x							x			
<b>Zircon n°59</b>		x	x	x	x							x			
<b>Zircon n°60</b>	x (?)	x	x	x							x (?)	x			
<b>Zircon n°82</b>	x (?)	x	x	x							x (?)	x			
<b>Zircon n°426</b>	x (?)		x	x								x			
<b>Zircon n°427</b>			x	x	x							x			
<b>Zircon n°428</b>	x (?)	x	x	x		x (?)					x (?)	x			
<b>Zircon n°429</b>	x (?)	x	x	x							x (?)	x			

Tableau 7 : Eléments chimiques luminescents dans les échantillons analysés. Interprétation des mesures.

### 3.5.4.3 Analyse

Les principales informations obtenues sont :

Les mesures mettent en évidence les raies caractéristiques de quelques éléments luminescents :  $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Sm^{2+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ . Hormis quelques éléments comme  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ , pour lesquels l'incertitude n'est pas totalement levée, les autres sont présents dans tous les échantillons mesurés. Il est probable que ces éléments, à forte luminescence, masquent la signature de tous les autres.

Le non pointage de raie caractéristiques d'éléments donnés n'exclut pas leur absence. La bibliographie informe de la présence d'un grand nombre de Terres Rares dans les zircons [R7]. Le rendement de luminescence des terres rares étant très élevés, même si la concentration d'un élément est faible, il peut être mis en évidence.

Ces résultats ne permettent pas de nous prononcer sur la concentration des éléments.

Dans l'analyse du traitement thermique, la présence d'éléments divalents ( $Sm^{2+}$ ) peut laisser des conditions de chauffage en milieu réducteur. Cependant, l'ion samarium divalent a été pointé sur la majorité des échantillons.

Le choix d'une longueur d'onde excitatrice, donc une énergie, conditionne les éléments pouvant être mis en évidence par cette méthode. Les longueurs d'onde envisageables pour la source peuvent aller de 220 à près de 1000 nm (voir § 2.3.6).

Pour avoir un diagnostic plus avancé sur les éléments luminescents, une adaptation de la méthode avec différentes longueurs d'onde de source excitatrice est nécessaire ainsi que l'utilisation de la spectroscopie de photoluminescence induite par laser et résolue en temps.

Le principe consiste à effectuer une excitation sélective des éléments (usage de plusieurs longueurs d'onde) et une discrimination des émetteurs en fonction de leur durée de vie. Pour cela, un laser pulsé est utilisé et les mesures sont effectuées en faisant varier la durée d'enregistrement après l'émission du pulse et la durée du pulse.

Il n'a pas été trouvé de références bibliographiques permettant de faire une relation entre la présence des Terres Rares, du Manganèse, du fer et du chrome et la couleur de la gemme comme pour l'apatite [R7].

### 3.5.5 Origine géographique des échantillons et âge

#### 3.5.5.1 Analyse comparative des données

Les spectres de luminescence et l'information relative aux éléments mineurs ne permettent pas de faire directement un tri pour statuer sur les gisements des échantillons. Nous procédons donc par comparaison en utilisant les données connues comme les zircons de référence du LPCML.

- Le zircon brut provient de l'Oural et probablement des Monts Ilmen qui ont donné leur nom à l'ilménite ( $FeTiO_3$ ), minéral riche en  $Fe$ . Il se trouve que cet élément de transition est suspecté sur le spectre de luminescence du zircon brut.
- Le zircon brun (non traité) et le zircon bleu (traité) du LPCML sont originaires de Madagascar et présentent en effet les mêmes raies avec une intensité comparable. Les raies sont plus individualisées pour l'échantillon chauffé.
- Le zircon brun n°59 est d'origine inconnue. Peut-il venir de Madagascar ? En plus d'avoir des cations de même nature chimique (**Tableau 7**) que le zircon brun du LPCML, les intensités des deux spectres sont comparables (**Figure 38**). Le zircon brun n°59 est éligible pour une provenance malgache ou pour un gisement ayant une signature proche. En effet, les ions Terres Rares identifiés sont les plus luminescents et masquent ceux qui pourraient renseigner plus finement sur une différence de gisement.
- Le zircon n°60 est également d'origine inconnue. Il est bleu comme le zircon chauffé de la collection du LPCML. Peut-il être un ancien zircon brun devenu bleu par le traitement et si oui, vient-il de Madagascar ?

En comparant les spectres du zircon brun et du zircon bleu du LPCML (**Figure 39**), nous constatons que l'intensité n'a pas vraiment changé. Cependant les raies sont plus fines après chauffage. Le zircon bleu du LPCML est vraisemblablement du même gisement que le zircon brun. Nous avons montré que le n°59 est peut-être de la même origine malgache.

En revanche, le spectre du n°60 est différent des trois autres. La finesse des raies (voir § 3.5.3), laisse envisager un traitement thermique. En considérant que les intensités changent peu après traitement « modérée », c'est à dire 700 à 800°C [R7], l'origine de cette pierre ne serait pas la même que celle des trois autres. Une autre hypothèse : le chauffage a été plus intense en température et en atmosphère oxydante, faisant disparaître la large bande entre 750 et 800 nm imputée à  $Cr^{3+}$  au profit d'une bande de  $Cr^{5+}$  au delà de 900 nm. Nous ne

retiendrons pas cette hypothèse car dans le détail, certaines raies sont différentes pour le n°60 (par exemple vers 645 et 700 nm).

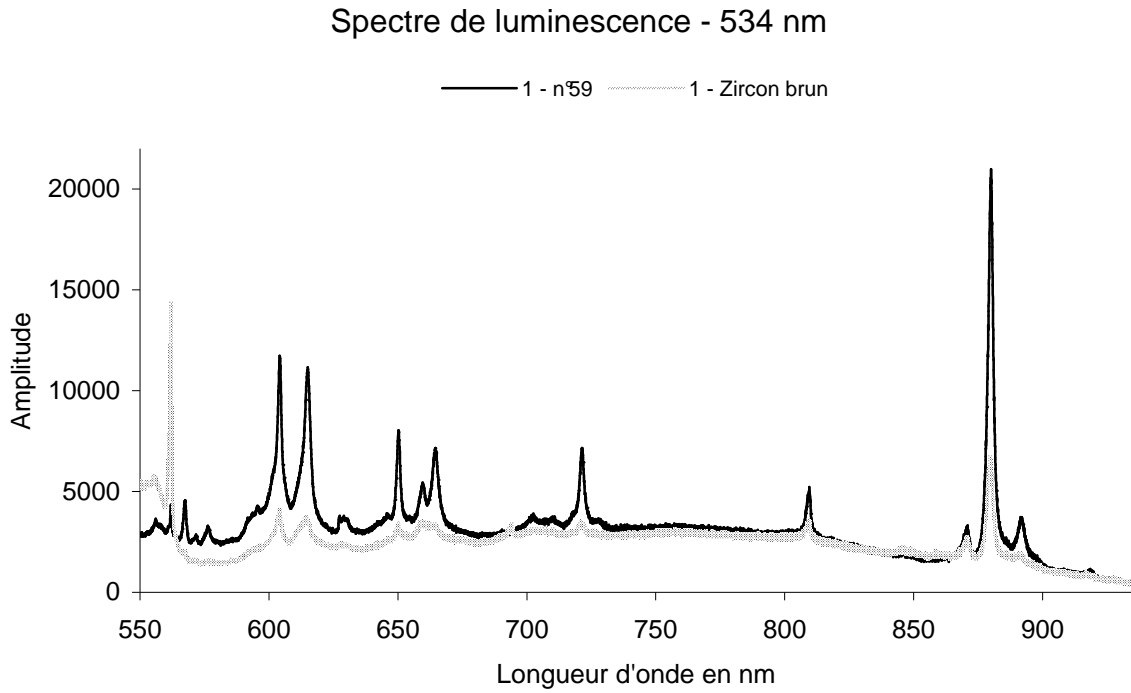


Figure 38 : Comparaison des spectres de luminescence pour deux zircons bruns : le zircon du LPCML et le n°59 de la Collection Fumey. Source lumineuse excitatrice à 532 nm.

