



Mémoire de stage pour le diplôme universitaire de gemmologie

Analyse des effets des traitements thermiques à l'air sur des fluorapatites bleues et vertes de Madagascar

Sous la direction de M. Gerard PANCZER

Anais KOBSCHE
2015-2016

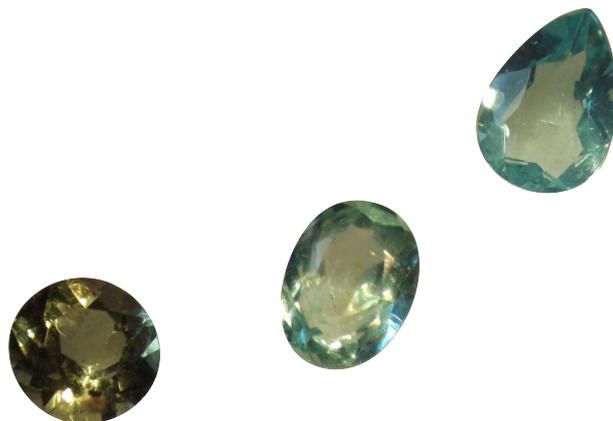


Photo: Apatites vertes et bleues facettées de Madagascar.

Table des matières

Introduction	3
1 Échantillons étudiés : fluorapatites de Madagascar	5
1.1 Caractéristiques chimiques et structurales	5
1.2 Encart gîtologique	6
1.3 Présentation des échantillons	6
2 Protocole expérimental et techniques d'analyse	8
2.1 Protocole expérimental de traitement thermique	8
2.2 Interaction lumière-matière	9
2.3 Spectrométrie d'absorption par réflexion diffuse	10
2.4 Spectrométrie Raman	11
2.5 Photoluminescence	13
3 Résultats obtenus	15
3.1 Comparaison visuelle avant et après traitement thermique	15
3.2 Spectrométrie d'absorption	16
3.3 Spectrométrie Raman	20
3.4 Photoluminescence	24
4 Interprétation et discussion	27
4.1 Comparaison visuelle	27
4.2 Spectrométrie d'absorption	27
4.3 Spectrométrie Raman	28
4.4 Photoluminescence	30
Conclusion	33
Remerciements	33
Références	33
A Annexes	35

Introduction

De l'importance de la couleur des gemmes...

L'un des critères les plus importants en gemmologie est la beauté ou qualité de la pierre. Il dépend de plusieurs composantes, telles que la pureté, la masse, la taille de la pierre, mais le plus important est sans doute la couleur. En effet, selon le type de gemme certaines couleurs sont plus recherchées que d'autres, et cela conduit à des écarts de prix souvent phénoménaux. Par exemple, d'après l'étude de marché de mai 2015 effectuée par Gemval (et dont l'évolution du prix en fonction de la couleur des apatites est représentée en figure 1), **une apatite taillée bleue sera beaucoup plus chère qu'une verte**, avec un écart en moyenne de 30 à 60 voire 100 dollars américains par carat. De plus, les apatites d'un bleu vif sont vendues très cher pour leur ressemblance exceptionnelle avec les tourmalines Paraiba, très rares et provenant du Brésil ou du Mozambique. Suite à cette constatation, il est évident que l'amélioration de la couleur des gemmes est un enjeu économique important, mais rendu réalisable par les différents traitements des pierres, et en particulier les traitements thermiques.

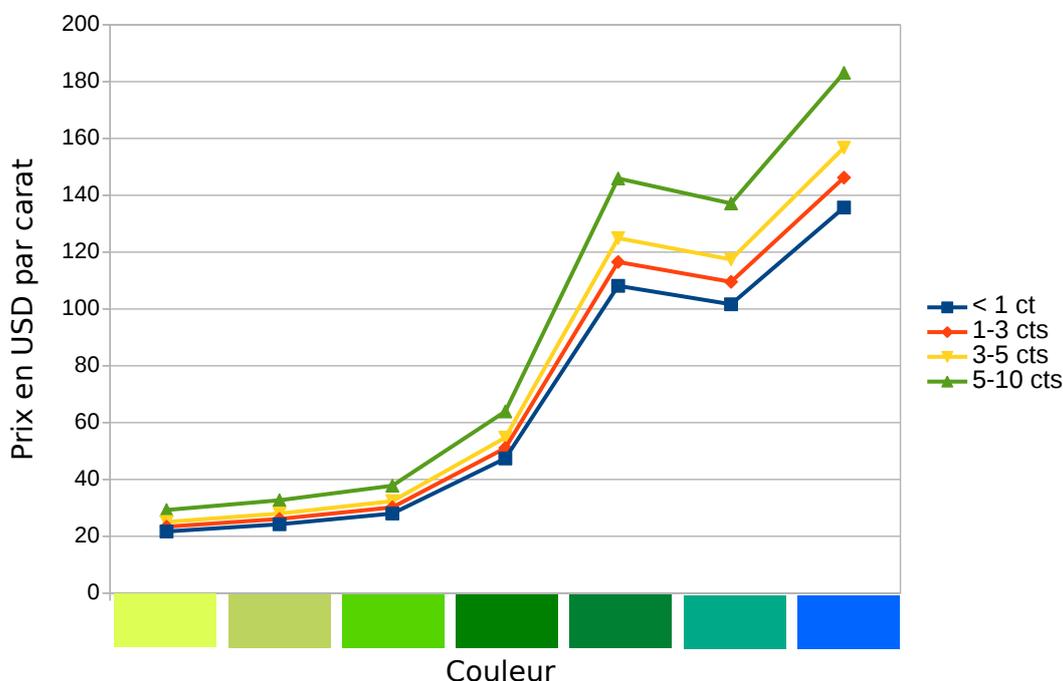


FIGURE 1 – Évolution du prix de Mai 2015 des apatites taillées en fonction de leur couleur. Prix en dollars américains par carat d'après [10] pour une pureté de référence VVS et une taille excellente.

...aux traitements thermiques.

Les traitements thermiques sous une atmosphère contrôlée soit oxydante, soit réductrice, peuvent avoir plusieurs effets sur la structure du matériau, comme la création ou disparition de centres colorés, l'oxydation ou réduction d'éléments chromophores. Visuellement, cela se traduit donc par un changement de couleur et/ou l'amélioration de la transparence (pureté) par dissolution d'inclusions par exemple. Néanmoins toutes les pierres ne réagissent pas de la même façon aux traitements, c'est pourquoi **il y a toujours un risque** d'obtenir une pierre de qualité inférieure après chauffage ou de provoquer son éclatement, et donc **de la perdre économiquement parlant**.

Pour éviter au maximum ce genre de perte, **il est donc nécessaire d'adapter au mieux les protocoles de chauffage** en considérant l'apparence initiale des pierres. Des travaux visant à comprendre l'origine des couleurs des apatites ont déjà nécessité le chauffage de ces pierres à différentes températures (e.g. Ribeiro et al. [15]; Hughes et al. [13]), et observé des changements de couleurs sans fournir cependant de preuves visuelles ni indiquer les éventuels échecs, c'est pour cela que **nous chercherons ici des liens entre l'apparence des apatites avant traitement et après chauffage à différentes températures**. Pour réaliser cette étude, nous utiliserons donc des apatites de différentes teintes de vert et de bleu et nous nous appuierons sur des photos avant et après chauffage, ainsi que des spectres d'absorptions dans le visible qui transcrivent scientifiquement les observations qualitatives.

Vers une transparence totale.

Comme tout procédé d'amélioration des gemmes, les traitements thermiques permettent de faire augmenter considérablement le prix des pierres, cependant il restera toujours inférieur à celui d'une pierre équivalente non traitée. À cause de ce contre-effet certains n'hésitent alors pas à cacher les traitements effectués pour gagner encore plus, ce qui est illégal dans les cas suivants :

- Le traitement n'est pas permanent.
- Le traitement contraint à des soins particuliers de la pierre.
- Le traitement a un effet significatif sur la valeur de la pierre. [5]

Le traitement thermique des apatites conduit à un effet permanent qui ne nécessite aucun soin particulier de la pierre, et son usage est devenu si commun qu'il n'a pas d'effet significatif sur la valeur de la gemme, il n'est donc pas obligatoire de le déclarer [9]. Néanmoins, sa révélation est préférable d'un point de vue moral pour informer et protéger les différents acheteurs à chaque étape de vente, c'est pourquoi il est nécessaire de savoir les identifier.

Le second but de cette étude sera donc de **trouver des critères de différenciation des apatites traitées thermiquement de celles non traitées**. Pour cela nous investiguerons les effets physico-chimiques, mécaniques et structuraux du chauffage à différentes températures sur les apatites au moyen de différents spectromètres de laboratoire. Il est donc nécessaire de rappeler dans un premier temps les caractéristiques chimiques et structurales des apatites.

1 Échantillons étudiés : fluorapatites de Madagascar

1.1 Caractéristiques chimiques et structurales

L'apatite est un minéral de formule générale $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ qui cristallise dans le système hexagonal représenté sur la photo 3. **La variété gemme est la fluorapatite, de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$** de groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ et comportant deux formules unités par maille élémentaire [2].

Sur la figure 2 on distingue les tétraèdres de $(\text{PO}_4)^{3-}$ en violet pâle, incluant ainsi les apatites dans le groupe des phosphates. On remarque que les cations Ca^{2+} occupent deux types de sites cristallographiques différents : les Ca(I) représentés en bleu clair sont en coordinence 9 avec les anions O^{2-} alors que les Ca(II) représentés en bleu foncé sont en coordinence 7 avec 6 anions O^{2-} et 1 anion F^- .

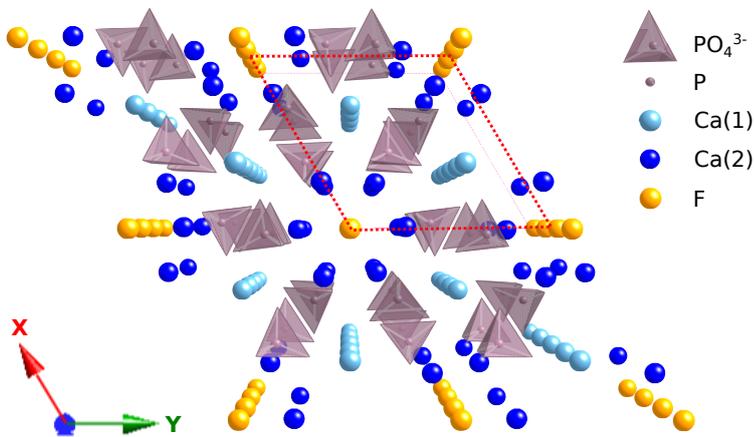


FIGURE 2 – Structure de la fluorapatite. En violet pâle sont représentés les tétraèdres $(\text{PO}_4)^{3-}$. Les Ca(I) sont en coordinence 9 avec les anions O^{2-} alors que les Ca(II) sont en coordinence 7 avec 6 anions O^{2-} et 1 anion F^- .

Les fluorapatites peuvent être aussi bien incolores que violettes, bleues, vertes, jaunes, oranges ou marrons, mais l'origine de ces différentes couleurs reste encore sujet à discussions. Il est admis que les fluorapatites contiennent du manganèse en impuretés qui, selon les conditions de croissance du minéral, entre dans la structure sous forme de Mn II ou Mn V et se substitue respectivement au Ca^{2+} et P^{5+} . C'est la seconde substitution qui serait une des **causes principales de la couleur bleue** [14]. Cependant la présence d'autres métaux de transitions (Fe, Ti, Cr) ou de terres rares en impuretés (Ce, Pr, Sm, Nd, Er, Tm et Ho) complique la détermination de l'origine des différentes couleurs car leur influence n'est pas exclue [15]. **La couleur verte serait quant-à elle liée au complexe SiO_3^- associé à une terre rare**, principalement Ce^{3+} . Cependant comme pour la couleur bleue, il peut y avoir une possible influence d'éléments comme Pr, Nd, Cr ou Fe en impureté dans la structure [11].

Comme tout défaut cristallin, **ces centres colorés peuvent disparaître en ré-ordonnant la structure**. Pour cela de l'énergie est nécessaire, elle est alors **apportée par chauffage**. Mais tous les défauts ne requièrent pas la même quantité d'énergie pour se résoudre, c'est pourquoi selon les températures de chauffage on observe différents effets, comme la disparition d'une « composante grise » dans le spectre d'absorption vers 400°C ¹, ou de la teinte verte vers 650°C [13, 15]. Nous choisirons donc de tester deux à trois températures de chauffage, 400, 650 et 700°C , mais avant de détailler le protocole expérimental, sélectionnons les apatites à traiter.

1. Nous interpréterons cette « composante grise » comme un faible fond diffus d'absorption.

1.2 Encart gîtologique

Nos échantillons proviennent tous de Madagascar, et sont sûrement d'origine magmatique plus ou moins alcaline. En effet, les apatites sont des minéraux accessoires très communs dans presque toutes les roches magmatiques, et particulièrement les pegmatites granitiques, mais elles peuvent également se trouver dans les roches métamorphiques (comme les marbres) ou sédimentaires. Sous forme de cristaux isolés ou de grains de petite taille (1 à 2mm) les gisements d'apatites sont très répandus sur toute la surface du globe, ce qui n'est pas le cas des apatites de qualité gemme [4]. Ces dernières se trouvent principalement au Mexique, à Madagascar, au Brésil, au Canada, en Russie et en Inde [7, 8, 9].

1.3 Présentation des échantillons

Présentation globale et nomenclature

Pour pouvoir analyser les changements d'apparence avant et après chauffage il est nécessaire de sélectionner des échantillons de différentes nuances de bleu et de vert, c'est pourquoi nous disposons de cinq apatites gemmes facettées identifiées sur la photo 2 dont trois sont présentes sur la page de couverture, ainsi que de 16 échantillons bruts (photo 1).

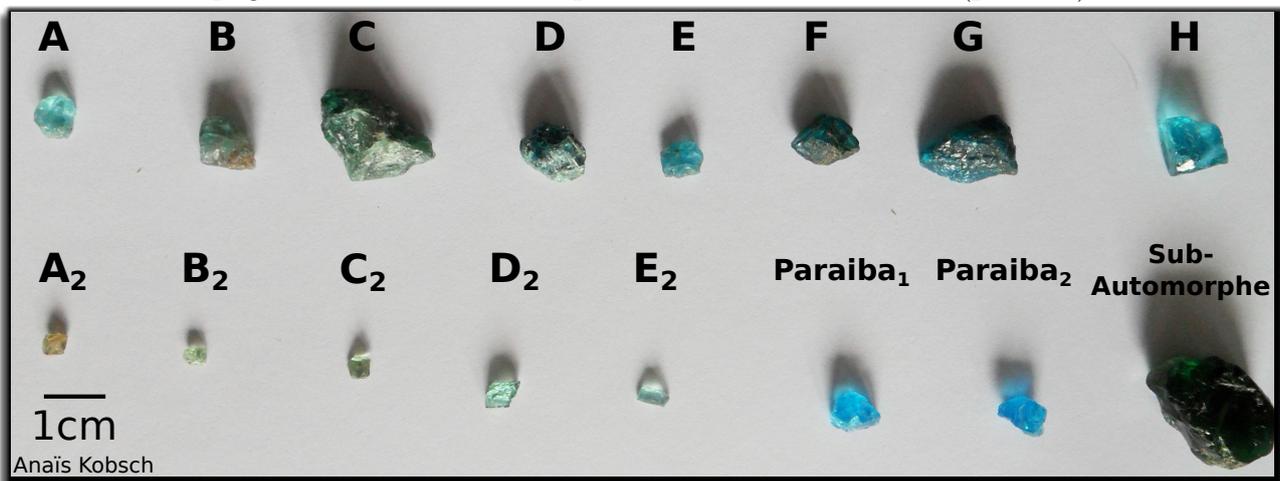


Photo 1 – Échantillons d'apatites brutes initiaux et nomenclature associée.

