

DIPLOME UNIVERSITAIRE DE GEMMOLOGIE
2018

**Le zircon à changement de couleur du Myanmar –
étude spectroscopique**

Par Judith ROUX

Sous la direction de M. Gérard PANCZER

Remerciements

En premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à M. **Gérard Panczer**, professeur à l'Université Lyon 1. En tant que Directeur de mémoire, il m'a suivi et guidé dans l'évolution de mon rapport gemmologique. Je le remercie également pour sa patience ainsi que pour avoir transmis sa passion.

J'adresse également mes remerciements aussi M. **Franck Notari**, directeur du GGTL Laboratories à Genève, pour le partage de ses connaissances, sa précieuse aide et pour m'avoir confié les échantillons ainsi que **l'équipe du GGTL** pour les connaissances et l'utilisation des machines qui m'ont été nécessaires pour le mémoire.

Je remercie **Éric May**, docteur en géologie et stagiaire au GGTL, pour son aide concernant la partie géologie.

Je souhaite aussi particulièrement remercier M. **Loïc Lescuyer** pour ses cours et sa grande aide à la construction de mon mémoire mais aussi Mme **Anne Laurent** pour m'avoir transmis la passion pour les gemmes. Ils m'ont donné les compétences et connaissances nécessaires pour pouvoir être admise au DUGem, Diplôme universitaire de Gemmologie de Lyon.

Sommaire :

I-	Introduction	5
I-	Le zircon :	6
1-	Etymologie.....	6
2-	Cristallochimie.....	6
3-	Différents types de zircons.....	8
II-	Géologie du zircon au Myanmar	9
III-	Phénomène du changement de couleur	14
1-	La couleur	14
2-	Effet Alexandrite.....	15
IV-	Echantillonnage	18
V-	Caractéristiques gemmologiques du zircon	20
1-	Gemmologie conventionnelle	20
a-	Instruments	20
b-	Caractères physico-chimique généraux des zircons.....	20
c-	Caractéristiques optiques.....	21
d-	Inclusions spécifiques	22
2-	Caractéristiques des zircons étudiés	25
3-	Traitements thermiques du zircon	27
a-	Traitements initiaux pour les zircons haut et bas	27
b-	Traitement pour les zircons à changement de couleur.....	28
VI-	Analyses en laboratoire	29
1-	Matériaux et méthodes.....	29
a.	Raman.....	29
b.	FTIR.....	30
c.	Fluorescence X.....	30
d.	Luminescence Raman.....	30
e.	Absorption optique	31
2-	Résultats	32
a.	Raman.....	32
b.	FTIR.....	36
c.	Fluorescence à rayons X.....	38
d.	Absorption optique	41

e. Luminescence Raman.....	43
3- Interprétations	45
VII- Conclusion :	55
IX- Bibliographie :	56

I- Introduction

Le zircon est une des gemmes les plus anciennes. On estime son âge à environ 4.4 milliards d'années. Il sert souvent pour les diamants ou pour les géologues de repère dans le temps.

Au Myanmar, la région de Mogok regorge depuis très longtemps des gemmes de toutes sortes et de très belle qualité. Une des gemmes les plus connue dans cette région est le rubis. Ces rubis ont souvent pour inclusions des cristaux de zircons. C'est pourquoi il est possible de trouver parfois des zircons dans les mines de rubis. Très peu sont de bonne qualité pour être utilisés en joaillerie.

Récemment, dans la région de Mogok, des zircons verts ont été découverts et à la suite d'un traitement thermique ils produisent un effet alexandrite. La revue mondialement connue « Gems & Gemology », a publié un article sur ce fameux zircon à changement de couleur du Myanmar. Cet article a été écrit par George Bosshart et Walter A. Balmer (2006)¹. Ils ont étudié l'échantillon par rapport à sa couleur, sa chimie, ses absorptions.

À quoi est dû le changement de couleur dans une gemme, qui habituellement n'en présente pas ?

Des échantillons de cette provenance (collection GGTL, Genève) ont été étudiés via différentes analyses en laboratoire afin de pouvoir répondre à cette problématique. Les techniques d'analyses utilisées sont :

- Spectroscopie Raman
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
- Spectrométrie de fluorescence à rayons X
- Spectroscopie de luminescence Raman
- Spectroscopie d'absorption optique

¹ G. Bossart et W. A. Balmer, "Gems & Gemology" Volume XLII, Fall 2006, p. 94-95

I- Le zircon :

1- Etymologie

D'origine le zircon fut appelé « *lyncurion* » par Theophrastus. En 37 après JC, Pliny l'appela « *chrysolithos* ». Georgius Agricola en 1555 le prénomma « *jacinth* ». Axel Cronstedt le mentionna en 1758 sous le nom de « *jargon* ». En 1772, Barthelemy Faujas de Saint-Fond lui donna le nom de « *hyacinthe* » pour sa couleur jaune et parfois rouge.²

Abraham Gottlob Werner a renommé en 1783 cette gemme « zircon ». Ce mot proviendrait de l'arabe puis du persan « zargun » dont « zar » signifie or et « gun » coloré en référence aux nombreuses couleurs que possède le zircon.

Le zircon incolore est connu pour être utilisé comme imitation du diamant grâce à ses qualités optiques comme sa forte dispersion donc ses « feux ».