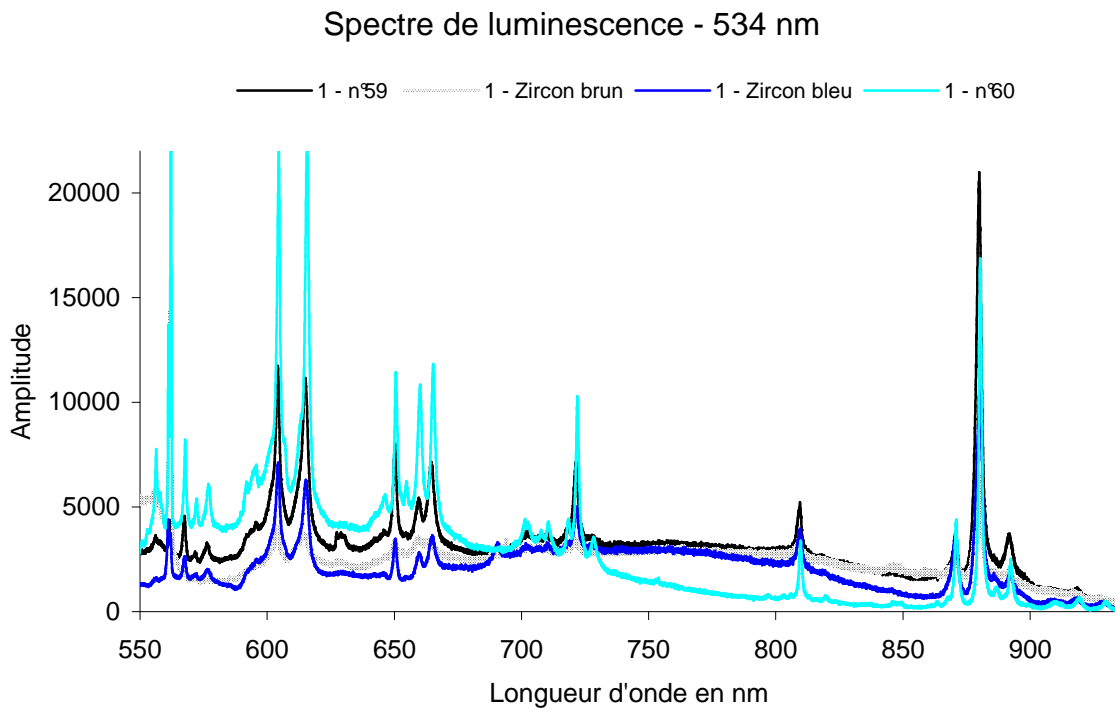


Figure 39 : Comparaison des spectres de luminescence pour deux zircons bruns et deux zircons bleus : les zircons du LPCML et le n°59 et n°60 de la Collection Fumey. Source lumineuse excitatrice à 532 nm.

- Les zircon vert n°426 (Sri Lanka) et brun-jaunâtre n°427 (Indochine) présentent des bandes moins caractéristiques que les autres spectres. Les deux spectres ne se ressemblent pas.

Pour le n°427, la provenance de la pierre n'est pas précise car l'Indochine comprend la Birmanie, la Thaïlande, la Malaisie Occidentale, Singapour, le Cambodge, le Laos et le Viêt Nam. La Birmanie, réputée pour ses zircons, est peut-être le pays originaire du zircon n°427, mais il peut s'agir aussi du Cambodge.

Pour ces deux pierres (426 et 427), il n'y a probablement pas eu de traitement thermique car les bandes sont très larges, signe d'un réseau cristallin impacté par les effets de la radioactivité de  $U^{4+}$  et non réorganisé par un effet thermique.

Le Sri Lanka est réputé pour ses mines de zircons de haute qualité et ses zircons verts : les Mines de Ratnapura. La bande de luminescence centrée à 598 nm sur le n°426 pourrait être significative des ions  $U^{4+}$ . Notons que les zircons des Mines de Ratnapura du Sri Lanka sont âgés de près de 570 millions d'années [13].

Peut-on utiliser le degré de désorganisation de la structure cristalline comme un argument pour rechercher l'origine du zircon analysé ? Dans l'hypothèse d'une concentration initiale similaire en éléments radioactifs, la largeur croissante des bandes pourrait traduire un âge de plus en plus important.

En faisant l'hypothèse que le zircon n°427 est d'origine Birmane (70 millions d'années), les bandes du spectre seraient plus fines, ce qui est le cas, bien que les bandes restent larges en comparaison de celles du zircon brun du LPCML.

Cependant, la concentration en éléments radioactifs à la cristallisation, n'est pas la même d'un gisement à un autre. Ainsi, un zircon récent à forte concentration en  $U^{4+}$  pourrait présenter des similitudes spectrales en terme de dommage sur la structure cristalline avec un zircon plus ancien mais avec une plus faible concentration.

Pour le zircon n°427, nous restons sur deux origines possibles : Cambodge et Birmanie.

- Les zircons n°428 et 429 en provenance du Cambodge présentent des raies très intenses avec des largeurs à mi-hauteur les plus faibles (**Figure 33** et **Figure 37**). Pour ces deux pierres, la LBMH est comparable pour plusieurs longueurs d'onde.

Ces deux spectres reflètent un traitement thermique mais il est difficile de se confirmer la provenance des zircons car il n'a pas été utilisé un spectre de référence.

La signature spectrale des deux échantillons est comparable dans le détail (**Figure 40**). Ainsi, il est possible que les deux pierres proviennent d'un même gisement.

- Le spectre en luminescence du zircon n°82 ne s'individualise pas avec les données acquises. Les raies sont globalement moins intenses que celles du zircon bleu LPCML et du zircon n°60, sachant que le premier est décrit comme ayant subi un traitement thermique. Si le n°82 était un zircon traité, les raies restent bien plus faibles que celles des n°428 et n°429 (**Figure 40**). Toutefois, les largeurs de bande à mi-hauteur sont parmi les plus étroites (**Figure 37**).

Comparé aux spectres des autres zircons, la ligne de base du n°82 est très proche de l'axe des abscisses.

Les données bibliographiques renseignent sur l'existence de pierres naturellement incolores mais rares (contenant peu d'uranium), en provenance du Sri-Lanka.