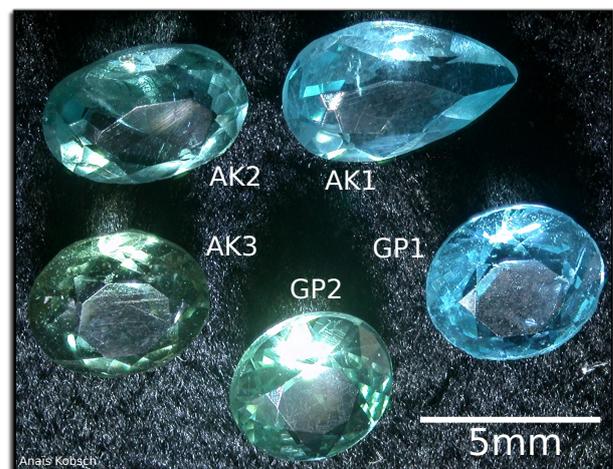


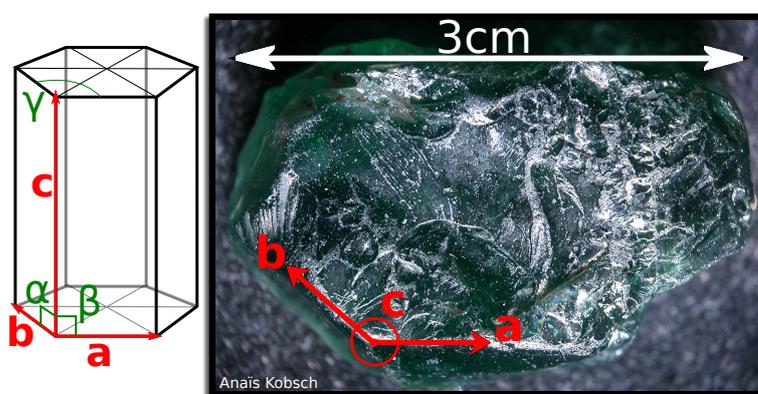
Photo 2 – Échantillons d'apatites facettées et nomenclature associée.

Étude gemmologique des pierres taillées

Les apatites facettées furent identifiées par les outils classiques de gemmologie, c'est-à-dire la balance hydrostatique, le réfractomètre et le polariscope. Nous disposons donc de gemmes de 0,31 à 0,44 carats, toutes uniaxes négatif (indices de réfraction compris entre 1,610 et 1,636) et de densités comprises entre 2,99 et 3,20. Ces caractéristiques sont bien cohérentes avec les critères de détermination des apatites. Nous pouvons noter également que la biréfringence est normale, c'est-à-dire qu'il y a bien extinction permanente selon c et tous les 90° selon les autres axes. Cela indique que les pierres n'ont pas subies de contraintes importantes et confirme donc l'hypothèse d'une origine magmatique et non métamorphique.

L'apatite Sub-Automorphe est transparente malgré son épaisseur, il a donc été possible avec un polariscope de déterminer la direction de l'axe c car la pierre restait éteinte par rotation autour de cet axe. L'orientation des axes cristallographiques a donc été indiquée sur la photo 3 avec en parallèle la représentation de la maille hexagonale. Cela nous permettra d'orienter la pierre en utilisant les notations de Porto lors des analyses de spectrométrie Raman et de photoluminescence pour voir les différences sur les spectres.

Photo 3 – Échantillon de l'apatite Sub-Automorphe avec l'orientation des axes cristallographiques. À gauche est représentée la maille hexagonale pour laquelle $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$.



Enfin il est utile de remarquer que sous des lampes à UV à 254 et 365nm, on observe une légère fluorescence rose-violette pour les pierres bleues (AK1 et GP1), il faudra donc enregistrer cette fluorescence et voir si elle est présente chez les autres échantillons.

Sélection des pierres à chauffer

Parmi nos échantillons, nous avons la certitude que ceux identifiés de **A à E** et de **A2 à E2** n'ont pas subi de traitement thermique à la sortie de la mine. Un doute subsiste pour les échantillons F à H, et les deux apatites Paraiba² ont quant à elles sûrement été chauffées. Nous avons donc choisi de traiter les échantillons A à F et A2 à E2 pour changer la couleur dans le cas des vertes, ou tenter d'améliorer la transparence dans le cas de la F.

Maintenant que nous avons sélectionné nos échantillons, mettons en place le protocole expérimental.

2. Notons que l'appellation « apatite Paraiba » est un raccourci utilisé dans cette étude pour désigner les échantillons de couleur bleu Paraiba, il ne s'agit en aucun cas d'une désignation correcte puisque le qualificatif Paraiba est réservé aux tourmalines.

2 Protocole expérimental et techniques d'analyse

2.1 Protocole expérimental de traitement thermique

Avant toute chauffe, les spectres Raman, de photoluminescence et d'absorption dans le visible décrits dans la suite sont recueillis afin d'avoir des références pour les échantillons non traités.

Pour le chauffage des échantillons nous disposons d'un four vertical de la marque Vecstar Furnace comme présenté sur la photo 4, équipé d'un programmeur Eurotherm. Les échantillons sont introduits dans un creuset en platine qui est ensuite placé au centre du four. Les rampes de chauffage et de refroidissement ont été fixées à $10^\circ/\text{min}$ pour éviter tout choc thermique avec les apatites.

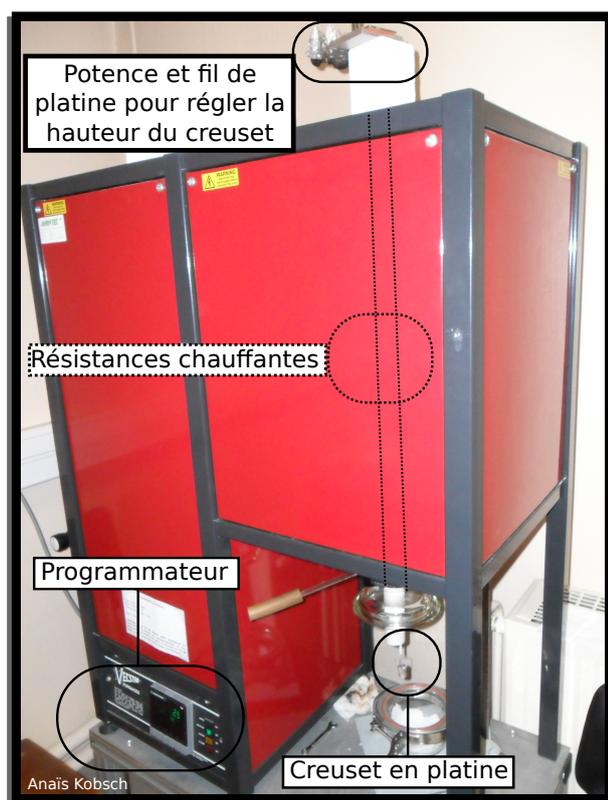


Photo 4 – Four vertical utilisé dans cette étude de la marque Vecstar Furnace. Les emplacements des résistances chauffantes et du conduit vertical par lequel passe le creuset et le fil de platine sont indiqués en pointillés.

Quatre échantillons préliminaires numérotés de 1 à 4 et de couleurs comprises entre celles de C et de D furent utilisés pour tester la résistance des apatites au chauffage à 650°C pendant 2h. Les pierres ne se sont pas fracturées, cela signifie que les pentes de chauffage et de refroidissement conviennent. De plus, on observe bien un passage de la couleur verte à bleue. Pour tenter de rendre cet effet plus important, nous décidons de chauffer les échantillons A2 à E2 pendant 2h aussi mais à 700°C , sans pour autant prendre le risque de perdre la teinte bleue vers 900°C [15]. Concernant les échantillons A à F, ils furent tout d'abord chauffés à 400°C pendant 1h comme dans l'étude de Hughes et al. (2004), puis à 700°C pendant 3h au lieu de 2 pour être sûr que l'équilibre thermique était atteint dans toutes les pierres bien plus grosses que les précédentes. La figure 3 résume ce protocole de chauffage.

À la fin de chaque cycle de chauffage, une fois les échantillons totalement refroidis les spectres sont mesurés de nouveau selon les techniques détaillées dans la suite, mais pour les comprendre faisons tout d'abord un rapide résumé sur les interactions entre la lumière et la matière.

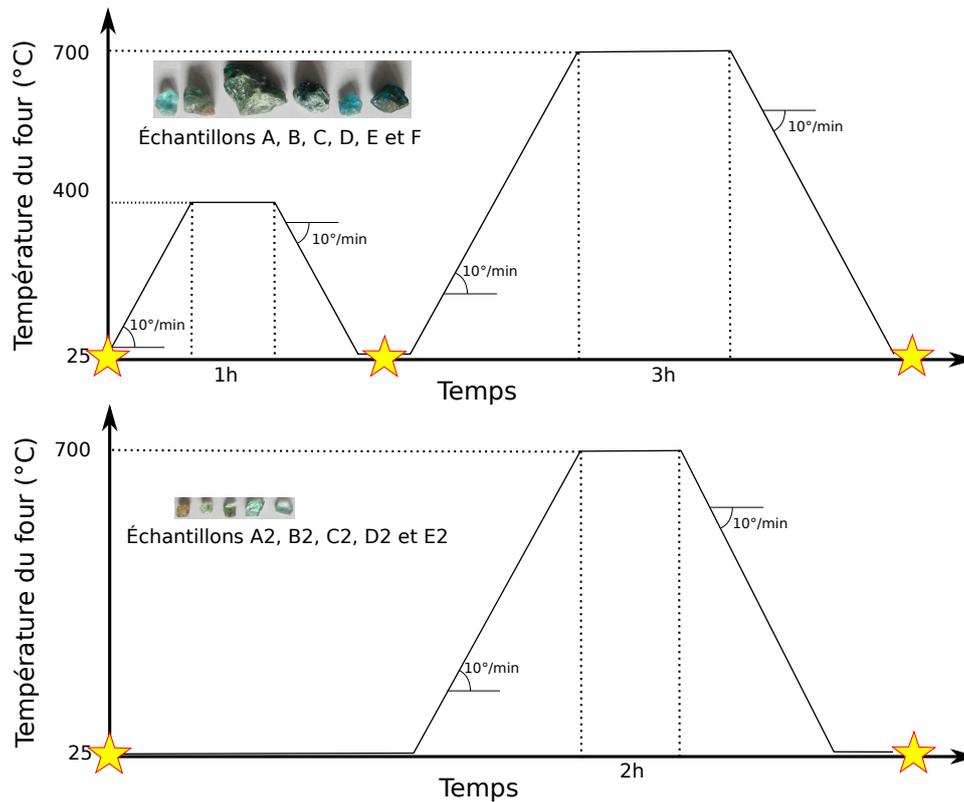


FIGURE 3 – Schéma bilan du protocole de traitement thermique des échantillons d'apatites. L'étoile jaune indique la prise des photos ainsi que des mesures de spectre Raman, photoluminescence et d'absorption optique.

2.2 Interaction lumière-matière

Lorsque l'on envoie des photons infra-rouge ou visibles sur un matériau ou une molécule, plusieurs effets entrent en jeu :

- **Absorption**
- **Diffusion élastique (Rayleigh)**
- **Diffusion inélastique (Raman)**
- **Fluorescence**

Les scientifiques ont développé des méthodes de mesure fondées sur chacun de ces effets (sauf la diffusion Rayleigh), permettant ainsi d'obtenir divers **renseignements sur** le matériau analysé comme **la couleur et les éléments chromophores, les centres luminescents** ou des **informations structurales**. Sachant que le chauffage d'une pierre peut affecter l'état d'oxydation de certains éléments, les défauts structuraux et provoquer ou non un changement de couleur de la gemme, ces méthodes sont entièrement adaptées à cette étude, c'est pourquoi nous les avons employées avant et après recuit des gemmes.

2.3 Spectrométrie d'absorption par réflexion diffuse

Chaque atome, ion ou molécule possède ses propres niveaux d'énergie quantifiés, sur lesquels se répartissent ses électrons. Ces derniers peuvent passer d'un niveau d'énergie E_0 à un niveau d'énergie plus élevée E_i en absorbant un photon d'énergie égale à $E_i - E_0$, comme schématisé sur la figure 4. Les photons ne respectant pas cette condition d'absorption sont transmis, on dit alors que le composé est transparent aux longueurs d'ondes correspondantes. Puisque des longueurs d'ondes ont été soustraites au spectre de la lumière blanche incidente, **le matériau apparaît de la couleur complémentaire à celle absorbée**. Le spectre de la lumière visible et de ses couleurs complémentaires (figure 24) est présenté en annexe.

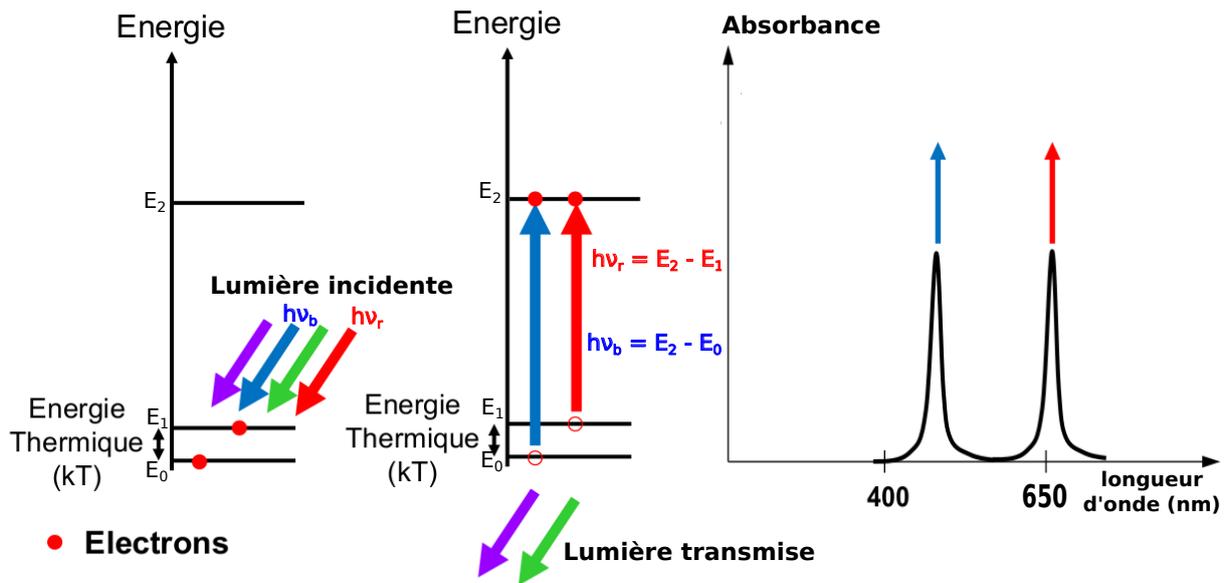


FIGURE 4 – Principe de l'absorption optique. Il n'y a absorption d'un photon que si son énergie ($h\nu$) est égale à $E_i - E_0$. Modifié d'après [1].