2- Cristallographie

Formule chimique : $ZrSiO_4$.

Paramètres de maille : $a = 6.6180$; $c = 6.0190$ Å

Groupe d'espace : $I4_1/amd$ (Mincrust)

Le zircon est un silicate de zirconium. Le zircon est un minéral du système quadratique faisant parti du groupe des silicates dans la catégorie néosilicate. C'est-à-dire que les tétraèdres de silicate sont tous isolés dans la maille cristalline [ref. Figure 1a]. Le site de coordination des ions zirconium Zr^{4+} est assez complexe. En effet, deux groupes de 4 ions oxygènes O^{2-} plus ou moins éloignés sont agencés près de Zr, ce dernier a donc une CN8 (coordination cubique). Tandis que les ions Si^{4+} sont entourés de 4 oxygènes qui ont une CN6 (coordination tétraédrique) [ref. Figures 1a et b].

² Zircon - Mindat.org

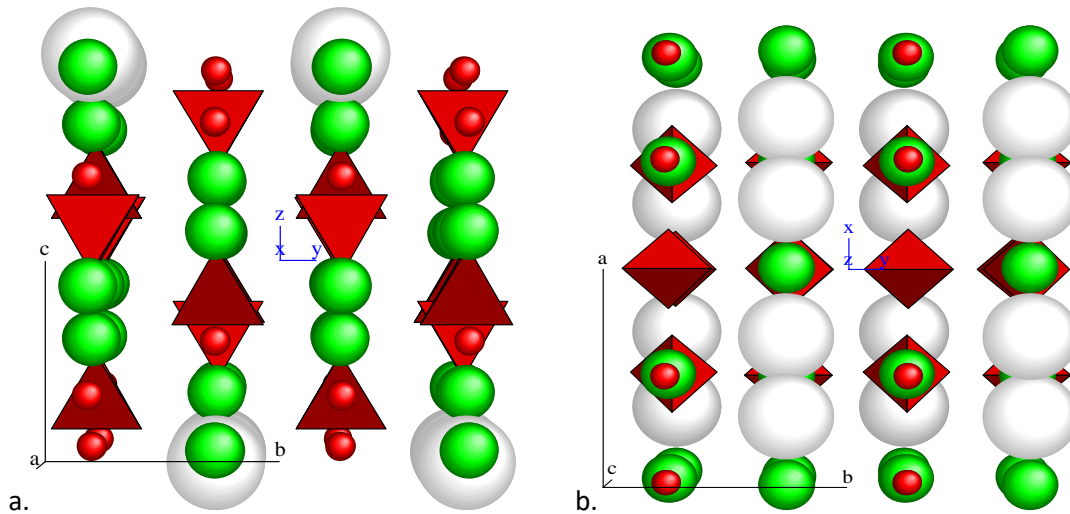


Figure 1. Structure du zircon $ZrSiO_4$ (tétraédres isolés en rouge $[SiO_4]$ isolés ; Zr en vert) ; a) selon le plan 100 ; b) selon le plan 001 (Robinson et al., 1971)

Le zirconium Zr peut être substitué par l'uranium et le thorium qui sont des éléments radioactifs. Des éléments en trace tels que les terres rares mais également le fer et l'hafnium peuvent aussi se substituer au zirconium. Ces substitutions restent pour la majorité du temps inférieures à 1 %.

Cristaux de zircon bruts

Les cristaux de zircons cristallisant dans le système quadratique forment généralement un prisme $\{100\}$ à base carré se terminant en pyramide $\{101\}$ à chaque extrémité [ref. figure 2]. Les prismes sont plutôt de types trapus et souvent très peu développés dans certains gisements.

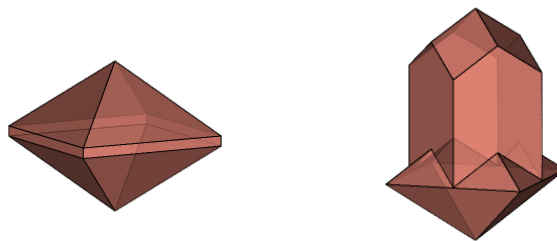


Figure 2. Formes de zircon bruts (système quadratique, Mindat)

Le système quadratique présente des éléments de symétrie pouvant être projetées selon la figure 3.

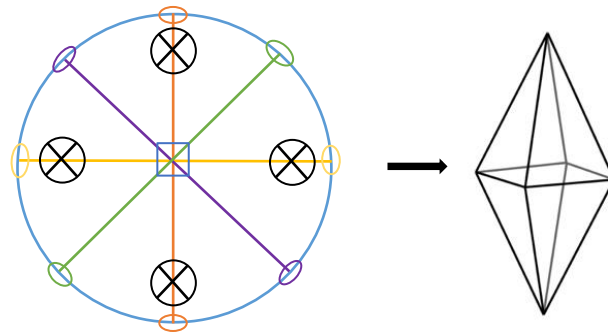


Figure 3. Projection stéréographique des axes de symétrie et des faces d'une bi-pyramide à base carré du système quadratique (A4/M 4A2/4m C)

3- Différents types de zircons

- Les **zircons bas** appelés **métamictes**.
- Les zircons **intermédiaires**
- Les **zircons hauts** appelés tout simplement **zircons**.