Peut-il toutefois s'agir d'un zircon synthétique incolore ? Les bandes seraient encore plus fines en luminescence.

Par exemple, Panczer G. (2001) [R16] cité dans la référence [R11] a montré que la largeur à mi-hauteur de la bande à 581 nm de  $Dy^{3+}$  d'un zircon synthétique dopé au Dysprosium, est plus fine que pour un zircon naturel non métamicté traité thermiquement.



D'autre part, la signature spectrale Raman serait plus caractéristique s'il s'agissait d'un zircon synthétique (voir *Annexe 6*) sauf si le zircon n°82 est dopé au Néodyme car la luminescence de cet élément masque l'information que nous aurions pu obtenir par la mesure.

Nous écartons l'hypothèse d'un zircon synthétique mais considérons que le traitement n'a pas forcément été réalisé. En effet, le traitement thermique pour obtenir un zircon incolore se fait souvent à partir d'une pierre bleue déjà chauffée que l'on souhaite repasser dans le creuset pour un traitement plus intense. Cela signifierait l'existence de raies au moins comparables aux zircons bleus des deux collections. Mais ce n'est pas ce qui est observé.

Faute de banque de données, il n'est pas possible de comparer le spectre du zircon n°82 avec celui d'un zircon incolore provenant du Sri Lanka.

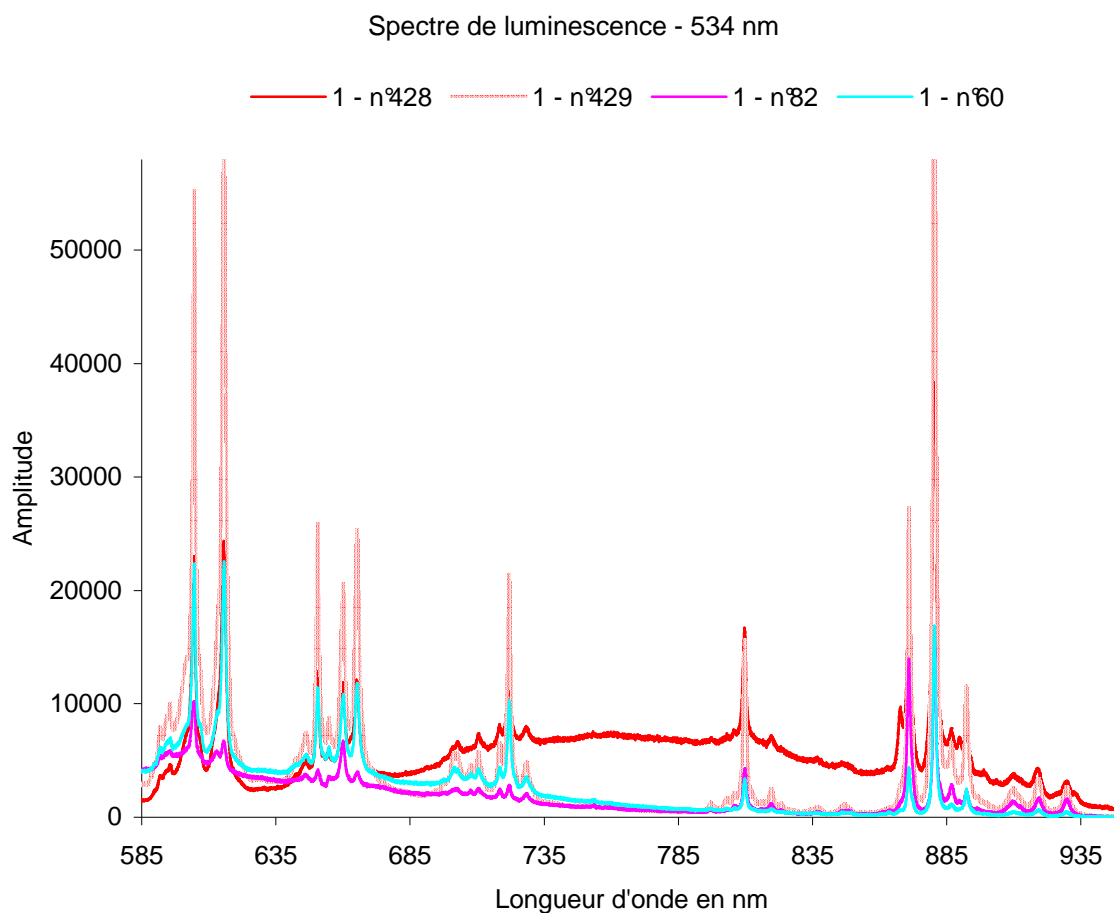


Figure 40 : Comparaison des spectres de luminescence pour deux zircons traités thermiquement (n°428 et n°429) et le zircon n°82. Source lumineuse excitatrice à 532 nm.

### 3.5.5.2 Données bibliographiques

Des données ont été recueillies dans l'ouvrage de Gaft et al. (2005) [R7]. Elles ne couvrent pas l'Asie (Figure 40 et Figure 41). Les informations apportées sont les suivantes :

- Les pierres du gisement de la presqu'île de Kola contiennent des concentrations bien plus élevées en Terres Rares et cela pour tous les éléments sauf Ce (Norvège).
- Les deux gisements russes ne sont pas comparables pour les Terres Rares.
- Les zircons de l'Oural ont des concentrations comparables en Terres Rares.

- Les zircons provenant des gisements de Norvège sont plus riches en *Fe*, *Mn*, *Ti* que ceux de la presqu'île de Kola.
- Les zircons des gisements canadiens ont une teneur très élevée en *Fe*.
- L'ion Uranyle est très présent dans les zircons du Canada et d'Australie.
- $Ti^{3+}$  peut être un marqueur des zircons australiens.

Origine	Pr	Sm	Eu	Nd	Dy	Tb	Er	Tm	Ho	Gd	Ce	Yb
Russie : Presqu'île de Kola	10	48	25	63	352	40	300	56	96	143	68	350
Russie : Oural	2.5	7.5	4	13	86	8	125	35	30	25	38	300
Norvège	2.5	7	5	12	120	9	220	50	45	30	120	15

Figure 41 : Concentration en Terres Rares (ppm) pour des zircons de différentes origines. D'après [R7]

Origine	Mn	Fe	Ti	Mo	V	Nb	Ni	Pb	Ta	U
Russie : Presqu'île de Kola	40	400	40	2	150	150	30	5	2.5	40
Canada	100	2 200	75	5	250	20	75	9	20	700
Norvège	150	475	120	0.5	3	100	15	8	15	120
Australie	10	400	1 200	0.5	90	20	10	15	4	550

Figure 42 : Concentration d'éléments à potentiel de luminescence parmi les éléments de transition, les Eléments Rares et les Terres Rares (ppm) pour des zircons de différentes origines. D'après [R7]

Les spectres acquis sur les échantillons de provenance indéterminée (zircons n°60 et 82), n'offrent pas des caractéristiques suffisamment remarquables pour que les pierres soient rattachées aux gisements décrits ci-dessus.

### 3.6 Synthèse des résultats obtenus

Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 8**.