Pour enregistrer ce signal d'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le visible et proche infra-rouge, on dispose ici d'un spectromètre portable OceanOptics USB2000 muni d'une sphère intégrante présentée sur la photo 5. Conçue en un matériau non absorbant cette dernière va permettre aux rayons lumineux de se réfléchir selon tous les angles possibles à l'intérieur. Lorsqu'ils rencontrent la gemme ils se trouvent privés des longueurs d'ondes absorbées. Une petite ouverture dans cette demi-sphère permet aux rayons de sortir après un ou plusieurs passages dans la pierre et d'atteindre le détecteur. Ce dernier mesure une densité optique en unité arbitraire (UA), dont les valeurs extrêmes théoriques sont 0 et 1 pour respectivement une transmission et une absorption totale de la longueur d'onde correspondante.



Photo 5 – Sphère intégrante du spectromètre d'absorption optique portable OceanOptics USB2000 en fonctionnement avec un échantillon en place.

2.4 Spectrométrie Raman

Principe général

La spectrométrie Raman est fondée sur les interactions vibrationnelles entre les photons de la source lumineuse (laser) et le réseau cristallin, permettant ainsi d'avoir des informations structurales (groupements caractéristiques, désordre) ou mécaniques (contraintes).

Cette fois la source n'envoie pas assez d'énergie pour permettre les transitions électroniques, mais suffisamment pour exciter les états vibrationnels des groupements caractéristiques (ici PO_4^{3-}). On atteint donc pendant un court laps de temps des états vibrationnels quantifiés virtuels, avant de revenir à l'état fondamental par émission d'un photon. On appelle cela la diffusion, et on en distingue plusieurs types comme représentés sur la figure 5. La diffusion élastique (ou de Rayleigh) correspond à l'émission d'un photon de même énergie que le photon incident. Au contraire, la diffusion inélastique correspond à l'émission d'un photon d'énergie différente, soit inférieure pour l'émission Stokes, soit supérieure dans le cas de l'émission anti-Stokes car la molécule est déjà excitée au départ. L'effet Raman concerne uniquement la diffusion inélastique.

Les apatites appartiennent au système hexagonal, donc selon l'orientation du cristal le rayon incident ne rencontre pas la même densité de groupements PO_4^{3-} (contrairement à ce qui arriverait dans un système cubique). **L'intensité des pics correspondant à ces vibrations varie donc avec l'orientation du cristal**, si bien que certains ne sont peu ou pas visible dans certaines orientations alors qu'ils sont pourtant bien présents. **C'est pourquoi au moment de chaque acquisition de spectre les échantillons furent orientés de la même façon et les intensités furent normalisées.**

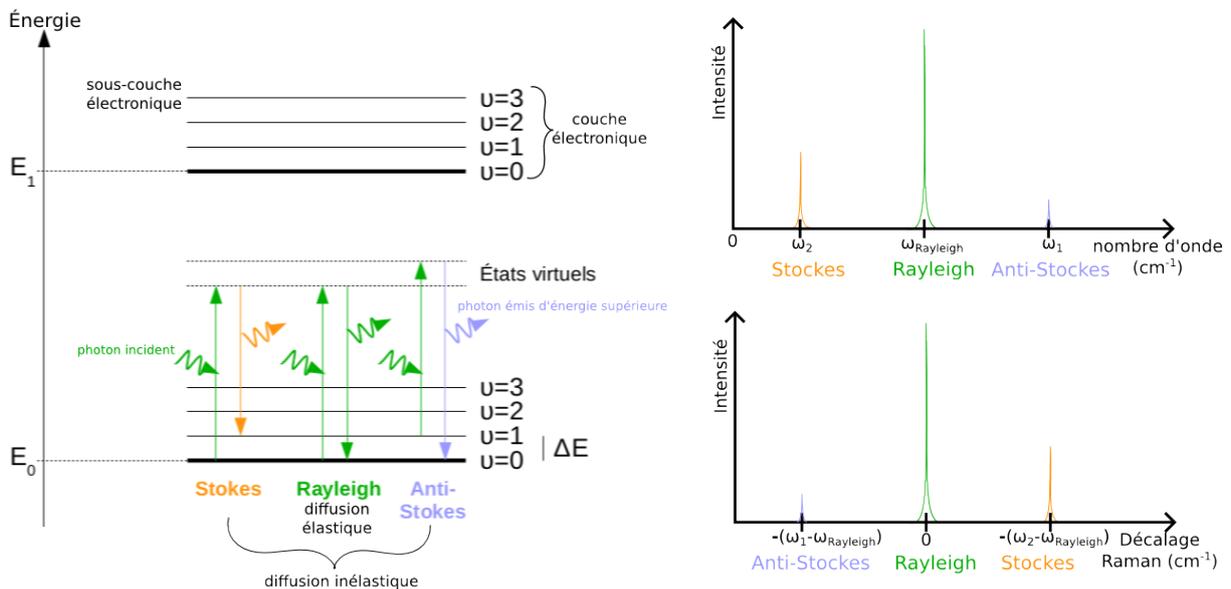


FIGURE 5 – Schéma illustrant les différents types de diffusion dans le cadre de la spectrométrie vibrationnelle ainsi que les spectres obtenus.

Liens entre caractéristiques des raies Raman et désordre ou contraintes

Chaque raie Raman représente donc un mode de vibration d'un groupement caractéristique de la structure étudiée, c'est-à-dire du groupement PO_4^{3-} dans notre cas. Si la structure présente des défauts, un même mode de vibration peut se décomposer en sous-modes de vibrations, et donc multiplier le nombre de pics. Si la résolution n'est pas suffisante il n'est pas possible de les

distinguer, on verra alors apparaître un seul pic mais plus large. Pour **quantifier les variations du désordre en fonction de la température**, il est donc **nécessaire de mesurer la largeur à mi-hauteur (FWHM³) d'un pic particulier après chaque recuit**. Pour cela, une modélisation de Lorentz de ce pic est réalisée, permettant d'avoir directement la largeur ainsi que la position.

La **fréquence des raies Raman est liée aux contraintes enregistrées par le cristal** via le tenseur des contraintes, qui intervient directement dans l'équation de la dynamique régissant les vibrations des liaisons. Le chauffage des gemmes peut soit induire de nouvelles contraintes (thermiques) soit participer à la libération de contraintes déjà enregistrées par le cristal, il est donc logique de mesurer la position d'un pic particulier en fonction de la température de chauffage.

Matériel et unités

Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé le spectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon ARAMIS représenté sur la photo 6, équipé d'un laser à 633nm, d'un réseau 1800 traits/mm et d'un objectif x50 d'ouverture numérique 0,45.

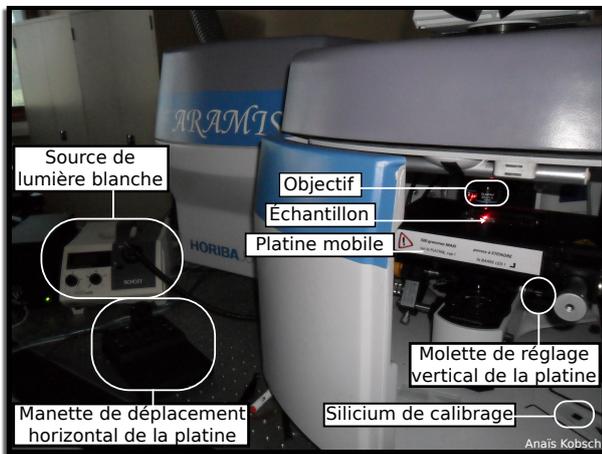


Photo 6 – Spectromètre Horiba Jobin-Yvon ARAMIS utilisé dans cette étude équipé d'un laser à 633nm (en fonctionnement), d'un réseau 1800 traits/mm (non visible) et d'un objectif x50 d'ouverture numérique 0,45. La molette de déplacement vertical de la platine permet de focaliser le rayon laser sur l'échantillon, tandis que la manette de déplacement horizontal associée à la source de lumière blanche permet de sélectionner précisément l'endroit à viser avec le laser.

Sur le spectre schématisé sur la figure 5, on observe la raie Rayleigh très intense (car la diffusion élastique est un phénomène beaucoup plus présent que la diffusion inélastique) entourée des raies Raman Stokes et anti-Stokes. La position de ces raies peut-être exprimée en nombre d'onde d'unité le cm^{-1} , même s'il est préférable d'utiliser le décalage Raman (ou Raman shift en anglais). Il s'exprime toujours en cm^{-1} , mais correspond au nombre d'onde de la raie Raman auquel on soustrait le nombre d'onde de la Rayleigh. Ainsi pour un matériau donné, un spectre dont l'abscisse est le décalage Raman aura toujours les mêmes raies quelque soit la source laser utilisée. L'intérêt de l'utilisation de plusieurs sources lasers est expliqué plus loin.

2.5 Photoluminescence

Tout électron qui se trouve dans un état excité suite à l'absorption d'un photon doit libérer son énergie pour revenir à son état fondamental. Ces transitions électroniques en cascade s'effectuent par dégagement de chaleur, mais aussi par émission d'un ou plusieurs photons d'énergies inférieures à celle du photon incident. **La photoluminescence est donc l'émission spontanée d'un photon visible sous l'action d'un photon incident.** Le principe est schématisé en figure 6. D'après ce qui a été vu à la section 2.3, les électrons n'absorbent que les photons dont l'énergie permet les transitions électroniques. Selon la source utilisée les électrons atteignent alors différents états et émettent donc des photons de diverses énergies, c'est pour cela que l'intensité et la gamme de fluorescence varient selon la source utilisée. Cela explique l'utilisation possible de plusieurs laser en spectrométrie Raman, car en changeant la longueur d'onde du laser il est parfois possible de s'affranchir du signal de fluorescence qui masque les raies Raman.

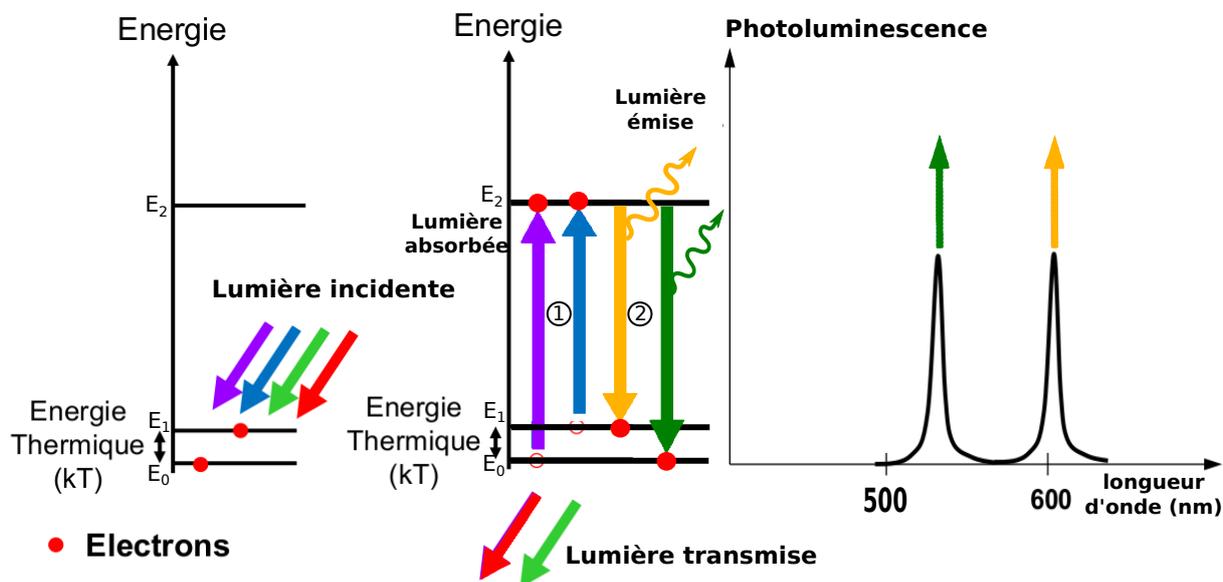


FIGURE 6 – Principe de la photoluminescence. Il y a émission spontanée de photons visibles sous l'absorption d'autres photons incidents afin de désexciter les électrons. Créé d'après [1].

Chaque élément a ses propres valeurs d'énergie de ses états excités et fondamentaux, c'est pourquoi le rayonnement de fluorescence est spécifique à l'élément (atome, ion, molécule), **cette spectrométrie permet donc d'identifier la présence de centres luminescents au sein de la gemme.**

De même que pour la spectrométrie Raman, la largeur des pics dépend de la structure locale. En effet, chaque élément voit ses électrons se répartir sur des couches électroniques appelées orbitales, par exemple la répartition électronique de Mn^{2+} est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$. La couche de valence, c'est-à-dire qui va pouvoir interagir avec l'environnement extérieur est la 3d. Lorsque le cation est isolé tous les électrons des cinq orbitales de la couche d ont tous la même énergie, on dit alors que les orbitales sont dégénérées. Mais lorsque le cation se trouve au sein d'un cristal ionique, le champ cristallin provoque l'apparition d'interaction électrostatiques entre le cation et les ligands (anions) : les électrons de chacun vont se repousser, et entraîner ainsi une augmentation de leur énergie. On appelle cela la levée de dégénérescence [1]. La figure 7 illustre cet effet, et montre que selon la géométrie du site cristallin dans lequel se trouve le cation la levée de dégénérescence n'est pas la même. Ainsi les transitions électroniques qui ont lieu lors de l'absorption et émission d'un photon n'auront pas la même énergie, donc les

photons lumineux émis auront une longueur d'onde légèrement différente, donnant lieu à des pics ayant une largeur à mi-hauteur plus importante.

L'appareil utilisé pour enregistrer la luminescence est le même que pour l'effet Raman mais avec cette fois le laser bleu à 473nm.

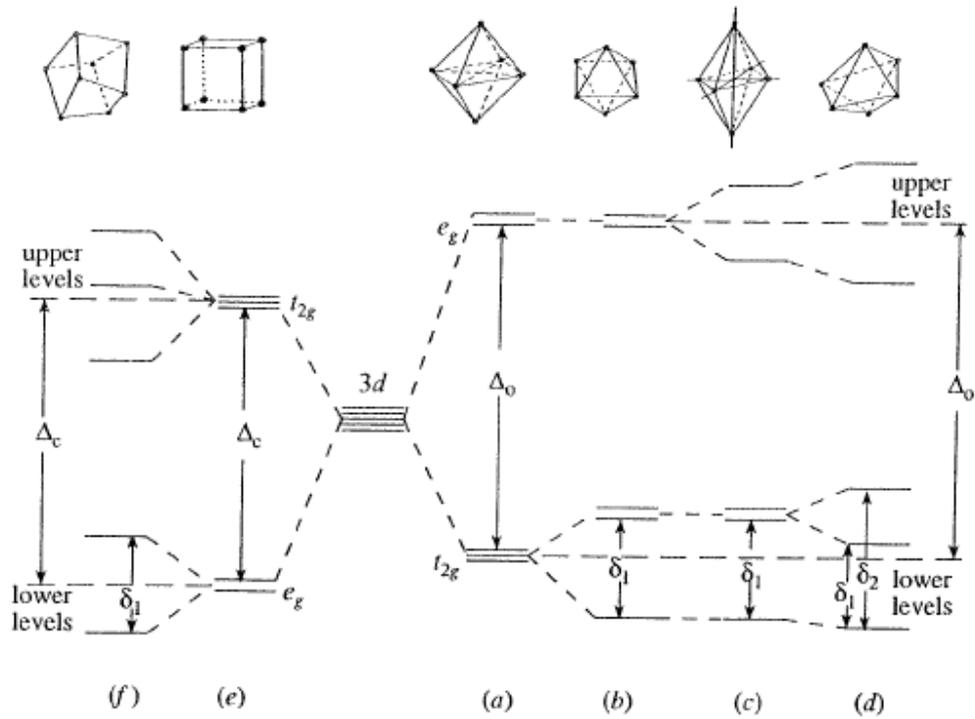


Figure 2.9 Relative energies of 3d orbital energy levels of a transition metal ion in low-symmetry distorted sites. (a) Regular octahedron (e.g., periclase); (b) trigonally distorted octahedron (e.g., corundum, spinel, approx. olivine M2 site); (c) tetragonally distorted octahedron (e.g., approx. olivine M1 site); (d) highly distorted six-coordinated site (e.g., pyroxene M2 site); (e) regular cube; (f) distorted cube (e.g., triangular dodecahedral site of garnet).