La structure zircon, incorpore très souvent par substitution de Zr des ions radioactifs. Ces ions radioactifs au moment de la formation du cristal vont altérer la charpente cristalline. Cela crée alors une désorganisation dans la maille du cristal qui est appelée « métamictisation ». Elle va donc mener à un état quasiment amorphe (l'anisotropie est presque voire quasiment détruite) et elle s'accompagne de modifications des caractéristiques physiques comme la perte du doublage, une baisse des indices de réfraction, de la biréfringence et de la densité.

Ces zircons affectés par la métamictisation sont donc appelés « zircon bas » ou « zircon métamictite ». Ils sont principalement de couleur verte et après chauffage ils retrouvent leur structure cristalline ainsi que leur couleur d'origine.

Les zircons hauts ne sont pas ou très peu métamictisés. Leurs caractéristiques ne changent donc pas.

Il existe tout de même des états intermédiaires entre les zircons hauts et les zircons bas. Ces zircons situés dans cette zone sont appelés « zircons intermédiaires » et sont pour une grande majorité de couleur jaune, parfois bruns.³

Ces différents types de zircon seront plus détaillés dans la partie gemmologie conventionnelle.

³ <http://www.gemlabmarseille.com/formation/projetsfga/2017simon/SophieSimonZircon.pdf>

II- Géologie du zircon au Myanmar



Figure 4. Carte géographique du Myanmar, gisements de zircons situés dans la vallée de Mandalay

Le zircon est une des gemmes les plus anciennes. On estime l'âge des plus anciens à environ 4.4 milliards d'années. Il sert souvent pour les géologues pour la datation absolue basées sur ses isotopes d'uranium (uranium-plomb et uranium-thorium). Le zircon est un minéral ubiquiste : on le trouve dans quasiment tous les types de roche⁴. Sa formation s'établit au niveau de la croûte terrestre et il peut se retrouver dans des roches ignées se situant dans des gisements métamorphiques mais également dans des veines hydrothermales ou des pegmatites. Cependant, on le découvre plus fréquemment dans des granites qui sont des roches magmatiques ou des gneiss, qui sont des roches métamorphiques.

⁴ Jean-Claude Bouillard, *Les minéraux*. Science et collections, CNRS Editions, 2016 – Deuxième partie, Les néosilicates, Groupe du zircon.

Selon les conditions de formation géologiques et des différents gisements, sa morphologie peut varier. Les bruts de zircon seront plus ou moins bien formés. Au Myanmar, dans la région de Mogok à Mandalay [ref. Figure 4], le zircon se retrouve dans des gisements secondaires sous forme de cristaux gemmes usés par l'érosion donc sans formes précises.

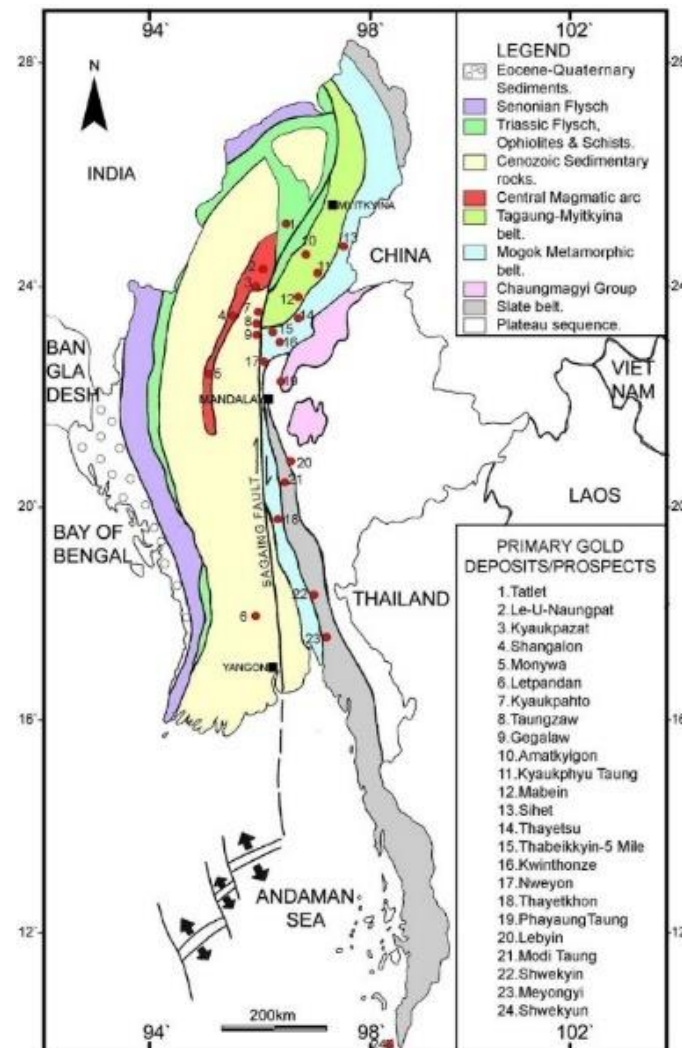


Figure 5. Carte géologique du Myanmar. En bleu clair, la ceinture métamorphique de Mogok (Ye Myint Swe, Cho Cho Aye and Khin Zaw, 2017)

La région de Mogok se situe au nord de l'ex-Birmanie, aujourd'hui Myanmar. Mogok est situé sur une chaîne métamorphique [ref. Figure 5]. Les roches sont composées de marbres mais aussi de gneiss. Elle est très connue pour ses diverses ressources en minéraux de très belle qualité gemme. En effet, depuis des siècles sont extraits des rubis d'une qualité exceptionnelle. Dans cette zone, de nombreuses gemmes sont également trouvées telles que les corindons, péridot, grenat spessartite, topaze mais d'autres encore comme le zircon.