	Zircon	Zircon naturel (Naturel) ou synthétique (S)	Traitement thermique	Intensité du traitement	Provenance	Axe optique ⊥ table	Age en Ma d'après gisement	Terres Rares	Particularités
<b>LPCML</b>									
Zircon brut	O	Naturel	N	-	Oural	-		O	Présence de <i>Mn</i> et <i>Fe</i>
Zircon brun	O	Naturel	N	-	Madagascar	O		O	
Zircon bleuté	O	Naturel	O	+	Madagascar	I		O	
<b>Collection FUMEY</b>									
Zircon n°59	O	Naturel	N	-	Madagascar ?	I		O	
Zircon n°60	O	Naturel	O	+	?	I		O	
Zircon n°82	O	Naturel	I ?	++ ?	Sri-Lanka ?	I	~ 570	O	
Zircon n°426	O	Naturel	N	-	Sri-Lanka	I		O	Zircon métamicté
Zircon n°427	O	Naturel	N	-	Birmanie ou Cambodge ?	I	~ 70	O	Zircon métamicté ?
Zircon n°428	O	Naturel	O	++	Cambodge	O		O	
Zircon n°429	O	Naturel	O	++	Cambodge	I		O	

Tableau 8 : Synthèse des résultats obtenus - O : Oui - Non : N - Indétermination : I

- Ces résultats nous permettent de confirmer la nature minéralogique des échantillons et de proposer un avis sur le caractère traité ou non de la pierre. Cependant, c'est le recoupement de plusieurs mesures obtenues par des techniques différentes qui a permis d'obtenir ces interprétations. La raison en est la suivante : le zircon a la particularité de contenir des éléments radioactifs ainsi que des éléments de transition ou des Terres Rares dont certaines sont particulièrement luminescentes. Les éléments radioactifs dégradent la structure cristalline lors de l'émission du rayonnement alpha. Les spectres Raman peuvent être difficiles à interpréter si l'ordre cristallin est affecté au point de ne plus laisser apparaître l'anisotropie optique caractéristique du système cristallin mais une matrice quasi isotrope. De plus, le zircon est faiblement fragilisé par l'hydrolyse, ce qui en fait un milieu confiné dans lequel s'exprime totalement les effets de la radioactivité, d'où l'intérêt de ce minéral pour les datations *U/Pb*.

Il est intéressant de coupler la mesure Raman avec la spectroscopie infrarouge pour multiplier les possibilités d'identification.

L'autre raison pour laquelle il est nécessaire de multiplier les mesures c'est le risque de gêne spectrale occasionnée par les éléments luminescents des Terres Rares ou les centres luminescents.

- La spectroscopie de luminescence avec laser continu a montré son efficacité pour émettre un avis sur le traitement thermique des pierres. Elle peut être couplée avec la spectroscopie infrarouge.  
Au même titre que pour d'autres espèces minérales, le critère de couleur est trompeur pour le zircon pour statuer sur un traitement thermique.  
La présence de centres luminescents « dominants » comme *Sm*, *Nd*, etc. peut occulter le signal des autres éléments Terres Rares. Comme le zircon en contient de nombreux, il s'agit d'une information tronquée sur la chimie de l'échantillon.  
Il n'a pas été obtenu d'information sur la concentration des éléments identifiés.  
Le caractère oxydant ou réducteur a été abordé mais sans pouvoir dépasser le stade de la suspicion pour les gemmes comportant des ions divalents et trivalents comme *Sm*.
- Les gisements de zircon gemme sont identifiés à l'échelle planétaire. Comme l'a montré la **Figure 42**, il existe pour certains gisement des concentrations caractéristiques en Terres Rares et éléments de transition. Ainsi, il reste possible d'identifier quelques gisements d'origine avec une base de données conséquentes.

## 4 Perspectives

Les spectroscopies Raman et infrarouge ont montré leur efficacité dans l'étude des pierres gemmes. Elles offrent l'avantage d'une base de données importante de plusieurs dizaines d'années de compilation.

Ces techniques sont appuyées par des méthodes encore plus modernes comme la spectroscopie de luminescence pouvant offrir des réponses sur le traitement par chauffage du zircon ou sur la composition chimique en Terres Rares ou en éléments de transition, à condition qu'ils soient luminescents. Au travers de ce stage, l'importance d'une base de données pour la comparaison de spectres a été perçue.

Au terme de ce stage, plusieurs conclusions ont pu être obtenues pour l'identification des échantillons. Cependant, pour pouvoir aller plus loin comme l'identification détaillées des Terres Rares, la spectroscopie de luminescence peut être employée en jouant sur la longueur d'onde de la source lumineuse et sur la « durée de vie » des centres luminescents : spectroscopie de photoluminescence induite par laser et résolue en temps, à température de mesure variable.

## Bibliographie

- [R1] Albarède F. (2001) La Géochimie. Gordon and Breach. Collection Géosciences SGF. 188 p.
- [R2] Bariand P., Poirot J.P., Bariand N., Duchamp M. (2004) Larousse des pierres précieuses, ornementales, organiques. Larousse. 284 p.
- [R3] Bonin B. (2004) Magmatisme et roches métamorphiques. Dunod – Collection Sciences Sup. 301 p.
- [R4] Cordier P., Leroux H. (2008) Ce que disent les minéraux. Belin – Collection Pour la Science. Paris. 160 p.
- [R5] Décret n°2002-65 du 14 janvier 2002 relatif au commerce des pierres gemmes et des perles.
- [R6] Foucault A., Raoult J.F. (1992) Dictionnaire de Géologie. Masson Editeur. 352 p.
- [R7] Gaft M., Reinfeld R., Panczer G. (2005) Luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer-Verlag. 356 p.
- [R8] Gaft M., Panczer G., Reinfeld R., Shinno I. (2000) Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural zircon. *Journal of Alloys and Compounds* 300–301 (2000) 267–274.
- [R9] Gaft M., Boulon G., Panczer G., Guyot Y., Reinfeld R., Votyakov S., Bulka G. (2000) Unexpected luminescence of Cr<sup>5+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions in ZrSiO<sub>4</sub> zircon crystals. *Journal of Luminescence* 87-89 (2000) 1118-1121.
- [R10] Gaft M., Shinno I., Panczer G., Reinfeld R. (2002) Laser-induced time resolved spectroscopy of visible broad luminescence bands in zircon. *Mineralogy and Petrology* (2002) 76 : 235 – 246.
- [R11] Hanchar J.M., Hoskin W.O. (2003) Zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 500 p.
- [R12] Jambon A., Thomas A. (2009) Géochimie – Géodynamique et cycles. Dunod – Collection Sciences Sup. 406 p.
- [R13] Nasdala L. (2001) Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141:125-144.
- [R14] Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plötze M. (2003) Spectroscopic methods applied to zircon. *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 427 - 467.
- [R15] Nicollet C. (2010) Métamorphisme et géodynamique. Dunod – Collection Sciences Sup. 288 p.
- [R16] Panczer G. (2001) La photoluminescence résolue en temps, nouvel outil pour la minéralogie. Habilitation thesis, Université Claude Bernard, Lyon.
- [R17] Pérez J.P. (2004) Optique – Fondements et applications (7<sup>ème</sup> édition). Dunod. 698 p.
- [R18] Poilblanc R., Crasnier F. (2006) Spectroscopies Infrarouge et Raman. Collection Grenoble Sciences. 674 p.
- [R19] Pupin J.P. (1980) Zircon and Granite petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 73, pp. 207-220.
- [R20] Rousseau J.J., Gibaud A. (2007) Cristallographie géométrique et radiocristallographie (3<sup>ème</sup> édition). Dunod – Collection Sciences Sup. 366 p.
- [R21] Saphirs et Rubis de France (2010) Le Règne Minéral. *Revue française de minéralogie*. Numéro 93 de mai-juin 2010.
- [R22] Schubnel, H.J., Pinet M., Smith D.C., Lasnier, B. (1992) La microsonde Raman en gemmologie. Association Française de Gemmologie. Numéro hors série 1992.