FIGURE 7 – Illustration de la levée de dégénérescence des orbitales d en fonction du type de site. (Source initiale inconnue, extrait d'après [1].)

3 Résultats obtenus

3.1 Comparaison visuelle avant et après traitement thermique

Les échantillons de départ ont des teintes vertes à vertes bleutées qui se transforment pour la plupart en bleu clair comme nous pouvons le voir sur la photo 7 après chauffage à 700°C. La transparence de certains est visiblement améliorée (échantillons B, D, C2) tandis que d'autres ternissent ou s'opacifient (A ou E présenté sur la photo 8). Les changements de couleur les plus marquants sont sans doute les échantillons C et D qui deviennent d'un bleu Paraiba plus ou moins soutenu.

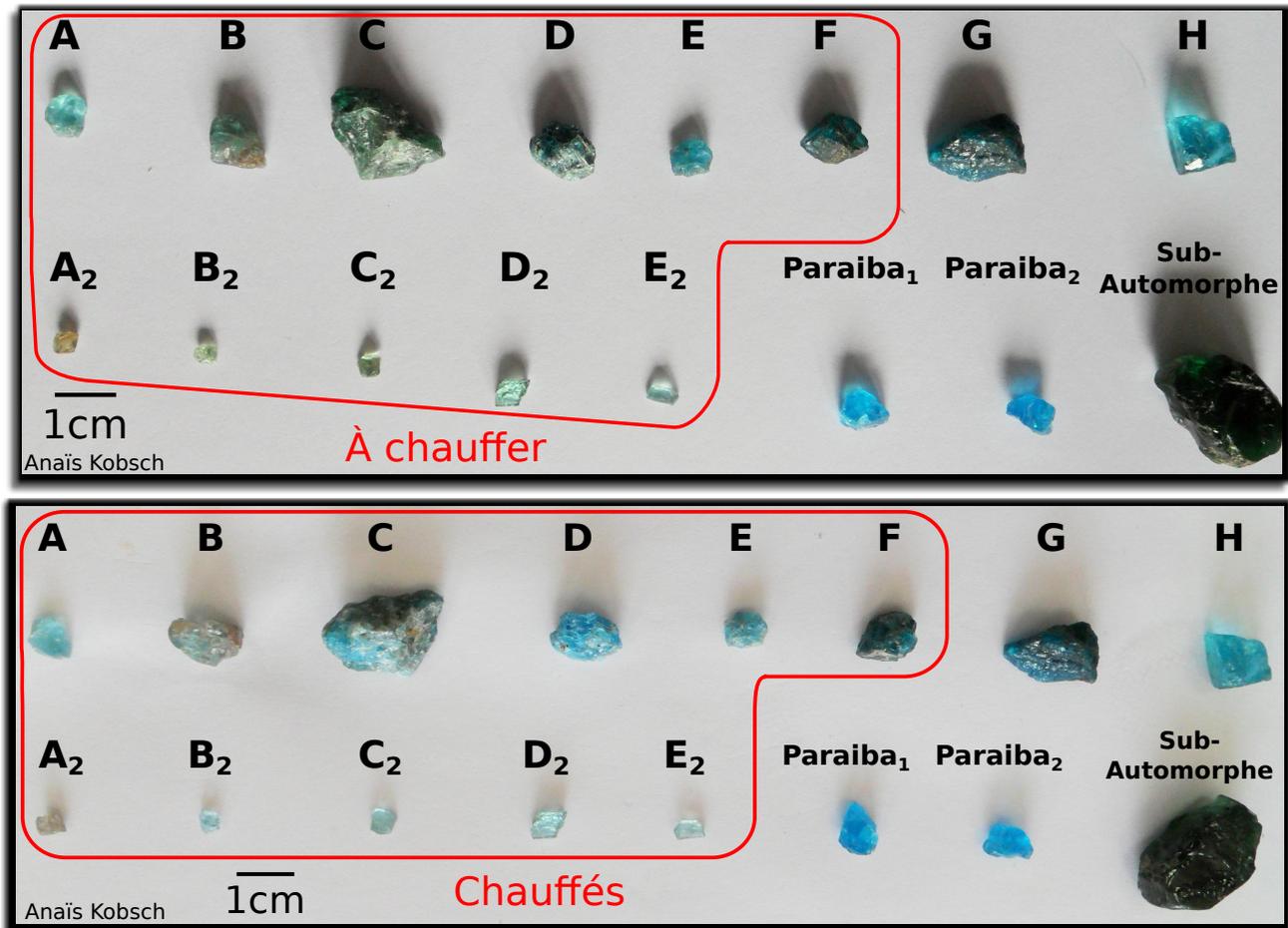


Photo 7 – Échantillons d'apatites brutes chauffés à 700°C entourés en rouge et comparaison avec les échantillons non chauffés et initiaux (image du haut).



Photo 8 – De gauche à droite : échantillon E initial, chauffé à 400°C pendant 1h, et chauffé à 700°C pendant 3h.

Néanmoins pour une analyse plus précise des changements de couleurs et de transparence, il est nécessaire d'utiliser les résultats d'absorption suivants qui permettent de s'affranchir de tout effets de forme des échantillons.

3.2 Spectrométrie d'absorption

Les spectres de toutes les apatites étudiées ici présentent les caractéristiques suivantes, plus ou moins marquées selon les pierres et visibles sur les figures 8 et 9 :

- une bande d'absorption vers 400nm
- une bande de **transmission** vers 450-550nm (**bleu-vert**), centrée vers 500nm (absente pour A2)
- une **large bande d'absorption vers 570-710nm** (confondue dans le fond d'absorption pour A2)
- trois petites bandes d'absorption à 732-750nm, 800nm et 875nm (qui se traduit par un épaulement sur la figure 8)

Sur les spectres A, B, et de A2 à E2 on remarque également autre une bande d'absorption à l'intérieur de la première située à 575-595nm, et une petite raie vers 525nm.

Parmi les spectres enregistrés avant et après chauffage peuvent se détacher **deux allures** nommées d'après l'échantillon le plus représentatif de chaque groupe :

- Type D, représenté en figure 8 et qui regroupe également les échantillons C, F, B2, C2. **La fenêtre de transmission vers 500nm s'élargit et se creuse** par rapport au maximum d'absorption vers 650nm. Les deux dernières petites bandes d'absorption se distinguent un petit peu plus. L'intensité globale d'absorption après chauffage diminue plus ou moins remarquablement selon les échantillons.
- Type B, représenté en figure 9 et qui regroupe également les échantillons A, E, A2 et E2. **L'allure du spectre reste inchangé**, la ligne de base semble dans certain cas s'être abaissé, rendant ainsi plus visible les bandes les plus fines.

Il n'est pas exclu que le spectre de certains échantillons appartiennent à ces deux groupes en même temps, comme le montre le spectre de l'échantillon D2, H et des apatites taillées bleues en figure 10. **En général** on remarque donc que **les bandes se détachent mieux du fond diffus d'absorption après recuit**. Il est même possible de distinguer deux raies d'absorption à 732-750nm, là où n'apparaissait initialement qu'une unique bande.

On remarque que tous les échantillons qui apparaissent bleus possèdent une large et intense bande de transmission vers 450nm (transmission du bleu violet) et une large bande d'absorption dans le jaune-rouge vers 570-710nm, transmettant là encore dans le bleu. Les échantillons verts possèdent eux une bande de transmission décalée vers les hautes longueurs d'ondes, transmettant ainsi plus de vert et moins de bleu. Ils possèdent également une bande d'absorption plus intense vers 400nm (violet-bleu).

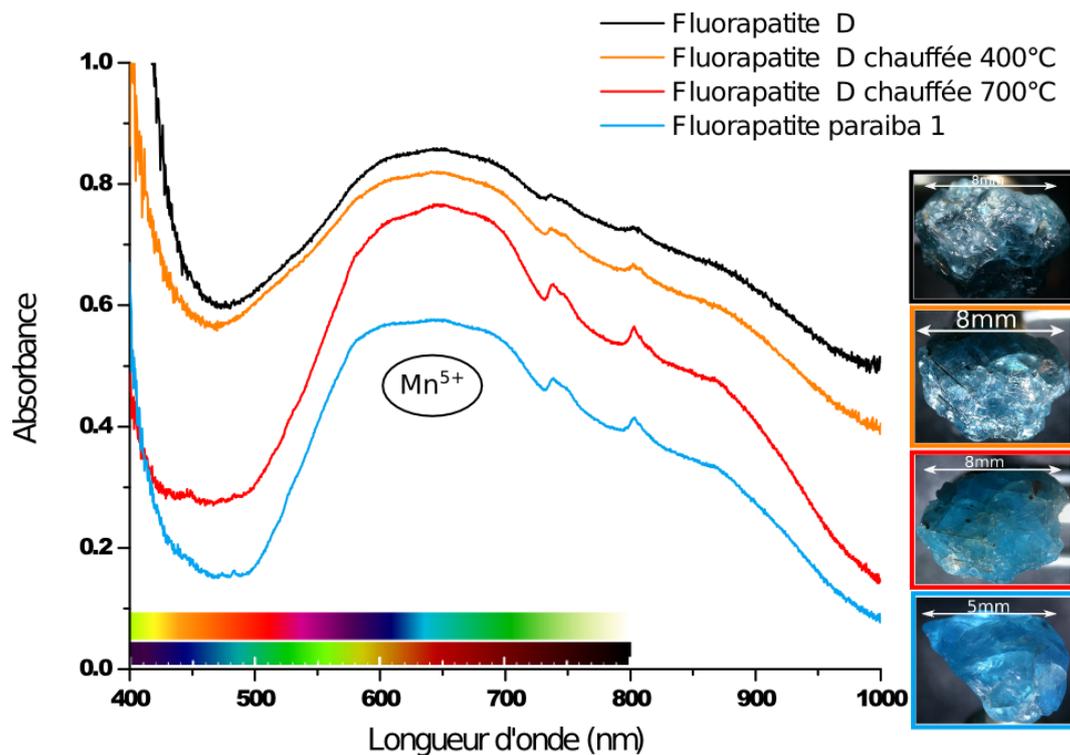


FIGURE 8 – Spectre d’absorption dans le visible et proche infra-rouge de l’échantillon D non chauffé (courbe noire), chauffé à 400°C pendant 1h (courbe orange), et chauffé à 700°C pendant 3h (courbe rouge). L’orientation de l’échantillon dans la sphère intégrante n’a pas été conservée. La courbe de l’apatite Paraiba fut également ajoutée en bleue. Au dessus de l’axe des abscisses se trouvent le spectre du visible puis le spectre des couleurs complémentaires associées. Nous observons ici majoritairement la bande large d’absorption du Mn^{5+} [13].

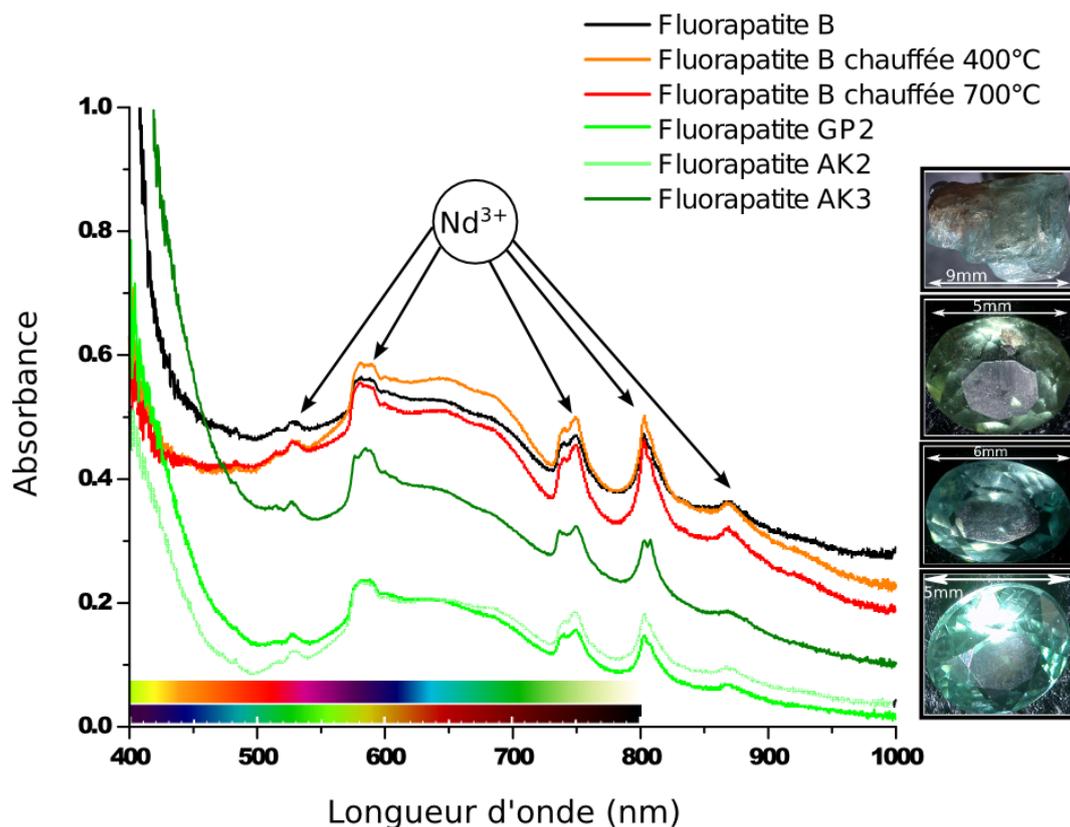


FIGURE 9 – Spectre d’absorption dans le visible et proche infra-rouge de l’échantillon B non chauffé (courbe noire), chauffé à 400°C pendant 1h (courbe orange), et chauffé à 700°C pendant 3h (courbe rouge). L’orientation de l’échantillon dans la sphère intégrante n’a pas été conservée. Les courbes des pierres taillées vertes furent également ajoutées en comparaison. Au dessus de l’axe des abscisses se trouvent le spectre du visible puis le spectre des couleurs complémentaires associées. Les bandes fines du Nd^{3+} [3, 17] se détachent bien de la large bande d’absorption du Mn^{5+} [13].