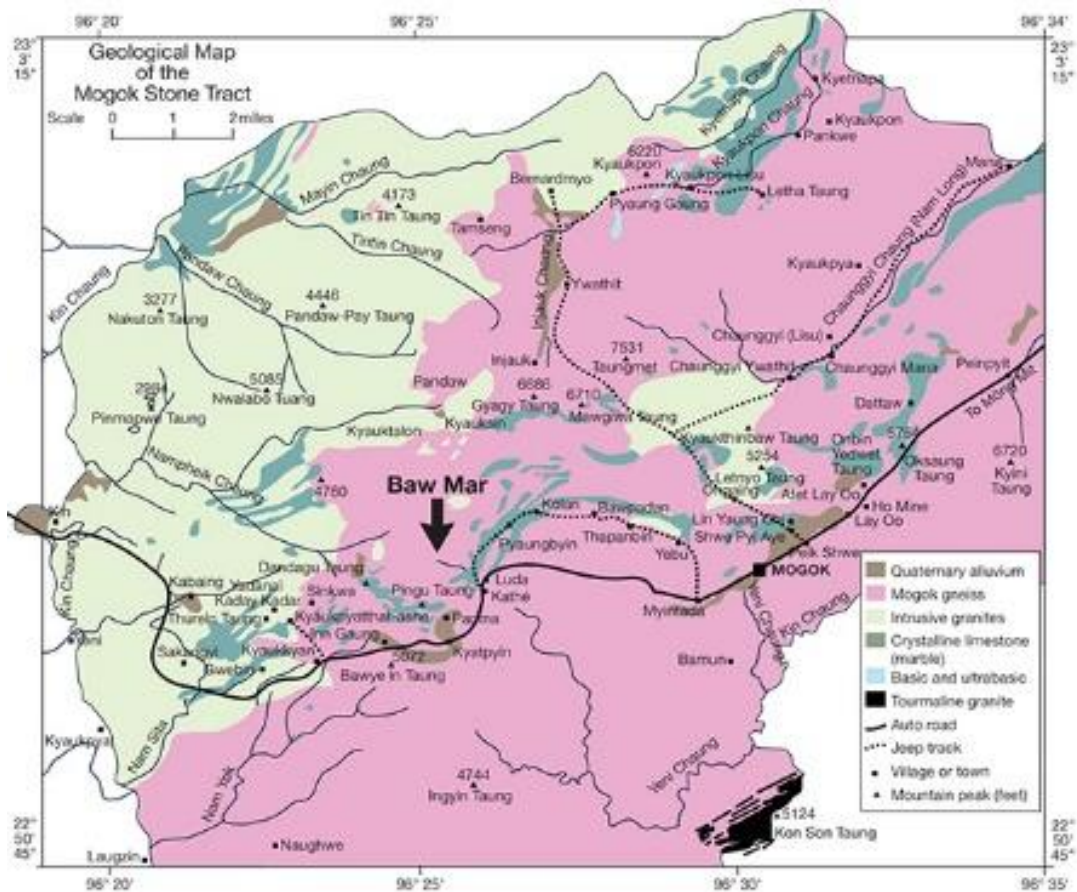


Figure 6. Carte géologique de la région de Mogok (GIA.edu)

Le métamorphisme est un ensemble de transformations qui interviennent dans une roche à l'état solide, sans passer par l'état magmatique. Il se produit de fortes transformations au niveau physique et chimique ce qui affecte la composition minéralogique de la roche ainsi que sa texture et sa structure. Tout cela est dû à une forte pression et de très hautes températures avec l'action de fluides qui sont tous interdépendants.⁵

Dans cette région, deux types de métamorphismes sont présents :

- Métamorphisme régional : la zone est soumise à de fortes températures et de fortes pressions. La roche provenant de la croûte terrestre a été déplacée à plusieurs dizaines de kilomètres en profondeur par le mouvement tectonique. Elle se développe sur des zones de subduction.
- Métamorphisme de contact : C'est un phénomène local où la roche est transformée avec d'autres roches présentant une haute température. Le magma remonte et se mélange à des roches peu enfouies. Ici, la pression est peu élevée.

Les roches métamorphiques sont composées de gneiss (quartz, feldspath et mica noir) [ref. Figure 6] mais aussi de marbres (roches calcaires). Dans le cas des gisements de zircons, il s'agit de marbres (gisement primaire) ; voir carte géologique ci-dessous [ref. Figure 7].