[R23] Schumann W. (2009) Guide des pierres précieuses, pierres fines et ornementales. Delachaux et Niestlé (Paris). 13 et 14<sup>ème</sup> édition. 319 p.

[R24] Weil F. (2006) Optique moderne. Ellipses. 223 p.

## Sources Internet

[R25] Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents - UMR 5620 :  
<http://pcml.univ-lyon1.fr>

[R26] MINCRIST : <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>

[R27] Logiciel CaRine Crystallography 3.1 :  
<http://pagespro-orange.fr/carine.crystallography/index.html>

[R28] Le Comptoir de l'Or :  
[http://www.gold.fr/france/guides/pierres\\_fines/Zircon.html](http://www.gold.fr/france/guides/pierres_fines/Zircon.html)

[R29] <http://www.orpillage.fr/sorties/pezzouliou.html>

[R30] Smithsonian Natural Museum of Natural History :  
<http://mineralsciences.si.edu/collections>

[R31] BRGM : <http://webmineral.brgm.fr>

[R32] Société Française de Minéralog. Banque de données de spectres Raman :  
<http://wwwobs.univ-bpclermont.fr/sfmc/ramandb2/index.html>

[R33] Division of Geological and Planetary Sciences - California Institute of Technology.  
RRUFF. Banque de données de spectres Raman :  
<http://ruff.info/>

## Crédits photographiques

[R34] Pieter Stemvers, Leusden, Netherlands. email: [stemvers@hetnet.nl](mailto:stemvers@hetnet.nl)

[R35] Atlas minéralogique de Queensland University of Technology :  
<http://www.mineralatlas.com>

[R36] Axel Emmermann cité dans [R35]

[R37] Le Comptoir de l'OR. 23 avenue de la Paix à 67000 Strasbourg – France  
[http://www.gold.fr/france/guides/pierres\\_fines/Zircon.html](http://www.gold.fr/france/guides/pierres_fines/Zircon.html)

[R38] Département Sciences de la Terre - Centre de Conservation du Musée des Confluences. 13A,  
Rue Bancel - 69007 Lyon

[R39] <http://www.ucl.ac.uk/~ucfbrxs/PLM/zircon.html>

[R40] <http://www.1-diamant.com/le-zircon/>

[R41] <http://www.gemminterest.com>

[R42] <http://www.rockhounds.com/bkeller>

## **ANNEXES**

## **Annexe 1 : Principales caractéristiques du zircon**







Intitulé	Caractéristiques
Formule chimique	$Zr[SiO_4]$
Classe	Orthosilicates.
Système cristallin	Quadratique (tétragonal) Eléments de symétrie $A_4/M, 2A_2/2M', 2A_2'/2M'', C$
Nombre de formule structurale dans la maille	$Z = 4$ Formule tétraédrique : $Si_4O_{16}$
Groupe d'espace [R18] selon les symboles internationaux (Hermann-Maugin)	$I \frac{4}{a} md$ ou $D_{4h}^{19}$ (notation de Schönflies) La classe est la classe tétragonale ou quadratique 4/mmm et le réseau est centré. L'axe quadratique est de type $4_1 : t = 1/4c$ . Le miroir (001) est un miroir de glissement : $t = 1/2a$ . Les miroirs (100) et (010) sont des miroirs ordinaires. Les miroirs diagonaux sont des miroirs $d : t = 1/4(a + b + c)$ .  Avec $t$ : translation. $D$ : translation « diamant ».
Paramètres de maille	$a = 6.6039 \text{ \AA}, b = 6.6039 \text{ \AA}, c = 5.9783 \text{ \AA}$ $a = 6.605 \text{ \AA}, b = 6.605 \text{ \AA}, c = 5.987 \text{ \AA}$ [R31]
Volume de maille	$260.72 \text{ \AA}^3$ avec logiciel CaRine Crystallography 3.1.
Densité de la maille	0.6277 avec logiciel CaRine Crystallography 3.1.
Masse molaire	$183,307 \pm 0,003 \text{ g.mol}^{-1}$ $O : 34,91 \%, Si : 15,32 \%, Zr : 49,77 \%$
Module de déformation $K_s$	227.9 GPa – Le zircon est l'un des silicates les plus faiblement compressibles.
Module de cisaillement $G$	109.0 GPa.
Coefficient d'expansion thermique $\beta$	Expansion thermique anisotropique. $\beta_{100} = 3.2.10^{-6}/^\circ C$ . $\beta_{001} = 5.4.10^{-6}/^\circ C$ [R11].
Température de fusion	1 852°C
Solubilité	Insoluble dans l'eau. Faiblement soluble dans l'acide fluorhydrique chauffé.
Couleur	Incolore, jaune, brun, orange, vert, violet, rose, bleu.   Zircons bruns bruts (Comptoir National de l'Or)[R37]  Zircon bleu (Modern Jeweler)  Zircons jaunes bruts (Comptoir National de l'Or) [R37]  Zircon rose (Comptoir National de l'Or) [R37]

Tableau 9 : Principales caractéristiques du zircon

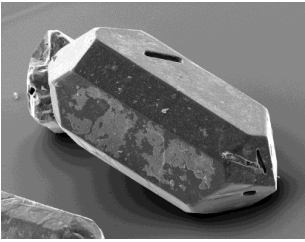
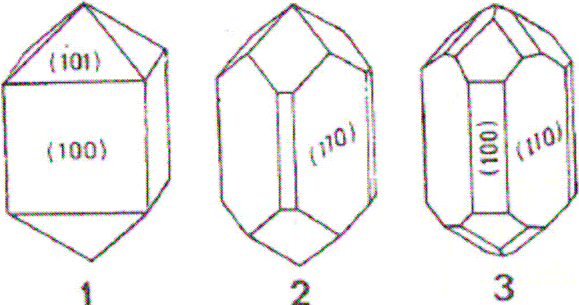
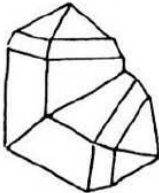