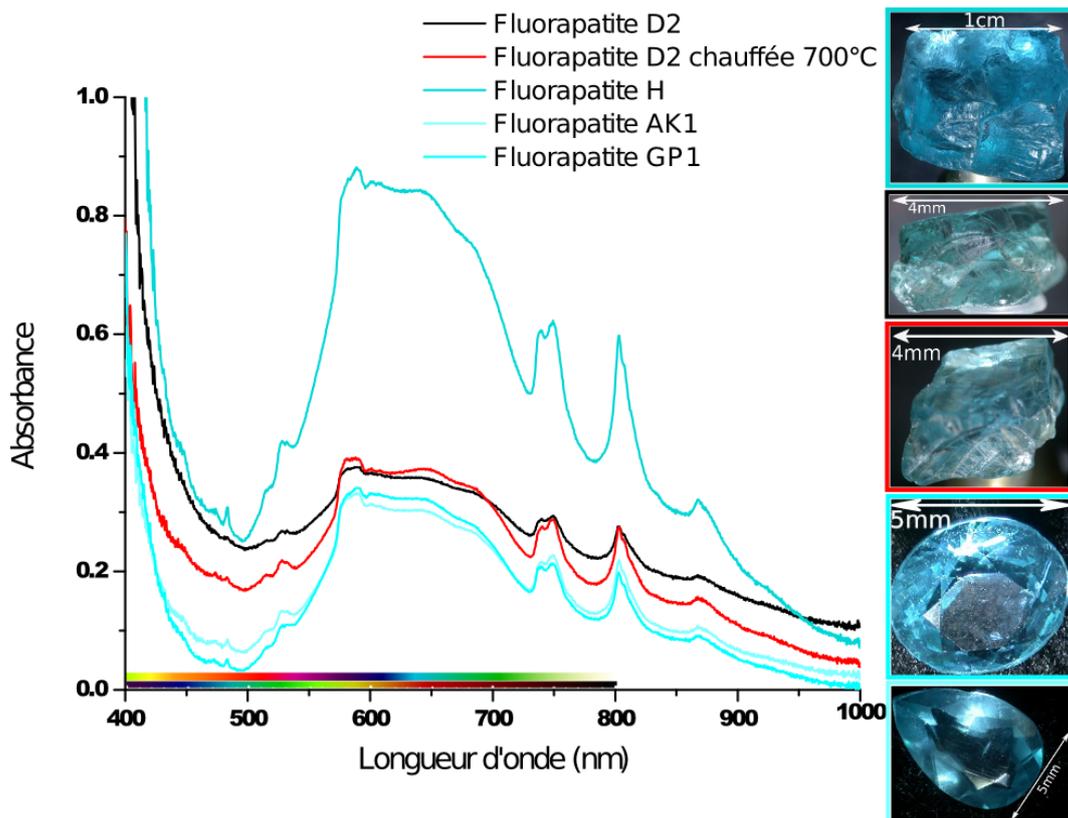


FIGURE 10 – Spectre d'absorption dans le visible et proche infra-rouge de l'échantillon D2 non chauffé (courbe noire) et chauffé à 700°C pendant 2h (courbe rouge). L'orientation de l'échantillon dans la sphère intégrante n'a pas été conservée. Au dessus de l'axe des abscisses se trouvent le spectre du visible puis le spectre des couleurs complémentaires associées. Les courbes des pierres taillées bleues et de l'apatite H furent également ajoutées en comparaison.

3.3 Spectrométrie Raman

Un spectre Raman caractéristique parmi ceux obtenus est présenté en figure 11. Le pic majeur se situe 964nm et trois autres groupes de pics se trouvent à 431, 590 et 1052nm. On remarque que **l'intensité relative de chaque pic reste identique puisque l'orientation fut conservée**, contrairement aux spectres de l'apatite Sub-Automorphe selon les trois orientation de Porto du système hexagonal (figure 12).

Les zooms présentés sur les figures 13(b) et 13(a) montrent que **le pic principal vers 964cm⁻¹ change légèrement de fréquence lorsque la température augmente**. Les échantillons A et C voient leur pic principal se **déplacer vers les hautes fréquences** (figure 13(a)), tandis que **tous les autres échantillons présentent un décalage de ce pic vers les basses fréquences** (figure 13(b)) avec cependant quelques variations pour certains, comme nous pouvons le voir sur la figure 14. En regardant individuellement tous les autres pics et épaulements sur chaque spectre, on remarque également qu'ils suivent le même décalage que le pic principal.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) est mesurée sur le pic principal vers 964cm⁻¹ pour chaque température et échantillon chauffé. Comme nous pouvons le voir sur la figure 15, elle **diminue avec le chauffage pour tous les échantillons sauf A, B et E**.

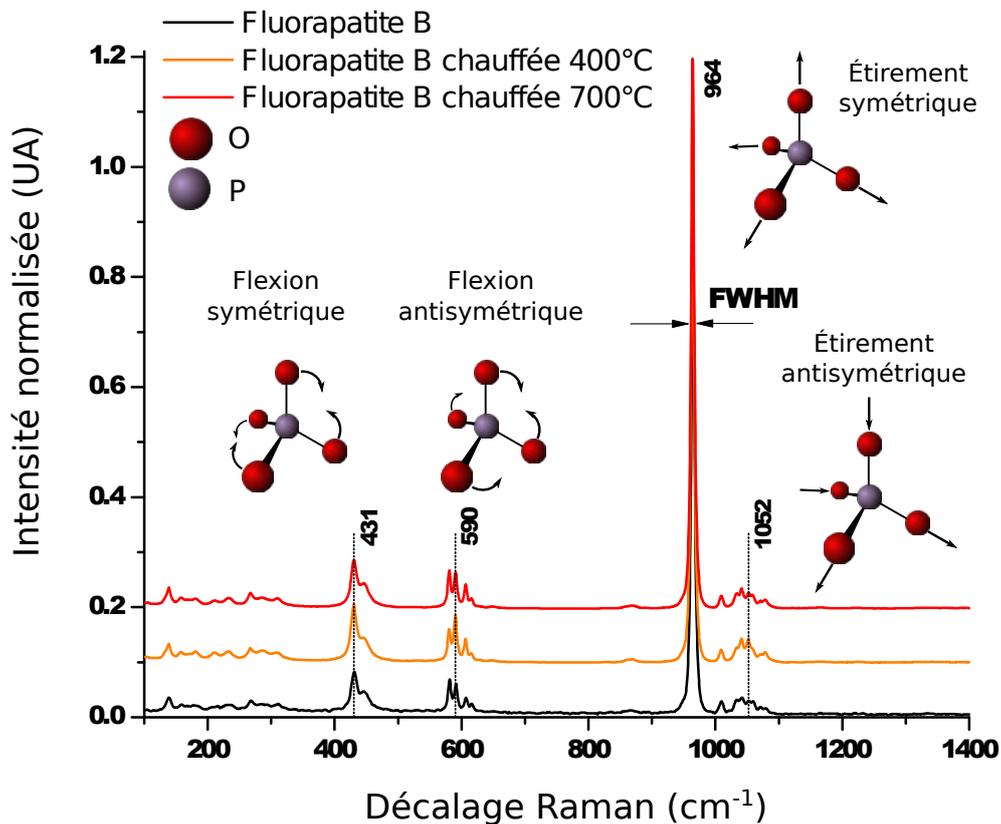


FIGURE 11 – Spectre Raman de l'apatite B enregistré à 633nm avant chauffage (courbe noire) et après recuit à 400°C pendant 1h (courbe orange) et 700°C pendant 3h (courbe rouge). L'orientation de l'échantillon fut reproduite à l'identique pour chaque mesure.

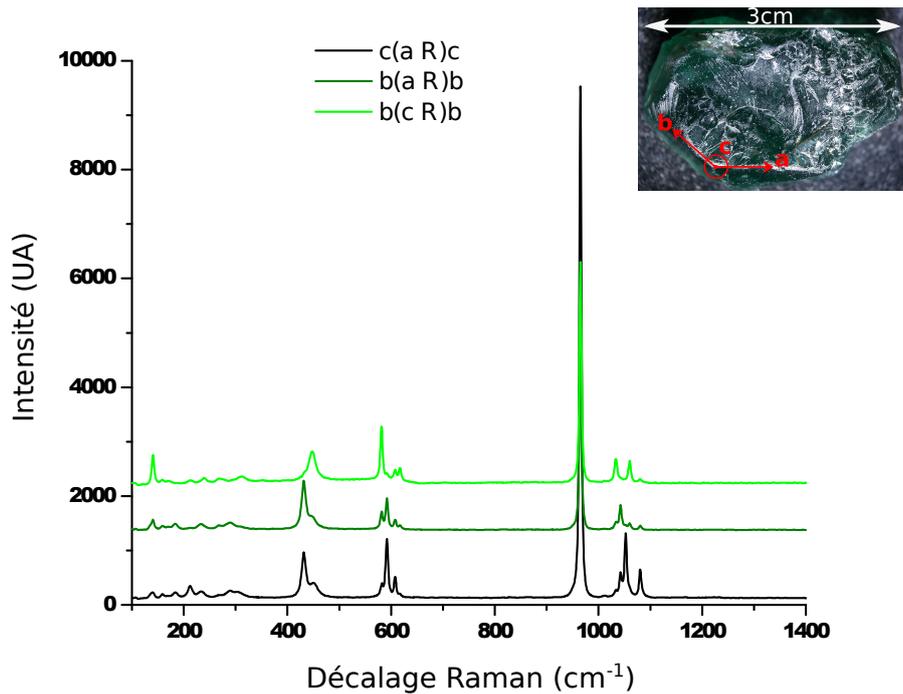


FIGURE 12 – Spectre Raman de l'échantillon Sub-Automorphe enregistré à 633nm selon les trois orientations de Porto du système hexagonal montrant la variation d'intensité des pics.

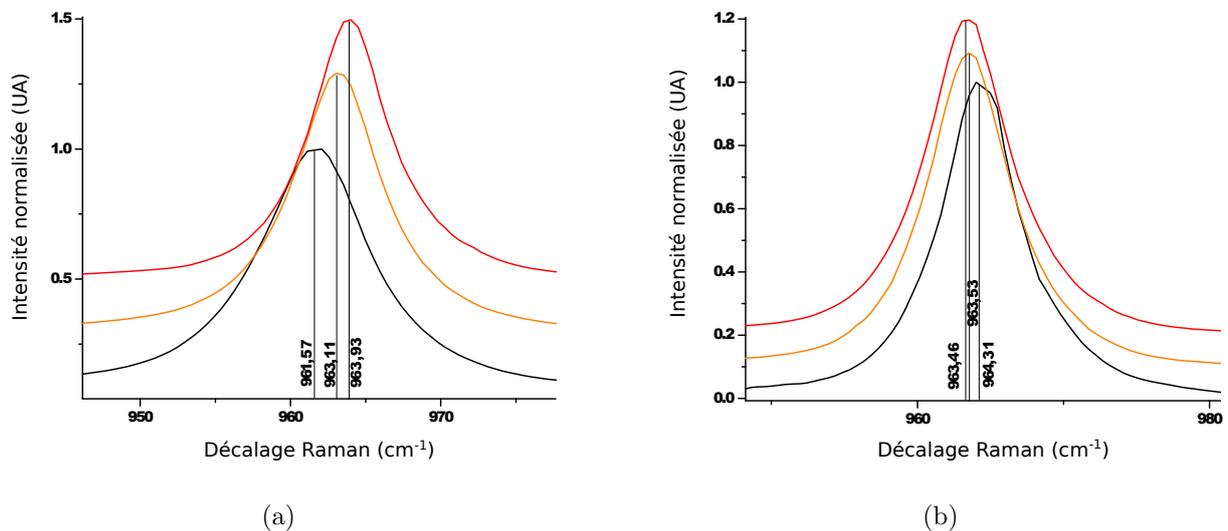


FIGURE 13 – Zooms sur le pic vers 964cm⁻¹ des spectres Raman de l'échantillon C (13(a)) et E (13(b)) montrant le décalage du pic vers les hautes ou basses fréquences après traitement thermique pour une même orientation des échantillons. Comme précédemment sont ici représentés les résultats obtenus avant chauffage (courbe noire) et après recuit à 400° C pendant 1h (courbe orange) et 700° C pendant 3h (courbe rouge).

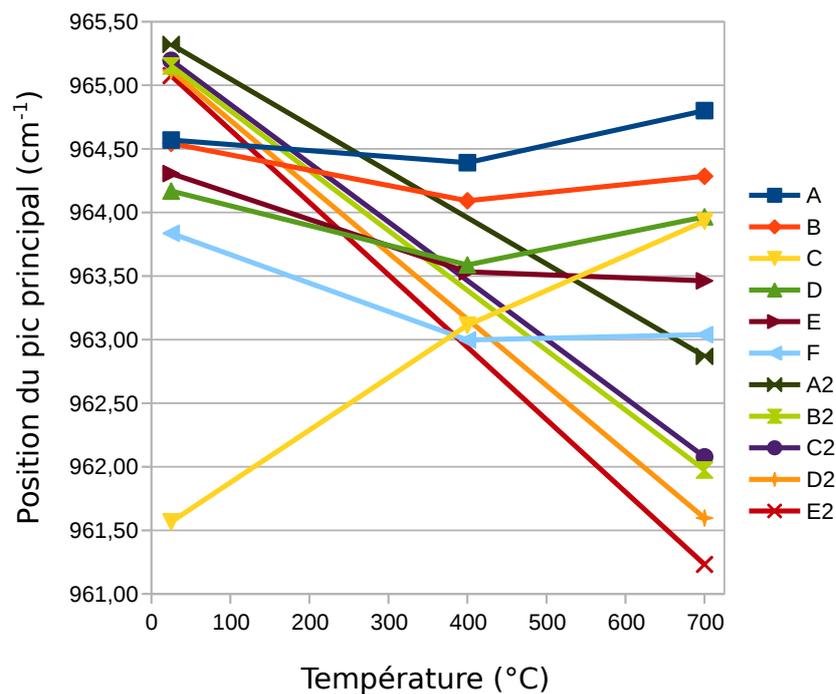


FIGURE 14 – Évolution de la position du pic Raman vers 964cm^{-1} en fonction de la température de traitement des divers échantillons d'apatite. Deux échantillons ne suivent pas la même tendance globalement dégressive que les autres : entre 25°C et 700°C , les échantillons A et C voient leur valeur de position du pic Raman augmenter sensiblement. Ce graphique montre qu'il n'est pas possible de trouver un critère de reconnaissance des traitements thermiques avec uniquement ces données.