⁵ Aurèle Parriaux, Géologie Bases pour l'ingénieur, 2^{ème} édition revue et augmentée, presses polytechniques et universitaires romandes, 2009, p405-427

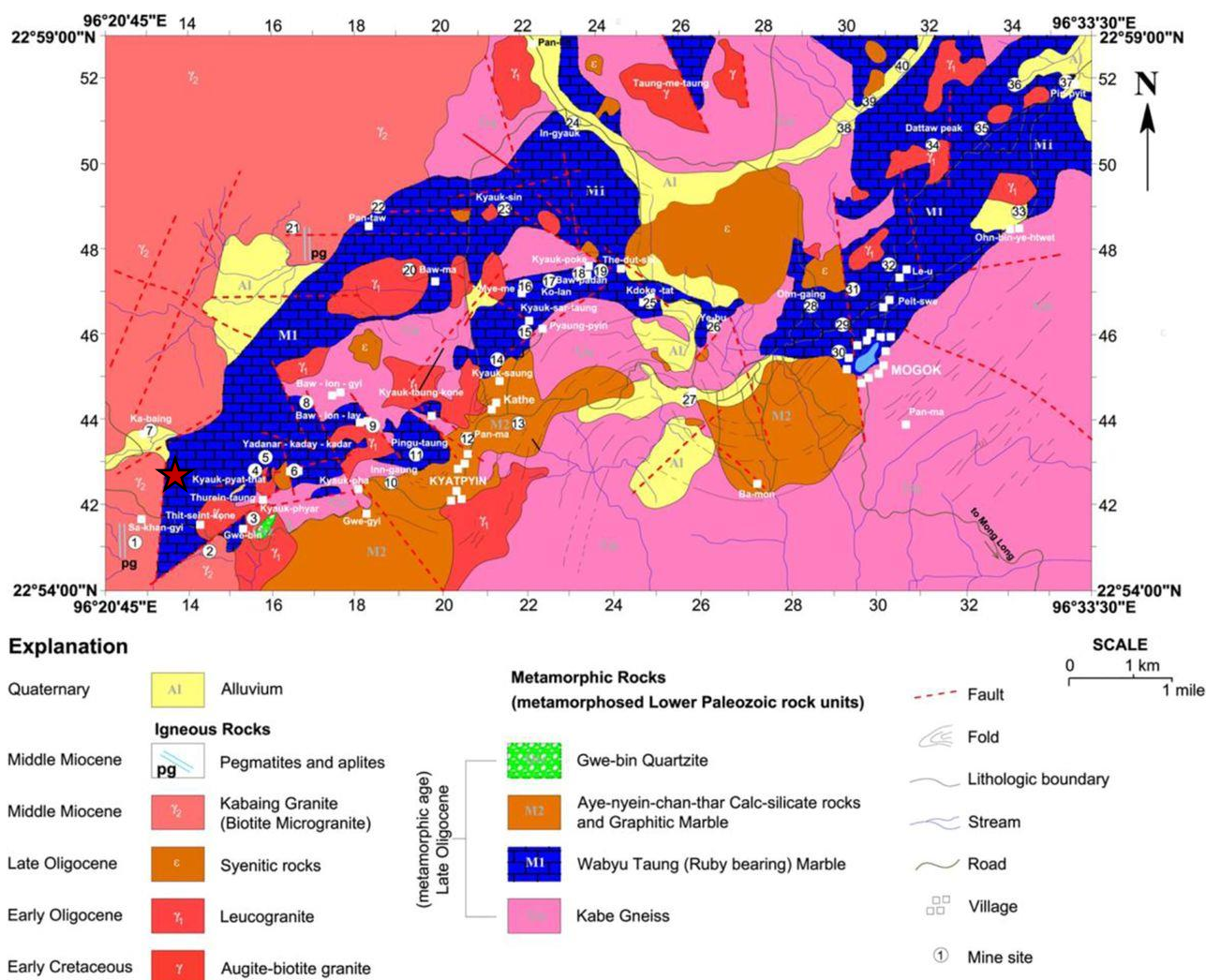


Figure 7. Carte géologique de la région de Mogok. En (4) gisement de Kyauk-pyat-that (Thu and Zaw, 2017)

Les zircons extraits dans la région de Mogok, sont trouvés essentiellement dans des placers, des alluvions (gisements secondaires). Il s'agit de zircons hauts de couleur verte, jaune voir orangée et ils sont trouvés dans des endroits où il y a présence de corindons [ref. figure 8], spinelles et de forstérites dans des marbres à amphiboles et pegmatites⁶.

Les zircons à changement de couleur du Myanmar se trouve district de Mogok dans la mine de Kyauk-pyat-that [ref. Figure 8].⁷

⁶ Aaron J. Cavosie, John W. Valley et al., 2011, The origin of high d¹⁸O zircons: marbles, megacrysts, and metamorphism, page 968.

⁷ Communication personnelle de Franck Notari



Figure 8. Carte montrant les mines de saphirs et de rubis dans la vallée de Mogok – The Saffronart Blog

III- Phénomène du changement de couleur

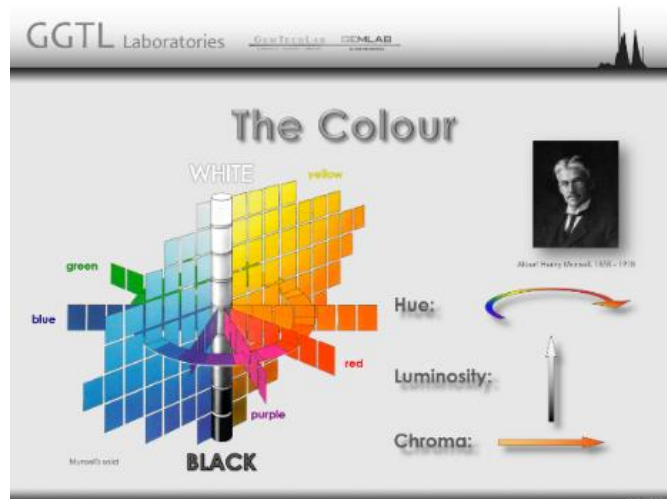


Figure 9. Schéma du nuancier de Musell (GGTL)