Intitulé	Caractéristiques
Gemmes d'aspect similaire	<p>Le zircon hyacinthe évoque le saphir orange, spessartite, hessonite, spinelle, tourmaline.</p> <p>Le zircon jaune évoque la tourmaline jaune qui d'ailleurs n'en n'était pas différenciée au Sri Lanka jusqu'il y a peu de temps.</p> <p>Le zircon vert évoque le grenat demantoïde.</p> <p>Le zircon bleu : l'aigue-marine.</p> <p>Le zircon violet : l'améthyste.</p>
Couleur du trait	Blanc ou gris clair.
Dureté sur l'échelle de Mohs	6.0 – 7.5
Densité	3.93 – 4.73
Clivage	Imparfait. (110) et (111).
Cassure	Conchoïdale, très friable.
Egrisage	Oui, notamment au niveau des arêtes. Le phénomène serait plus visible sur les zircons traités thermiquement.
Faciès	Isométrique.
Cristaux automorphes – Habitus  	<p>Prismes courts à quatre côtés, tassés, à extrémités pyramidales. Les zircons riches en terres rares sont ont souvent une forme octaédrique un peu aplatie avec des faces courbes..</p>  <p>1                      2                      3</p> <p>Extrait du Dictionnaire de Géologie [R6]</p>
Macle	<p>Macle « en genou ».</p> <p>Le plan de macle est (011) et il s'agit d'une hémitropie normale.</p> 
Inclusions	Les zircons employés en joaillerie ne comportent généralement pas d'inclusions.
Transparence	Transparent à opaque.
Réfringence   <p>Illustration du doublement des facettes (Fumey)</p>	<p>1.810 – 2.024 [R23] 1.925 – 1.993 [R22] <math>n_o = (1,848-1,911) - 1,926</math> <math>n_e = (1,855-1,943) - 1,985</math></p> <p>La forte double réfraction des zircons hauts fourni un test sûr vis-à-vis du diamant car les jonctions des facettes vues avec une loupe au travers de la pierre paraissent dédoublées.</p> <p><math>n_o</math> : indice de réfraction ordinaire. <math>n_e</math> : indice de réfraction extraordinaire.</p>

Tableau 10 : Principales caractéristiques du zircon

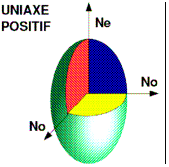

Intitulé	Caractéristiques
<p>Biréfringence</p>  <p style="text-align: center;">UNIAXE POSITIF</p>	<p>De +0.002 à +0.059 – uniaxe positif (<math>n_e &gt; n_o</math>).</p> <p>Zircon bas : aucune</p> <p>Couleur de biréfringence : début du 3<sup>ème</sup> ordre (retard d'onde à partir de 1101 <math>\mu\text{m}</math>).</p> <p>Système quadratique : <math>n_e // c</math>.</p>
Allongement	Positif.
Extinction	Droite.
Dispersion (feux)	<p>0.039 (0.022).</p> <p>Zircon bas : aucune.</p> <p>De par ses « feux », un zircon bien taillé se rapproche du diamant.</p>
Polychroïsme	<p>Non pour les pierres naturelles.</p> <p>Dichroïsme pour les zircons traités thermiquement.</p>
Pléochroïsme	<p>Zircon jaune : très faible, jaune miel, jaune brun.</p> <p>Zircon bleu : net, bleu, incolore à gris jaunâtre.</p>
Spectre d'absorption	<p>Caractéristique d'une multitude de fines raies.</p> <p>Zircon normal : 691, 689, 662, 660, 653, 621, 615, 589, 562, 537, 516, 484, 460, 433 nm. Zircon bas : 653 (520) nm.</p>
Fluorescence	<p>Zircon bleu : très faible ; orange clair.</p> <p>Zircon rouge et brun : faible, jaune foncé.</p>  <p style="text-align: center;">Fluorescence UV ondes courtes. Origine : Matongo - Burundi [R37]</p>
Diagramme rayons X	$d(\text{\AA})$
Diagramme rayons X	Intensité
Principaux pics de diffusion Raman	<p>1.651 1.712 1.751 1.908 2.066 2.518 3.302 4.434 [R31]</p> <p>1 4 1 1 2 4 10 4</p> <p>1008 et 355 <math>\text{cm}^{-1}</math></p> <p>Le zircon possède des indices de réfraction élevés. Il présente l'un des meilleurs rapports signal/bruit parmi les spectres Raman connus pour les minéraux. Cependant, il n'existe aucun pic dans la zone de 450 à 950 <math>\text{cm}^{-1}</math>.</p>

Tableau 11 : Principales caractéristiques du zircon

## **Annexe 2 : Rappel sur les techniques classiques de gemmologie**

## Observation à l'œil nu ou à la loupe x10

L'observation directe permet de faire une première analyse qualitative de la gemme sans s'affranchir de l'ensemble des étapes rigoureuses conduisant à la détermination. Les points à observer sont notamment la variabilité de la coloration selon la source lumineuse (lumière du jour ou électrique) ou l'orientation de la gemme (pléochroïsme), la perception de l'éclat, le feu (effet prononcé pour le zircon) ou d'autres reflets particuliers (astérisme, chatoyance, effet alexandrite, etc.), la qualité de la taille de gemme, la nature de la rondiste dans le but de détecter un doublet éventuel, la biréfringence perceptible lorsque, en observant la gemme selon certaines facettes, les arêtes se dédoublent (zircon), les inclusions caractéristiques.

## Densité à la balance hydrostatique

La balance hydrostatique permet la détermination de la densité d'une gemme, débarrassée de substance étrangère, par rapport au fluide utilisé.

Elle doit être suffisamment précise pour afficher un résultat au  $1/100^{\text{ème}}$ .



Figure 43 : Balance hydrostatique

## Réfractomètre

La biréfringence est un moyen d'identifier les gemmes. Elle s'exprime numériquement par la différence entre le plus grand indice de réfraction et le plus petit.

Contrairement à ce qui se passe dans un milieu isotrope, la lumière se propage à des vitesses différentes selon les directions. Deux directions sont privilégiées et chacune à un indice de réfraction particulier. La biréfringence se définit ainsi :  $n_e - n_o$ , avec  $n_e$ , indice de réfraction extraordinaire et  $n_o$ , indice de réfraction ordinaire.

Le réfractomètre compact ne permet de déterminer que des indices allant jusqu'à 1.8 environ, et cela pour des gemmes facettées ou présentant une face automorphe.

La liqueur de contact utilisée pour ce stage était du iodure de méthylène (1.79). En raison de l'indice de réfraction du zircon (>1.8), la détermination de l'indice ne peut se faire avec cette méthode.



Figure 44 : Réfractomètre compact à lecture directe avec bouteille de liqueur d'indice pour le contact optique

## Loupe binoculaire

Il ne sera pas évoqué dans ce mémoire le microscope polarisant des minéralogistes permettant une détermination précise des caractères optiques des minéraux se présentant au sein d'échantillon de roche en lame mince.



Associée à un éclairage halogène à fibres optiques, la loupe binoculaire permet l'observation en détail des gemmes étudiées et notamment des inclusions associées au minéral. La plupart des loupes binoculaires ont un grossissement maximum de 40x. Ce grossissement est suffisant pour l'observation d'inclusions de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

Cet outil est bien souvent le premier utilisé pour l'expertise d'une pierre. Il permet de donner une indication rapide sur l'origine, le traitement ou la nature artificielle ou non d'une pierre.

La loupe binoculaire permet une appréciation de la qualité de la taille et de son poli, de mesurer la grosseur de la pierre, les inclusions (bulles, autres minéraux), les cassures, les plans de clivage, les stries de croissance dans le cas de pierres de synthèse, etc.