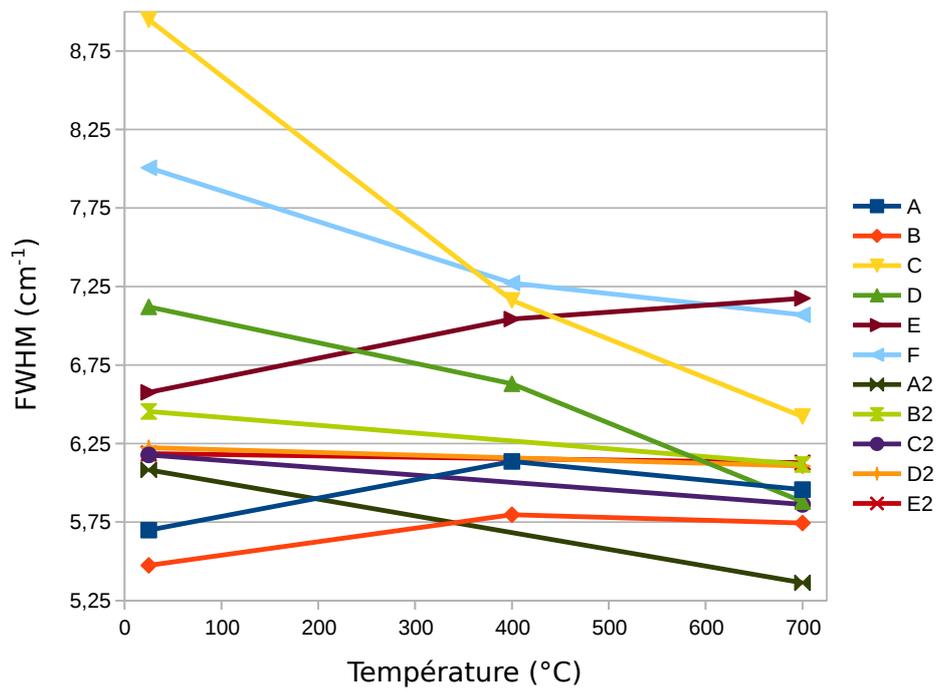


FIGURE 15 – Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman vers 964cm^{-1} en fonction de la température de traitement des divers échantillons d'apatite. La largeur à mi-hauteur de tous échantillons sauf A, B et E diminue avec le chauffage. Ce graphique montre qu'il n'est pas possible de trouver un critère de reconnaissance des traitements thermiques avec uniquement ces données.

3.4 Photoluminescence

Tous les spectres de luminescence enregistrés sous excitation à 473nm, quelque soit l'échantillon et la température, présentent les mêmes raies, même si l'intensité varie. Nous avons donc choisis le spectre de l'échantillon C, présenté en figure 16, pour illustrer cette partie. Comme pour l'effet Raman, l'orientation des échantillons a un effet sur l'intensité des pics (effet visible sur la figure 17), mais il s'avère que la température influe également dessus. En effet, comme cela est visible sur la figure 16, **l'intensité croît brusquement à 400°C pour décroître ensuite un petit peu à 700°C**.

En ce qui concerne le décalage des pics et la largeur à mi-hauteur, **la modélisation fut possible sur un seul pic, vers 724nm**, qui ne présente pas d'épaulement marqué, il ne fut cependant pas possible de le modéliser pour les échantillons C et F à cause d'une intensité trop faible. **Pour tous les échantillons ce pic se décale vers les basses longueurs d'ondes (donc hautes fréquences) quand la température augmente** (figure 18). La largeur à mi-hauteur varie plus aléatoirement, comme nous pouvons le voir sur la figure 19. Puisqu'il n'est pas possible d'afficher des barres d'erreur pour chaque point séparément, elles furent prises en compte manuellement : si deux valeurs restent comprises dans les barres d'erreurs, alors une moyenne est faite avec ces valeurs puis affichée sur la figure.

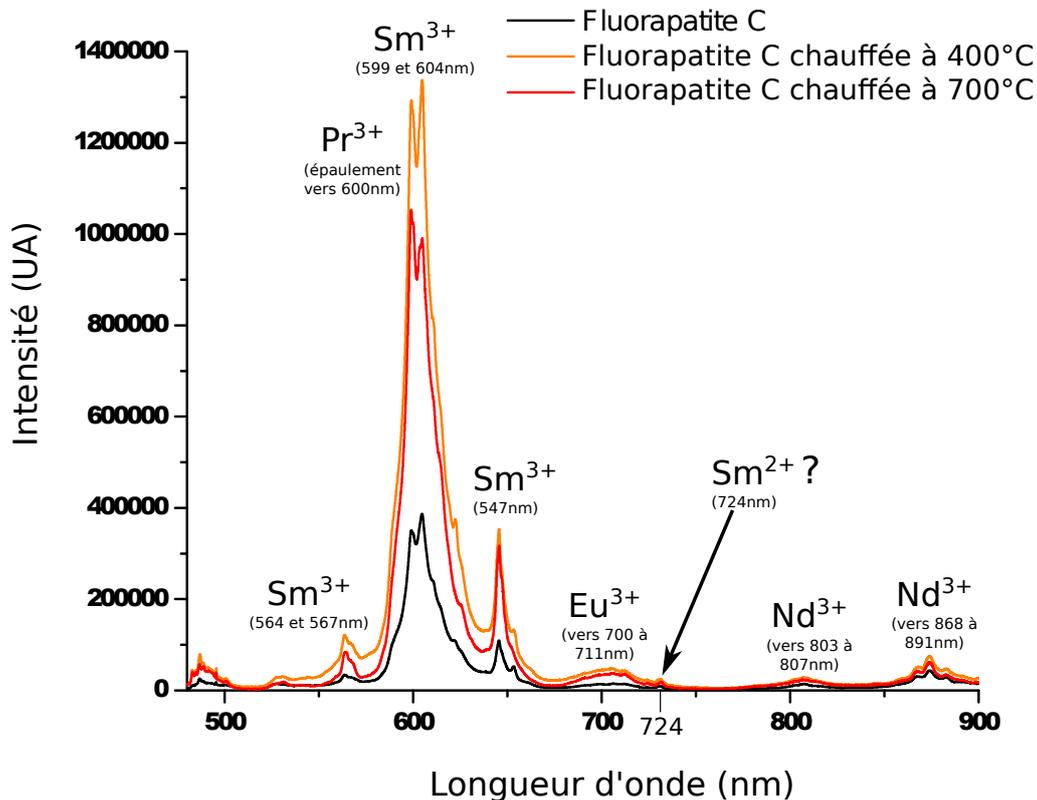


FIGURE 16 – Spectre de luminescence de l'apatite C enregistré à 473nm avant chauffage (courbe noire) et après recuit à 400°C pendant 1h (courbe orange) et 700°C pendant 3h (courbe rouge). L'orientation de l'échantillon fut reproduite à l'identique pour chaque mesure. Les éléments luminescents identifiés sont indiqués au niveau des différents groupements de pics correspondants.

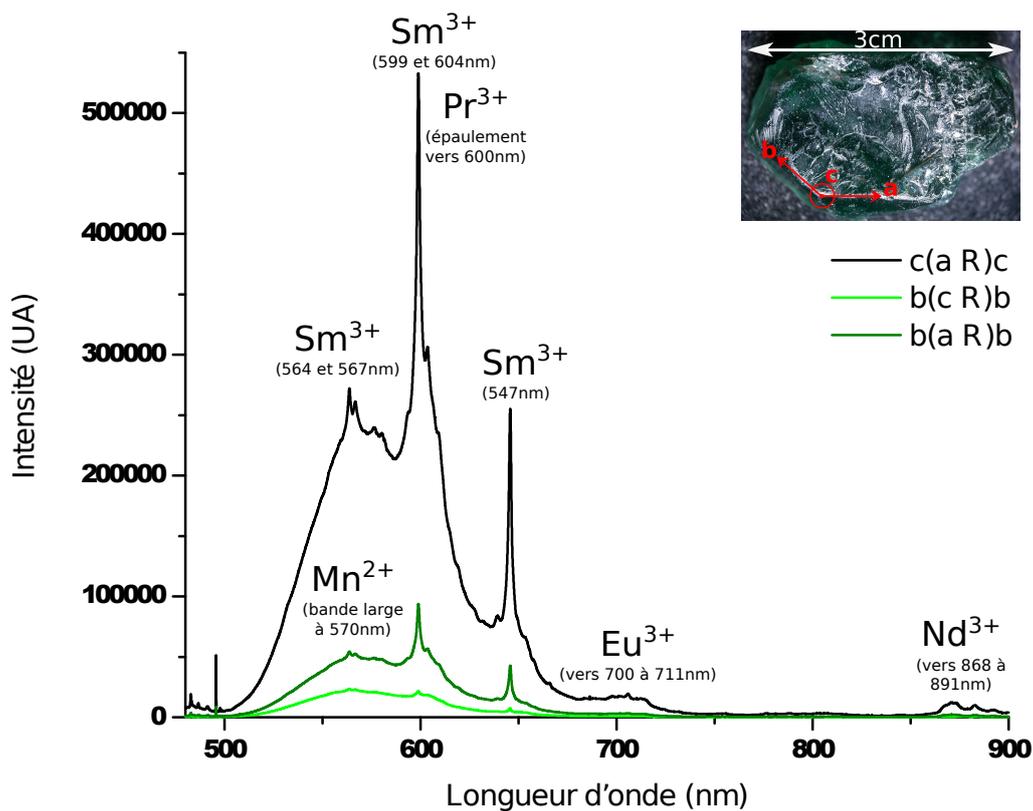


FIGURE 17 – Spectre de luminescence de l'échantillon Sub-Automorphe enregistré à 473nm selon les trois orientations de Porto du système hexagonal montrant la variation d'intensité des pics.

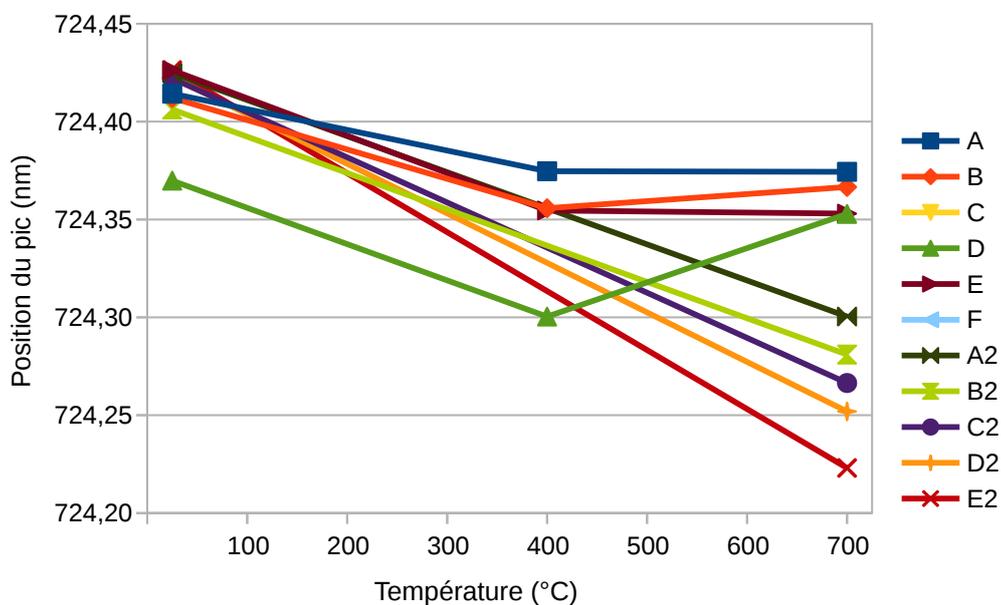


FIGURE 18 – Évolution de la position du pic de luminescence vers 724nm en fonction de la température de traitement des divers échantillons d'apatite. Tous les échantillons voient la position de leur pic de luminescence tendre vers des faibles valeurs, même si les échantillons A, B, D et E montrent une augmentation des valeurs après 400°C.

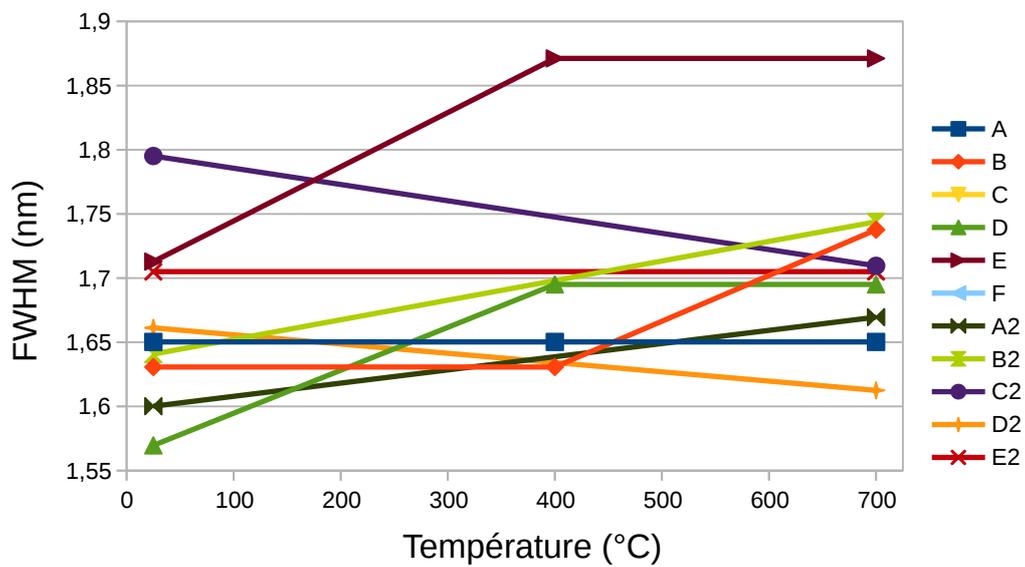


FIGURE 19 – Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de luminescence vers 724nm en fonction de la température de traitement des divers échantillons d'apatite. Les points possédant la même valeurs sont obtenus par moyenne des valeurs originelles afin de montrer que les variations n'étaient pas significatives (c'est-à-dire que les différentes valeurs sont comprises dans les barres d'erreurs). Ce graphique montre qu'il est difficile de trouver une tendance de variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température de traitement.

4 Interprétation et discussion

4.1 Comparaison visuelle

Les améliorations visibles de couleur concernent les échantillons C, D, B2, C2, D2, E2 ainsi que les échantillons 1 à 4 (non représentés ici). **Les apatites C, B2, C2 et 1 à 4** appartenaient initialement à la quatrième catégorie de couleur représentée sur la figure 1 (verte), mais le chauffage les fait passer au minimum à la sixième catégorie (bleue), **accroissant ainsi leur prix d'en moyenne 60 dollars par carat**. Cette hausse est même plus importante que pour l'apatite D puisqu'elle appartenait au départ à la cinquième catégorie de couleur et devient du dernier bleu, n'obtenant une hausse que d'une trentaine de dollars par carat. Cependant l'évaluation des prix utilisé ici ne prends pas en compte le critère « bleu Paraiba » qui est uniquement réservé aux tourmalines, il se peut donc que la hausse de prix soit plus importante. Pour les apatites D2 et E2 qui appartiennent au final à la sixième catégorie, la variation du prix est soit positive, soit négative selon la couleur dans laquelle nous les classons initialement. En effet, si elles sont classées dans la quatrième catégorie (verte), alors la variation de prix est la même que pour C ($\sim 60\$$), mais si nous les classons dans la cinquième catégorie (comme D), alors elles perdent légèrement de leur valeur ($\sim 7\$$). Cette perte étant minime, il est donc préférable de les chauffer également pour changer leur couleur.

Les **variation visible de transparence** sans changement de couleur concerne les apatites A, B, E, F et A2. Pour **A2, B et F**, il s'agit d'une **amélioration, qui fera alors augmenter le prix** puisqu'elles se rapprochent ainsi d'une clarté excellente, mais pour **les apatites A et E** l'effet inverse se produit. En effet, elles étaient initialement très transparente, et le restent jusqu'à 400°C, comme en témoigne la photo 8, mais suite au chauffage à 700°C elles **deviennent translucides. Il est donc nécessaire de ne pas chauffer les pierres initialement transparentes**, ou alors de ne pas dépasser 400°C.