1- La couleur

Albert Henry Munsell (6/01/1858-28/06/1958), un peintre et professeur d'art américain a créé un nuancier complexe avec toutes les couleurs « le nuancier des couleurs de Munsell » [ref. Figure 9 et 10] qui nous permet de déterminer la réelle couleur des gemmes. Il existe également le « World of Color » de Gemworld International. Ces deux livres ont été utilisés pour l'identification de la couleur des échantillons.



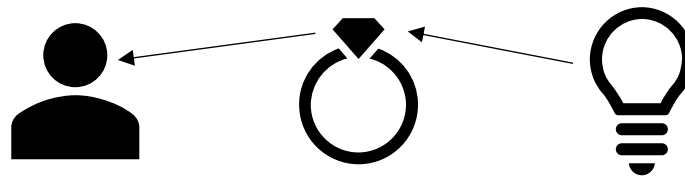
Figure 10. Les livres des couleurs de Munsell (Wikipédia)

Selon Albert Henry Munsell, la couleur se décompose en trois parties dans une sphère :

- **Teinte** : nuance de couleur avec 5 champs chromatiques R rouge, Y jaune, G vert, B bleu, P violet dont chaque couleur s'accompagne de champs intermédiaires. Les couleurs sont organisées de la même manière qu'un cercle chromatique.
- **Luminosité** : aspect sombre ou clair d'une couleur.
- **Saturation** : aspect délavé ou non d'une couleur.

La couleur dans les gemmes est causée par différents éléments.

Tout d'abord il doit y avoir une **source de lumière** puis une **gemme** et **l'observateur**.



Suivant le type de lumière et la composition de la gemme, certains éléments chromogènes de la gemme vont absorber une partie de la lumière qui se reflète dans celle-ci.

En effet, lorsque le rayon incident de la lumière arrive dans la pierre, des longueurs d'ondes du spectre de la lumière vont être absorbées. Les autres longueurs d'ondes qui ne sont pas absorbées par la gemme vont être renvoyées à l'œil de l'observateur et lui donner ainsi la couleur.

2- Effet Alexandrite

Afin d'expliquer l'effet d'alexandrite, il faut déterminer ce qu'est la lumière visible et les différents types de lumière utilisés. La lumière visible est définie par un certain nombre de longueurs d'ondes dans le vide situées entre l'ultra-violet et l'infra-rouge. C'est une superposition de couleurs allant du violet au rouge. Sa représentation est un spectre continu de tous les rayonnements monochromatiques visibles. [ref. figure 11]

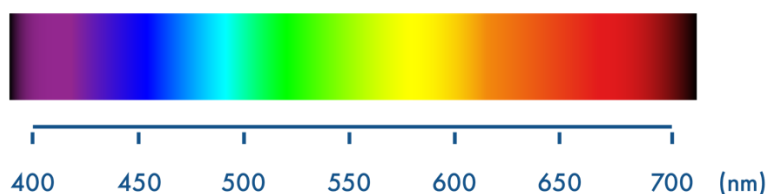


Figure 11. Spectre de la lumière visible

Cette lumière visible est appelée la lumière blanche. Elle correspond à la lumière du jour, celle du soleil au zénith à midi. On dit lumière blanche car toutes les longueurs d'ondes additionnées du violet au rouge donnent du blanc. Elle a un spectre prédéfini.

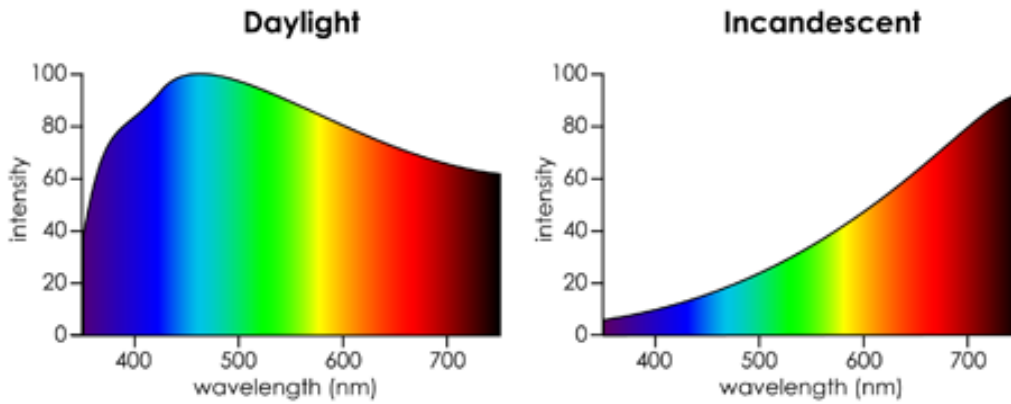


Figure 12. Spectre de la lumière du jour à gauche et spectre de la lumière incandescente à droite – endmyopia.org

Entre autres, il existe un autre type de lumière qui joue dans l'expertise des gemmes. C'est la lumière incandescente, elle correspond à la lumière à incandescence, aux chandelles, c'est-à-dire une lumière rouge. Cette lumière a un spectre différent de la lumière du jour. [ref. figure 12] En effet, elle présente plus de radiations dans le rouge tandis que celle du jour plus de radiations dans le bleu-vert. Par comparaison avec l'émission thermique d'un corps noir, la lumière incandescente correspond à une température de 3800 K alors que la lumière du jour à une température de 6500 K.