En position horizontale avec une cuve transparente d'immersion de la gemme tenue par une pince mobile, il est possible de distinguer les doublets et triplets.



Figure 45 : Microscope optique

### *Polariscope*

Cet appareil permet de visualiser de la lumière polarisée. Il est constitué de deux polariseurs alignés entre lesquels on positionne la pierre. L'éclairage transmis est généralement intégré. Le polariscope permet de déterminer rapidement la nature isotrope ou anisotrope d'un cristal.

Le principe est le suivant : les deux polariseurs filtrent les rayons de la lumière pour ne laisser passer des rayons que dans une unique direction. Si un cristal est placé entre les deux, seuls les rayons polarisés (par la pierre) dans la même direction passeront. Dans le cas où le cristal polarise une partie des rayons dans une direction opposée à celle des polariseurs du polariscope, plus aucun rayon lumineux ne pourra être visualisé. On parle alors « d'extinction » de la pierre.



Figure 46 : Polariscope

### *Dichroscope à main*

Toutes les pierres biréfringentes non incolores sont dichroïques. C'est à dire qu'en fonction de la direction du rayon lumineux entrant dans un cristal, les longueurs d'ondes absorbées changent. Le phénomène de diffusion de la lumière empêche souvent de bien distinguer cette propriété à l'oeil nu, surtout pour les pierres au dichroïsme faible.

Le dichroscope tubulaire permet de caractériser cette propriété en séparant les deux couleurs d'une pierre : un cristal de calcite (minéral très biréfringent) placé entre l'entrée et la sortie du rayon lumineux sépare les deux rayons de couleur différente, ce qui rend la distinction plus nette.

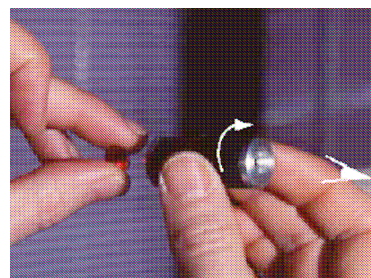


Figure 47 : Dichroscope

## *Lampe UV*

La chambre à rayons ultra-violet (U.V.) est un compartiment isolé de la lumière associé à deux lampes U.V. Les U.V. courts (U.V. lointains) sont émis par une lampe à 254 nm. Les U.V. longs (U.V. proches) sont émis par une lampe à 365 nm. Placée dans la chambre, on observe donc la luminescence de la pierre aux U.V. longs et aux U.V. courts.



*Figure 48 : Lampe U.V.[R41]*

### **Annexe 3 : Matériel utilisé pour la spectroscopie**



## Appareil utilisé en spectrométrie RAMAN

Le matériel utilisé pendant ce stage est le microspectromètre DXR Raman de Thermo-Fisher Scientific.

La longueur d'onde du laser, donc d'excitation est de 780 nm (14 mW sur l'échantillon) ou 532 nm (10 mW). A ces longueurs d'onde, le constructeur donne un rapport signal sur bruit de 150 et une résolution spectrale de  $3 \text{ cm}^{-1}$  sur le nombre d'onde pour la gamme de mesure 50 à  $1\ 800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $5 \text{ cm}^{-1}$  sur le nombre d'onde pour la gamme de mesure 50 à  $3\ 500 \text{ cm}^{-1}$ .

La résolution spatiale est de  $1\ \mu\text{m}$  avec un objectif x 100. La platine est motorisée.

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées par informatique.



Figure 49 : DXR Raman (Thermo Scientific)

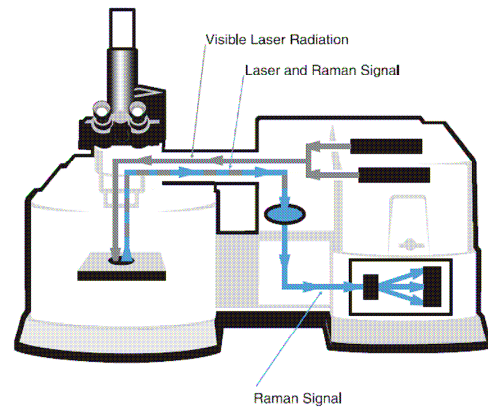


Figure 50 : Schéma de principe du dispositif de mesure du DXR Raman (Thermo Scientific)

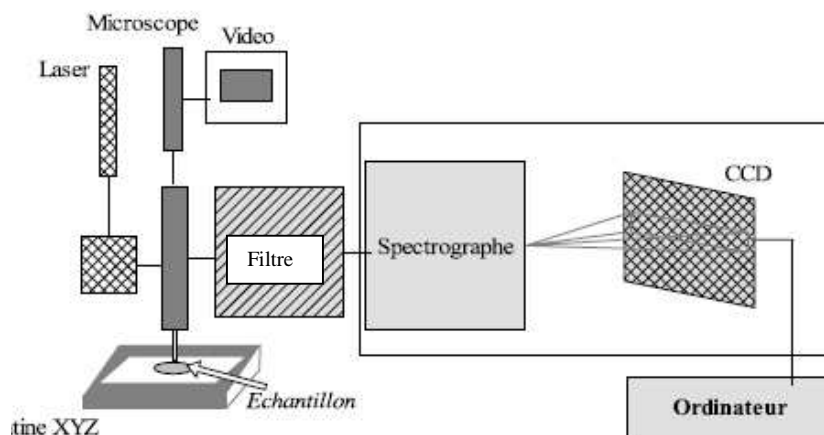


Figure 51 : Principe de la spectroscopie Raman

## Appareil utilisé en spectroscopie vibrationnelle infrarouge

Le matériel utilisé pendant le stage est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et microscope auto-image.

Les autres caractéristiques techniques sont les suivantes :

- Source incandescente IR et laser He-Ne 632.8 nm,
- séparatrices KBr ( $7800-370\text{ cm}^{-1}$ ) ou Grille ( $710-30\text{ cm}^{-1}$ ),
- détecteur MCT ( $7800-450\text{ cm}^{-1}$ ) microscope refroidi à l'azote liquide,
- détecteur MIR TGS ( $7800-370\text{ cm}^{-1}$ ),
- détecteur FIR TGS ( $720-30\text{ cm}^{-1}$ ).

Accessoires :

- ATR Specac avec cristal de germanium ( $5200-650\text{ cm}^{-1}$ ) (pour couches minces, échantillons massifs polis ne pouvant être broyés,
- Sphère collectrice par réflexion diffuse (pour poudres et cristaux taillées ou facettés).

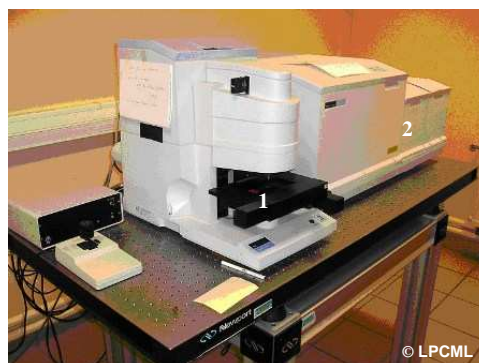


Figure 52 : Microspectromètre Infrarouge Perkin Elmer FT-IR GX Auto Image du LPCML



Figure 53 : Détail du dispositif de maintien de l'échantillon sur plaque de germanium

## Appareil utilisé en spectroscopie de luminescence

La spectroscopie d'émission repose sur l'émission spontanée ou luminescence d'un cristal après excitation avec un source laser.