Cependant il est compliqué de classer correctement les pierres brutes en fonction de la couleur apparente, puisque celle-ci varie en fonction de l'épaisseur et de la forme de la gemme. La comparaison de couleur et de transparence n'est possible que pour deux pierres de même forme et épaisseur, mais puisque dans le cas de pierres brutes de qualité gemme il n'est pas possible de les découper en tranche nous utilisons donc un spectromètre d'absorption dans le visible.

4.2 Spectrométrie d'absorption

En effet, le spectromètre associé à la sphère intégrante permet de s'affranchir des effets de forme et d'épaisseur des échantillons et d'obtenir la véritable couleur.

On remarque ainsi que les échantillons **C et D ont exactement le même spectre que les apatites Paraiba**, à une différence d'intensité près (figure 8). Cela signifie que pour une taille identique (entendre ici à la fois volume et type de facettage), ces apatites devraient avoir la même couleur apparente. Nous ne pouvons cependant pas nous fonder absolument sur les intensités relatives des courbes car les apatites étant pléochroïques, l'orientation fait varier l'intensité d'absorption même en utilisant une sphère intégrante. C'est également pour cette raison qu'il n'est pas possible de voir l'effet du chauffage à 400°C, qui selon Hughes et al. (2004), fait disparaître une composante grise, c'est-à-dire un fond uniforme d'absorption sur toute les longueurs d'ondes du visible. Néanmoins la disparition de cette composante serait sûrement à l'origine de l'éclaircissement observé visuellement.

De même, l'échantillon B possède un spectre semblable aux apatites taillées vertes (figure 9), à la différence de sa bande de transmission qui s'est élargie vers le bleu-violet après chauffage.

Comme pour l'échantillon D2, le chauffage rend également plus visible des bandes fines d'absorption, qui se détachent nettement sur les spectres de l'échantillon H et des apatites taillées bleues. Cela peut-être interprété comme la transmission plus importante d'une petite bande de proche infra-rouge à 730 et 780nm, ce qui n'a pas d'influence sur la couleur apparente des pierres. Cette évolution n'est pas significative sur tous les échantillons traités, il n'est donc pas possible d'en faire un critère pour le traitement thermique.

Mais outre la couleur, cette spectrométrie permet également de nous donner des informations sur des éléments chromophores présents dans la structure. Par exemple, la large bande située vers 570-710nm provient du Mn^{5+} [13], tandis que les bandes fines situées vers 525, 580, 750, 800 et 875nm sont caractéristiques du Nd^{3+} dans les apatites [3, 17]. La bande du Mn^{5+} correspondant à l'absorption dans le orange, il est normal qu'elle soit caractéristique des échantillons bleus, et bien plus prononcée que pour les échantillons verts. On remarque d'ailleurs son absence pour l'apatite A2 qui est marron. Le Nd^{3+} lui est présent dans tous les échantillons, quel que soit sa teinte.

Puisqu'il n'y a ni apparition ou disparition de raies, il n'est là encore pas possible d'établir un critère de différenciation des apatites traitées. Voyons alors maintenant s'il en est autrement d'un point de vue structural.

4.3 Spectrométrie Raman

Comme il a été dit dans la partie 2.4, les pics observés correspondent à des modes de vibration différents du groupement PO_4^{3-} , qui ont donc été identifiés sur la figure 11. Dans le cas d'une structure idéale sans aucun défaut, il ne devrait y avoir qu'un nombre fini de raies ultra-fines, mais dans la réalité les défauts de la structure (lacunes, interstitiels, dislocations etc.) changent localement la structure et influencent donc les vibrations à ce niveau. Cela se traduit par de nouveaux pics mais trop proches les uns des autres pour être identifiables, on observe donc l'accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics lorsque la structure se désordonne.

En théorie, le traitement thermique effectué apporte juste l'énergie nécessaire à la structure pour se réordonner, c'est-à-dire pour faire disparaître les défauts structuraux. Se faisant, **la largeur à mi-hauteur devrait donc diminuer**, or comme nous le voyons sur la figure 15, **l'effet inverse est observé pour trois échantillons sur onze** (A, B et E).

Le déplacement des pics observés peut-être interprété comme un effet des contraintes subies et enregistrées par le cristal. En effet, elles vont agir sur les solutions de l'équation de la dynamique par le biais du tenseur des contraintes et ajouter ainsi un décalage aux fréquences de vibration des liaisons.

Cependant, comme le souligne Romain-Latu dans sa thèse sur la mesure des contraintes dans le Silicium [16], « **il n'existe pas de solution analytique générale pour la détermination des contraintes par spectroscopie Raman** ». C'est pourquoi il est nécessaire de modéliser préalablement le cristal étudié et de calculer par méthode inverse les décalage en fréquence Raman à partir de plusieurs valeurs de contraintes. La comparaison de la modélisation avec les résultats expérimentaux permet ensuite d'affiner le modèle. Ainsi dans le cas d'un cristal cubique de Si, on observe un décalage en fréquence positif pour un état de compression, et quasi-nul pour un état de relaxation. Néanmoins un décalage en fréquence négatif indiquerait lui aussi un état de compression.

Ces informations nous indiquent donc la **nécessité d'une modélisation pour pouvoir interpréter réellement les variations de fréquence en fonction de la température de traitement**, mais essayons néanmoins de trouver une clé de détermination des traitements thermiques. Pour cela nous avons tracé en figure 20 la largeur à mi-hauteur mesurée sur le pic

Raman principal en fonction de la position de celui-ci. **Il est alors possible de dégager dans le diagramme une zone totalement exempte d'échantillons non traités et regroupant la quasi totalité des échantillons traités**, offrant ainsi un **critère fiable à 80%**. Cette zone représenté sur la figure 20 par un rectangle rouge, est caractérisée par les valeurs suivantes :

- FWHM < 7,27 cm^{-1}
- Position < 964,09 cm^{-1}

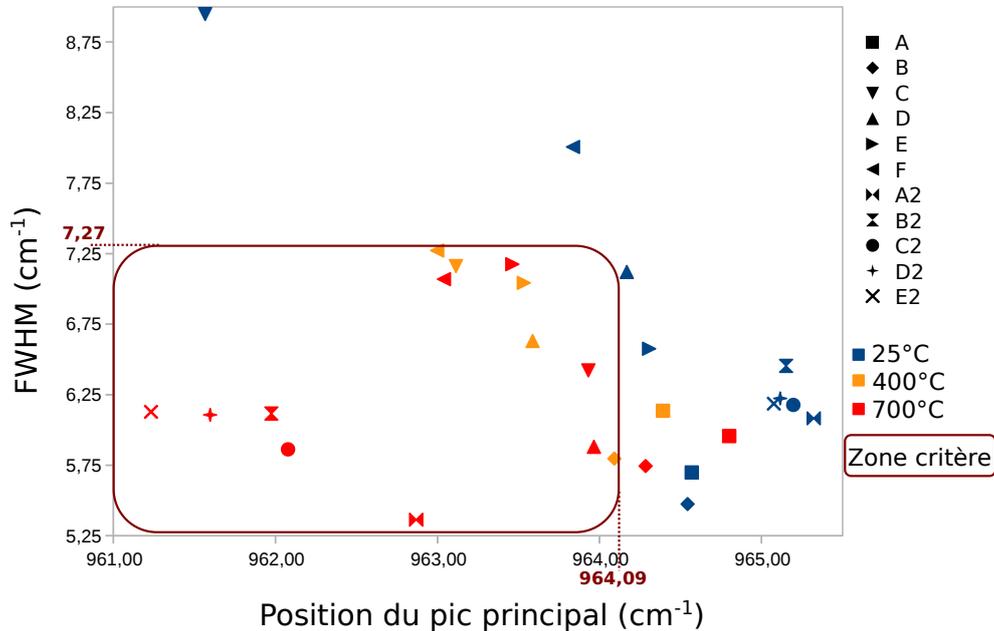


FIGURE 20 – Largeur à mi-hauteur du pic Raman principal en fonction de sa position pour chaque échantillon et température de traitement. Le rectangle rouge indique la zone du diagramme comprenant uniquement des échantillons traités, fournissant ainsi un critère possible de détermination des traitements thermiques.

Évidemment pour vérifier la fiabilité de ce critère il sera nécessaire d'augmenter le nombre d'échantillons étudiés, mais actuellement appliquons-le aux échantillons pour lesquels nous ne savons rien des traitements subis. Pour cela plaçons les valeurs de FWHM et de position du pic principal sur un diagramme comprenant la zone critère déterminée précédemment. Les résultats sont visibles sur la figure 21 ainsi que dans le tableau 1.

Échantillon Paraiba 1	non traité
Échantillon Paraiba 2	non traité
Échantillon AK1	non traité
Échantillon AK2	non traité
Échantillon AK3	non traité
Échantillon GP1	non traité
Échantillon GP2	non traité
Échantillon G	traité
Échantillon H	non traité
Échantillon Sub-Automorphe	non traité

Tableau 1 – Détermination des traitements thermiques subis par les échantillons inconnus selon le critère de détermination $\text{FWHM} < 7,27 \text{ cm}^{-1}$ et Position du pic < 964,09 cm^{-1} .

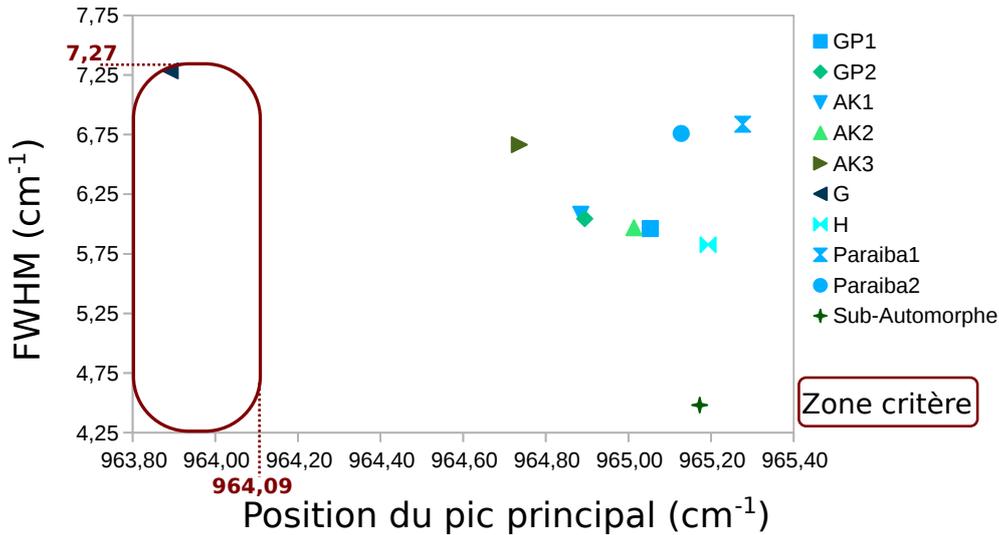


FIGURE 21 – Largeur à mi-hauteur du pic Raman principal en fonction de sa position pour chaque échantillon dont la présence de traitement thermique est inconnue. Le rectangle rouge indique la zone du diagramme dans laquelle devrait se situer les échantillons ayant subi un traitement thermique.

Ces conclusions **mettent en doute la fiabilité de ce critère**, puisque comme l’ont montré les expériences de chauffage, on obtient les couleurs des échantillons H et Paraiba après chauffage de pierres bleu-vertes. De plus l’échantillon G appartient à la même série que le F, à la différence qu’il n’a pas été traité par nos soins. Il est donc plus que nécessaire de comprendre les variations de la position de cette raie avec le traitement thermique et de réitérer des mesures sur plus d’échantillons connus pour obtenir un critère réellement fiable.

4.4 Photoluminescence

Nous avons accès ici aux centres luminescents, qui ont été identifiés sur la figure 16 d’après le livre de Gaft et al. [6]. Il s’agit principalement de Sm^{3+} (vers 566, 600 et 645nm) et Nd^{3+} (à partir de 800nm), mais nous pouvons retrouver quelques pics de Eu^{3+} (700 et 711nm) et Pr^{3+} (600nm), ainsi que sûrement le Mn^{2+} qui formerait une bande intense et large vers 570nm, cachant en partie les bandes étroites de Sm^{3+} et Pr^{3+} . Il n’est pas possible d’attribuer un centre luminescent sûr au pic situé à 724nm, puisque les publications citées précédemment n’en font jamais mention. Hosokawa et al. [12] retrouve cette raie dans des verres enrichis en borate et Sm^{3+} , et l’attribue au Sm^{2+} . Sachant que certaines raies identifiées du Sm^{2+} dans l’apatite se situent vers 700nm, nous pouvons faire l’hypothèse que cette raie à 724nm correspond également au Sm^{2+} .

Comme nous pouvons le voir sur la figure 16, **l’intensité des pics varie avec le chauffage**. Elle devient beaucoup plus importante après chauffage à 400 ou 700°C qu’initialement. Cette observation est valable pour les échantillons A à F, dont l’orientation fut gardée identique pour chaque mesure, mais elle n’est pas reproductible lorsque l’orientation n’est pas identique. En effet, comme nous l’avons remarqué pour la spectrométrie Raman, **l’intensité des différents pics subit une variation non négligeable avec l’orientation** (figure 17). Cela peut sûrement expliquer que l’intensité après chauffage soit plus faible qu’initialement pour les échantillons C2, D2 et E2, égale pour l’échantillon B2 et plus forte pour l’échantillon A2 puisqu’ils n’ont pas été tous orientés de la même manière. En partant de cette constatation **il est donc impossible de définir un seuil de luminescence comme critère de détec-**

mination des traitements thermiques tant qu'il ne sera pas possible de s'affranchir des effets d'orientation.

De même que pour la spectrométrie Raman, la largeur des pics dépend de la structure locale, se référer à la partie 2.5 pour l'explication du phénomène. Comme il a été dit dans la partie précédente, nous nous attendons à ce que le chauffage ordonne la structure, donc tous les sites cristallins incluant un élément particulier devraient être identiques, réduisant ainsi la largeur à mi-hauteur des pics. Or comme nous le voyons sur la figure 19, il est certain qu'elle augmente pour au moins cinq échantillons (B, D, E, A2 et B2), sachant que la détermination de l'évolution est impossible à cause de barres d'erreurs trop importantes pour quatre autres échantillons (A, C, F et E2). Cette augmentation de largeur concorde avec les mesures sur la raie Raman principale pour les échantillons B et E, ce sont donc sûrement des cas particuliers qui subiraient un désordre avec le chauffage. Nous pouvons cependant nous demander si ces résultats sont fiables, puisque les largeurs furent mesurées sur le pic à 724nm auquel l'attribution du centre luminescent Sm^{2+} n'est pas certaine. Il s'agissait cependant du seul pic suffisamment isolé et sans épaulement pour obtenir une modélisation de Lorentz avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,990$.

Néanmoins nous avons encore une fois tenté de placer les données mesurées ci dessus sur un même diagramme présenté en figure 22, sur lequel il est une nouvelle fois possible de distinguer une zone exempte d'échantillons non traités.