Ces deux types de lumières vont être importants dans la démonstration de **l'effet alexandrite**.

En 1831, le minéralogiste Adolf E. Nordenskiöld a découvert la première gemme connue pour cet effet de changement de couleur : le chrysobéryl $[\text{BeAl}_2\text{O}_4]$, alexandrite⁸ $[\text{BeAl}_2\text{O}_4+\text{Cr}^{3+}]$. L'alexandrite est de couleur verte lorsqu'elle est exposée à une source de lumière du jour [ref. figure 13]. En revanche, si la source de lumière est incandescente, celle-ci apparaîtra alors rouge [ref. figure 14].

Cet effet s'explique par la présence d'ions Cr^{3+} dans la gemme.

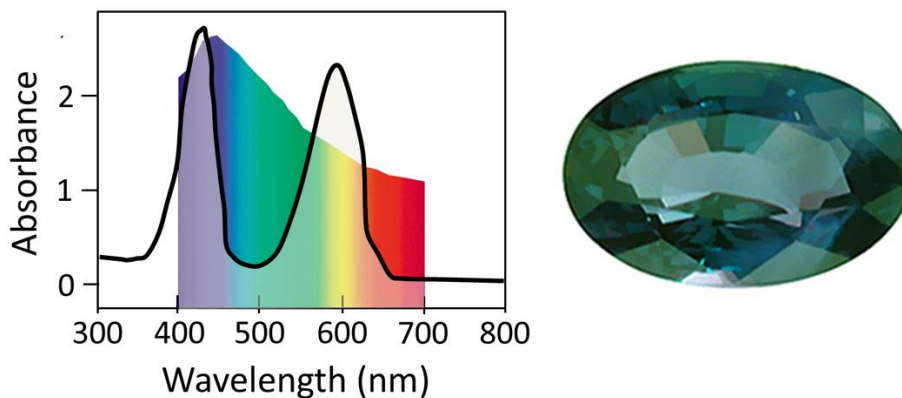


Figure 13. Spectre absorption de l'alexandrite en fonction du spectre de la lumière du jour – chemistry.blog

⁸ Pierre Bariand et Jean Paul Poirot, Larousse des pierres précieuses, 1998, p79

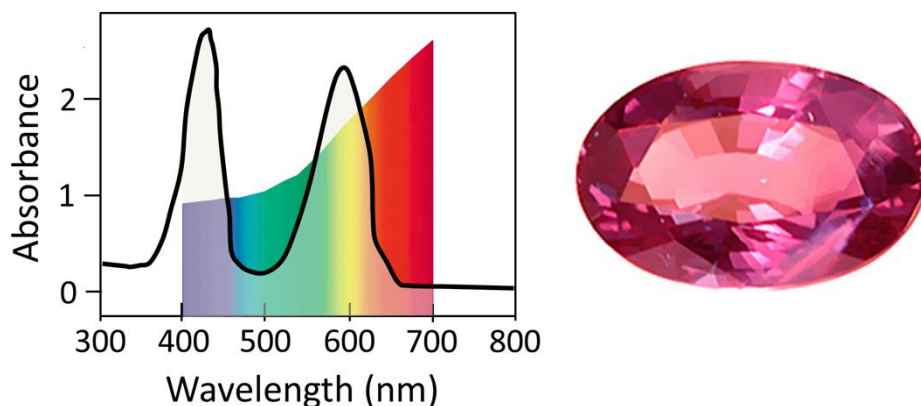


Figure 14. Spectre absorption de l'alexandrite en fonction du spectre de la lumière incandescente – chemistry.blog

Le changement de couleur

La lumière du jour est riche en bleu et donne une fenêtre de transmission dans le bleu vert. Alors qu'une lumière incandescente est riche en rouge/orangé et favorise donc une fenêtre de transmission dans le rouge.

Dans le cas de l'alexandrite, son spectre d'absorption montre deux grandes bandes d'absorptions. Une est située dans le violet/bleu et l'autre est située dans le jaune/orangé. Ces deux bandes d'absorptions distinctes sont dues à la présence de Cr^{3+} . Selon le type d'éclairage chaque bande d'absorption privilégiera une fenêtre de transmission.

Si l'on prend la figure 13, l'alexandrite est exposée à la lumière du jour. Sa fenêtre de transmission se trouvera dans le bleu/vert entre 480nm et 530nm, l'absorption de la gemme sera donc faite à ce niveau là et donnera la couleur verte. Dans la figure 14, l'alexandrite est exposée à une lumière incandescente. L'absorption se fait dans le jaune au niveau de la fenêtre de transmission dans le rouge à partir de 625nm.




Pour déterminer si une gemme est à changement de couleur, il doit y avoir un angle d'au minimum 20° entre les 2 couleurs visibles sous les deux différents types de lumières.