Le principe repose sur le retour à l'état normal d'un électron préalablement excité avec émission de photon. L'émission se faisant à des longueurs d'ondes spécifiques pour un élément chimique, dépendant toutefois du champ cristallin, les raies obtenues sont révélatrices de la présence d'ions caractéristiques dans le minéral. Ainsi, la luminescence fournit d'abord une information sur la composition chimique de l'échantillon.



Figure 54 : Microspectromètre RENISHAW RM 1000 du LPCML

L'appareil utilisé pendant le stage était le RENISHAW RM 1000 (Figure 54) utilisé pour l'enregistrement de la luminescence avec une source laser à 532 nm (300 mW maximum en sortie laser) ou 514 nm (50 mW). En cas de saturation de luminescence, cet équipement permet un réglage de la puissance du laser jusqu'à moins de 1% de la valeur nominale. Le temps d'acquisition pendant les manipulations était de 10 s.

Le balayage de la longueur d'onde en émission se fait de 532 à 1000 nm.

La résolution spectrale est de  $1\text{ cm}^{-1}$  (réseau 1800 traits/mm). La résolution spatiale est de  $1\mu\text{m}$  avec un objectif x 100. La platine est motorisée.

## **Annexe 4 : Fiches individuelles des gemmes étudiées**

**Fiches : Zircon brun automorphe, Zircon brun, Zircon bleuté, n°59, n°60, n°82, n°426,  
n°427, n°428 et n°429**

## LEGENDE

Légende pour l'orientation des axes cristallographiques : notation de Porto. Par exemple : Z(XR)Z ou A(CR)A.

Légende des nombres d'onde et signification du mouvement des atomes en spectroscopie Raman :

- $\nu_1$  : « symmetric stretching » ou élongation symétrique,
- $\nu_2$  : « symmetric bending » ou déformation angulaire symétrique,
- $\nu_3$  : « antisymmetric stretching » ou élongation antisymétrique,
- $\nu_4$  : « antisymmetric bending » ou déformation angulaire antisymétrique.

Sont également utilisées les bases de représentation irréductibles du groupe de symétrie de l'espèce minérale formées par les coordonnées normales dans une description des modes normaux de vibration (équations de Lagrange) :  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  et  $E_g$ .

Légende pour les Terres Rares ou ions associés au phénomène de luminescence :  $Nd^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$ , etc.

Légende pour les bandes ayant fait l'objet d'une mesure de LBMH :  
par exemple : **1005\***  $cm^{-1}$ .

## **Annexe 5 : Tableaux de synthèse des échantillons étudiés :**

- **bandes caractéristiques en spectroscopie Raman et en spectroscopie d'émission,**
- **largeur de bande à mi-hauteur.**

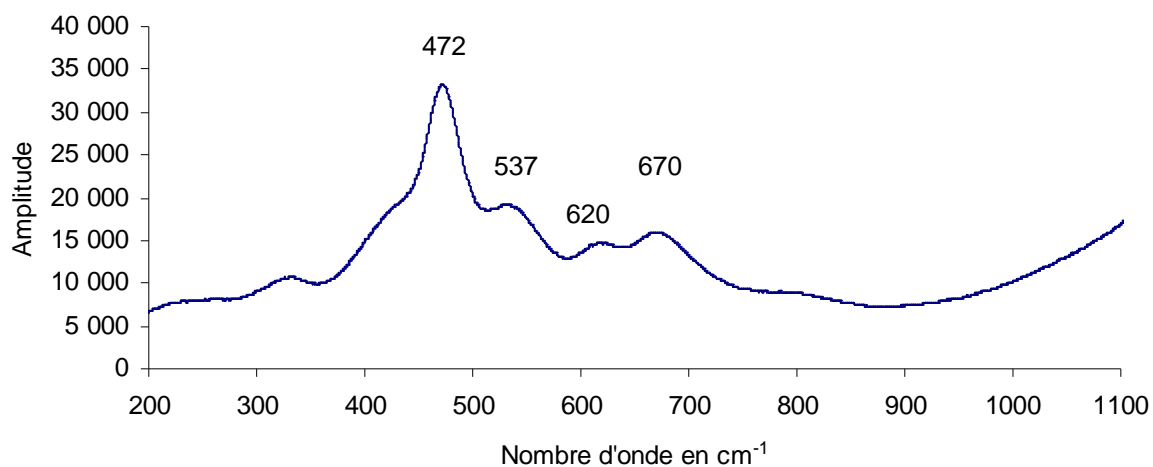


## **Annexe 6 : Spectres Raman de la zircone et du zircon synthétique**

Source : RRUFF [R33]

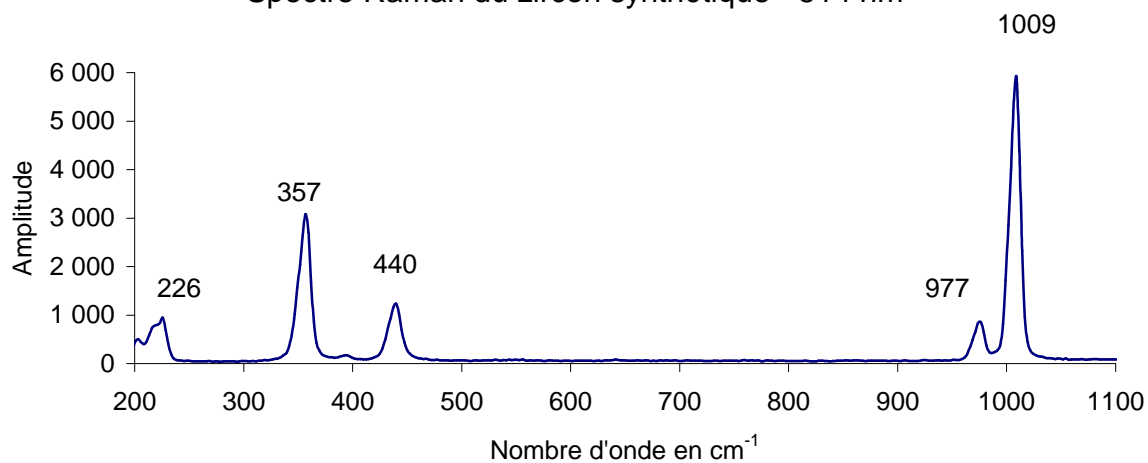


### Spectre Raman de la Zircon - 780 nm



*Spectre Raman à 780 et 532 nm de la zircon  $ZrO_2$  - Pas d'orientation  
Référence RRUFF ID : X080012 - 1.88 cts  
Source : Gemmological Institute of America 11874 - Propriétaire : GIA*

### Spectre Raman du zircon synthétique - 514 nm



*Spectre Raman à 514 nm du zircon synthétique  $ZrSiO_4$  - Pas d'orientation  
Référence RRUFF ID : X050183  
Source : CALTECH - Propriétaire : CALTECH*