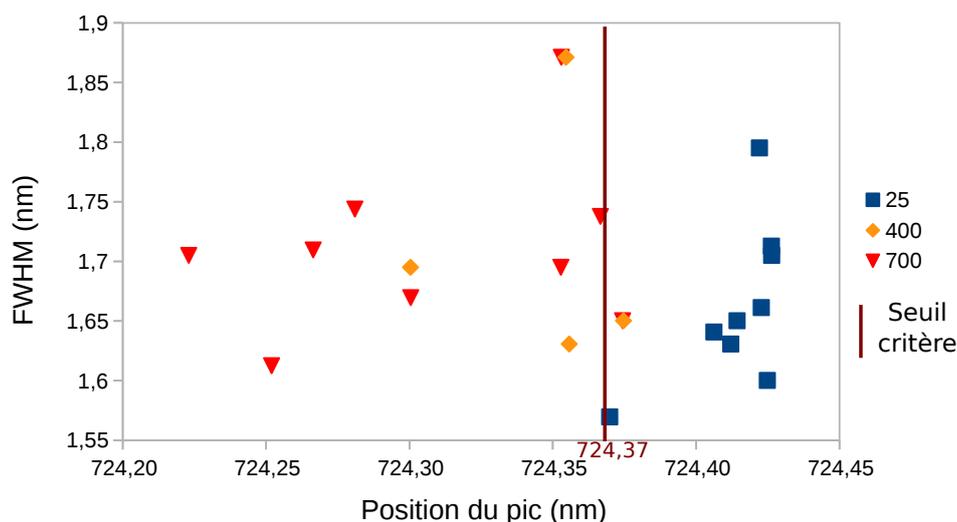


FIGURE 22 – Largeur à mi-hauteur du pic de luminescence à 724nm en fonction de sa position pour chaque échantillon et température de traitement. La barre rouge verticale sépare la zone du diagramme comprenant uniquement des échantillons traités des autres, fournissant ainsi un critère possible de détermination des traitements thermiques.

Plaçons maintenant sur la figure 23 les données pour les échantillons non chauffés dans cette étude. Comme le tableau 2 le résume, on obtient cette fois une apatite paraiba sur deux qui aurait été chauffée ainsi que les apatites AK3 et Sub-Automorphe (vertes foncées). **Ce critère semble plus fiable** que celui obtenu par spectrométrie Raman puisqu'il englobe une apatite paraiba. Cependant, puisque l'autre apatite paraiba, provenant pourtant du même lot, montre des résultats totalement différents de la première, il est naturel de remettre en question la légitimité de ce diagramme. Il sera donc nécessaire de comprendre également les causes de variation de la position des pics de photoluminescence pour trouver un véritable critère.

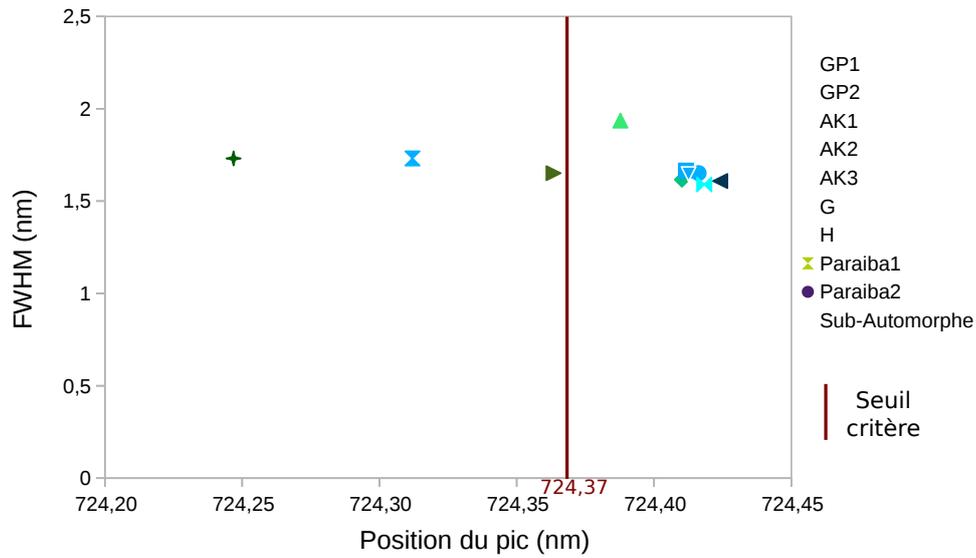


FIGURE 23 – Largeur à mi-hauteur du pic de luminescence à 724nm en fonction de sa position pour chaque échantillon dont la présence de traitement thermique est inconnue. La barre rouge verticale sépare la zone du diagramme comprenant uniquement des échantillons traités des autres, fournissant ainsi un critère possible de détermination des traitements thermiques : à gauche du seuil se trouveraient les apatites ayant subi un traitement thermique.

Échantillon Paraiba 1	traité
Échantillon Paraiba 2	non traité
Échantillon AK1	non traité
Échantillon AK2	non traité
Échantillon AK3	traité
Échantillon GP1	non traité
Échantillon GP2	non traité
Échantillon G	non traité
Échantillon H	non traité
Échantillon Sub-Automorphe	traité

Tableau 2 – Détermination des traitements thermiques subis par les échantillons inconnus selon le critère de détermination Position du pic $< 724,37 \text{ cm}^{-1}$.

Conclusion

Les résultats obtenus avec les différentes spectrométries nous ont permis de faire **plusieurs constatations intéressantes**. Par exemple nous ne pouvons pas parler d'une disparition de la teinte verte mais plutôt d'un **renforcement de la teinte bleue**, puisque le spectre d'absorption dans le visible montre un élargissement de la bande de transmission vers le bleu violet. On observe également que la **fluorescence dans le rouge-orangé** (vers 600nm) devient **beaucoup plus importante après chauffage des échantillons**, sans pour autant être quantifiable à cause de la variation d'intensité due à l'orientation. Le chauffage des échantillons affecte également la structure, tant au niveau des contraintes enregistrées que par la réduction des défauts, cependant aucune corrélation fiable ne peut-être obtenue.

En effet, la spectrométrie Raman semblait donner un critère pour la détermination des traitements thermiques, mais en soumettant ce dernier aux échantillons « inconnus », le résultat ne semble pas concluant.

Les résultats de position du pic à 724nm en luminescence donnaient quant-à eux un meilleur critère sans qu'il soit pour autant pleinement satisfaisant.

Pour espérer trouver un critère fiable **il est donc nécessaire de comprendre le lien entre les variations de la position des raies et le traitement thermique** (notamment via des modélisations et résolutions numériques des équations de la mécanique). Il faut néanmoins noter qu'**il est souvent difficile de différencier les pierres traitées thermiquement par l'homme car les gemmes peuvent aussi être chauffées naturellement lors de certains processus géologiques** [18].

Cependant, cette étude nous a permis d'**émettre les hypothèses suivantes pour obtenir le meilleur résultat après la chauffe d'un lot d'apatites brutes** :

- **Pour les pierres initialement transparentes, ne pas les chauffer, ou ne pas dépasser 400°C.**
- **Ne chauffer que les pierres présentant une teinte bleue.** Plus la teinte est intense au départ, plus les chances d'obtenir une apatite bleue Paraiba à la fin sont grandes.
- **Chauffer à 700°C pendant une à trois heures permet dans ce cas d'atténuer la teinte verte. Il ne faut cependant pas chauffer au delà pour éviter de perdre la teinte bleue vers 900°C** [15].

Bien entendu ces suggestions sont à vérifier avec un plus grand nombre d'apatites pour en tester la fiabilité et les affiner.

Remerciements

Je remercie M. Gérard Panczer, de m'avoir guidée dans la démarche scientifique de ce stage ainsi que pour m'avoir prêté ses échantillons.

Je remercie également les membres de son équipe pour avoir résolu les problèmes techniques lors des mesures Raman, ainsi que pour m'avoir montré comment programmer les rampes de chauffage et refroidissement du four.

Références

- [1] David AMANS : Les couleurs des minéraux et gemmes. Cours DUGEM, 2015.
- [2] L. CALDERÍN, M. J. STOTT et A. RUBIO : Electronic and crystallographic structure of apatites. Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics, 67:134106, Avril 2003.
- [3] E. CANTELAR, G. LIFANTE, T. CALDERÓ, R. MELÉNDREZ, A. MILLÁ, M. A. ALVAREZ et M. BARBOZA-FLORES : Optical characterisation of rare earths in natural fluorapatite. Journal of Alloys and Compounds, pages 851–854, 2001.
- [4] L. L. Y. CHANG, R. A. HOWIE et J. ZUSSMAN : Rock-forming minerals, volume 5B : Non-silicates, chapitre Phosphate, pages 297–334. Longman, seconde édition, 1996.
- [5] Federal Trade COMMISSION : Electronic code of federal regulations, volume 16, chapitre IB. US Government Publishing Office, 2000. §23.22.
- [6] Michael GAFT, Renata REISFELD et Gérard PANCZER : Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Springer-Verlag, 2005. ISBN 3-540-21918-8.
- [7] GEMINTEREST.COM : Fiche technique apatite. www.geminterest.com/gemlistpop.php?ID=116.
- [8] GEMS-PLUS.COM : Mieux connaître la pierre gemme apatite. www.gems-plus.com/info-gemmes/apatite.php.
- [9] GEMSELECT.COM : Gem treatment disclosure. <http://www.gemselect.com/other-info/gem-treatment-disclosure.php>, Juillet 2014.
- [10] Gemval, www.gemval.com. Current Average Retail Values of Gemstones Market Analysis, Mai 2015.
- [11] L. G. GILINSKAYA et R. I. MASHKOVTSSEV : Blue and green centers in natural apatites by ESR and optical spectroscopy data. Journal of Structural Chemistry, 36(1):76–86, 1995.
- [12] Masuo HOSOKAWA, Kiyoshi NOGI, Makio NAITO et Toyokazu YOKOYAMA : Nanoparticle Technology Handbook, chapitre 38, pages 578–582. Elsevier, 2007.
- [13] John M. HUGHES, Andreas ERTL, Heinz-Jürgen BERNHARDT, Georges R. ROSSMAN et John RAKOVAN : Mn-rich fluorapatite from austria : Crystal structure, chemical analysis, and spectroscopic investigations. American Mineralogist, 2004.
- [14] Ina REICHE, Colette VIGNAUD, Bernard CHAMPAGNON, Gérard PANCZER, Christian BROUDER, Guillaume MORIN, Vicente Armando SOLÉ, Laurent CHARLET et Michel MENU : From mastodon ivory to gemstone : The origin of turquoise color in odontolite. American Mineralogist, 86:1519–1524, 2001.
- [15] H.B. RIBEIRO, K.J. GUEDES, M.V.B. PINHEIRO, S. GREULICH-WEBER et K. KRAMBROCK : About the blue and green colours in natural fluorapatite. Physica Status Solidi C : Conferences and Critical Reviews, 2005.
- [16] Eddy ROMAIN-LATU : Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006.
- [17] George R. ROSSMAN : Optical spectroscopy. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2014.
- [18] James E. SHIGLEY et Shane F. MCCLURE : Laboratory-treated gemstones. Elements, 2009.

A Annexes

Tous les appareils de mesure scientifiques utilisés dans cette étude appartiennent au Centre COmmun de Microscopie Optique (CECOMO).

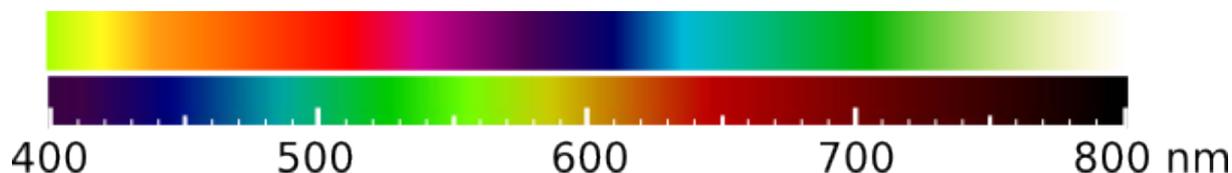


FIGURE 24 – Spectre de la lumière visible (en bas) et des couleurs complémentaires associées (en haut).

Table des photos

1	Échantillons d'apatites brutes initiaux	6
2	Échantillons d'apatites facettées	6
3	Échantillon de l'apatite Sub-Automorphe et maille hexagonale	7
4	Four Vecstar Furnace	8
5	Sphère intégrante du spectromètre d'absorption optique portable OceanOptics USB2000	10
6	Spectromètre Horiba Jobin-Yvon ARAMIS	12
7	Échantillons d'apatites brutes chauffés et initiaux	15
8	Échantillon E initial et chauffé à 400 et 700°C	15
9	Binoculaire ZEISS Stemi 2000-C	35

Photo 1 et photo 7 prises avec un appareil photo Samsung ES28 en présence de lumière solaire.

Autres photos d'échantillons prises avec un appareil photo Nikon Coolpix E995 adapté à une binoculaire ZEISS Stemi 2000-C (photo 9) sous une lampe lumière du jour en éclairage direct et combinées avec le logiciel CombineZP.



Photo 9 – Binoculaire ZEISS Stemi 2000-C et zoom sur l'embout d'aspiration maintenant une apatite gemme taillée.

Table des figures

1	Évolution du prix de Mai 2015 des apatites taillées en fonction de leur couleur . . .	3
2	Structure de la fluorapatite	5
3	Schéma bilan du protocole de traitement thermique des échantillons d'apatites . . .	9
4	Principe de l'absorption optique	10
5	Illustration des différents types de diffusion en spectrométrie vibrationnelle . . .	11
6	Principe de la photoluminescence	13
7	Illustration de la levée de dégénérescence des orbitales d en fonction du type de site	14
8	Spectre d'absorption dans le visible et proche infra-rouge de l'échantillon D initial et après recuit	17
9	Spectre d'absorption dans le visible et proche infra-rouge de l'échantillon B initial et après recuit	18
10	Spectre d'absorption dans le visible et proche infra-rouge de l'échantillon D2 initial et après recuit	19
11	Spectre Raman caractéristique des fluorapatites avant et après recuit	20
12	Spectre Raman de l'échantillon Sub-Automorphe selon trois orientations	21
13	Zooms des spectres Raman C et E montrant le décalage en fréquence du pic 964cm^{-1} après traitement thermique.	21
14	Évolution de la position du pic Raman vers 964cm^{-1} en fonction de la température de traitement des divers échantillons d'apatite	22
15	Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic Raman vers 964cm^{-1} en fonction de la température de traitement des divers échantillons d'apatite	23
16	Spectre de luminescence caractéristique des fluorapatites avant et après recuit . . .	24
17	Spectre de luminescence de l'échantillon Sub-Automorphe selon trois orientations . . .	25
18	Évolution de la position du pic de luminescence vers 724nm en fonction de la température de traitement des divers échantillons d'apatite	25
19	Évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de luminescence vers 724nm en fonction de la température de traitement des divers échantillons d'apatite	26
20	Largeur à mi-hauteur du pic Raman principal en fonction de sa position pour chaque échantillon et température de traitement	29
21	Largeur à mi-hauteur du pic Raman principal en fonction de sa position pour chaque échantillon dont la présence de traitement thermique est inconnue	30
22	Largeur à mi-hauteur du pic de luminescence à 724nm en fonction de sa position pour chaque échantillon et température de traitement	31
23	Largeur à mi-hauteur du pic de luminescence à 724nm en fonction de sa position pour chaque échantillon dont la présence de traitement thermique est inconnue	32
24	Spectre de la lumière visible et des couleurs complémentaires associées	35