Le mécanisme de changement de couleur dans ces zircons peut être expliqué par des facteurs complexes d'interactions entre les terres rares et les ions métaux de transitions (Pettke, 2006), la transition multi bandes, les réponses visuelles et l'adaptation chromatique aux différents types de lumières. La spectroscopie d'absorption sur les zircons devrait pouvoir préciser le phénomène de changement de couleur dans les zircons [ref. Chapitre VII, 2-d].

IV- Echantillonnage

Les échantillons suivants m'ont été confiés et font partis de l'impressionnante collection gemmologique de Franck Notari, directeur du GGTL Laboratories situé à Genève en Suisse.

Table 1. Échantillons des zircons étudiés



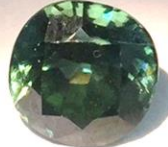
Réf. ^a	Poids	Dimensions	Taille	Origine	Année	
Zircon 1 FN10001	1.66 ct	5.80 x 5.66 x 3.48 mm	Ovale	Myanmar	2008	Zircons à changement de couleur
Zircon 2 FN10001	1.26 ct	7.76 x 5.68 x 3.78 mm	Coussin	Myanmar	2008	
Zircon 3 FN10002	1.14 ct	5.72 x 5.08 x 3.83 mm	Coussin	Myanmar	2008	
Zircon 4 FN10002	1.12 ct	5.45 x 5.11 x 4.10 mm	Coussin	Myanmar	2008	
Zircon 5 FN10002	1.75 ct	6.53 x 5.55 x 4.96 mm	Ovale Facetté	Myanmar	2008	
Zircon 6 FN10003	2.60 ct	7.50 x 7.47 x 4.97 mm	Coussin	Myanmar	2008	
Zircon 7 FN12553	4.80 ct	7.52 x 8.26 x 5.67 mm	Brut	Kyaukpyathat, Mogok, Myanmar	2018	
Zircon 8 FN15	48.93 ct	20.16 x 13.17 x 13.02 mm	Brut chauffé	Cambodge	2000	
Zircon 9 FN16	50.67 ct	20.41 x 17.06 x 12.48 mm	Brut non chauffé	Cambodge	2000	

^a Dans la collection de Franck Notari la référence des échantillons sont celles commençant par FN mais pour plus de facilité, les échantillons seront numérotés de 1 à 9.

Photos des zircons à changement de couleur échantillons

Pour une meilleure visualisation du changement de couleur, certains des échantillons ont été pris en photo à basse température. C'est-à-dire qu'ils ont été mis dans de l'azote liquide (77 K soit -196 C). Ce fort changement de température provoque un étonnant changement de couleur. Les zircons passent d'un bleu-vert grisâtre à un bleu vert d'eau [ref. Tab. 2].

Table 2. Photographies du changement de couleur des zircons facettés sous illumination lumière du jour, lumière incandescente, à température ambiante (300 K) et à basse température (77 K).

Références	Photos sous lumière du jour artificielle (300 K)	Photos sous lumière incandescente (300 K)	Photos prises à basse température (77 K)
Zircon 1			
Zircon 2			
Zircon 3			Non effectué (une fracture étant présente dans la pierre, la mettre sous azote liquide aurait pu la fracturer davantage)
Zircon 4			
Zircon 5			
Zircon 6			

V- Caractéristiques gemmologiques du zircon

1- Gemmologie conventionnelle

a- Instruments

- Loupe 18mm - X10 TRIPLET
- Polariscope + conoscope (figure uniaxe)
- Réfractomètre
- Dichroscope à filtre avec loupe X12
- Binoculaire Leica MZ 125 avec grossissement de 0.8 à 10.0.
- Balance hydrostatique
- Spectroscope à main
- Luminescence (Boîte à UV)

b- Caractères physico-chimique généraux des zircons

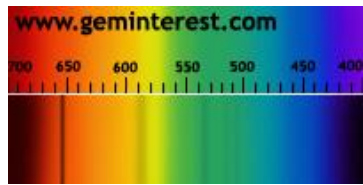
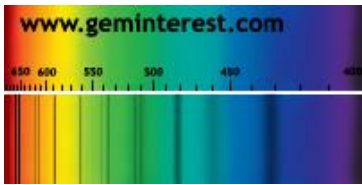
Tableau 3. Caractéristiques physico-chimique générales des zircons⁹.

	Zircon bas	Zircon intermédiaire	Zircon haut
Densité	3.90 à 4.10	4.10 à 4.55	4.55 à 4.82
Dureté	6	6 à 7	7.5
Clivage	Assez bon clivage selon {100}		
Cassure	Subconchoïdale		
Ténacité	Assez fragile : clivable, la métamictisation et les traitements les rendent plus fragile.		
Comportement à la chaleur	Recristallisation du métamictite à 1450°C. Le zircon fond à 2550°C. La couleur des zircons hauts et intermédiaires peut être sensible au chauffage.		
Résistance chimique	Très bonne résistance chimique.		

⁹ Valeurs et informations venant des cours de l'ING et du site geminterest.fr.

c- Caractéristiques optiques

Tableau 4. Caractéristiques optiques des zircons¹⁰.

	Zircon bas	Zircon intermédiaire	Zircon haut
Formule	ZrSiO ₄	ZrSiO ₄	ZrSiO ₄
Réfringence	U ⁺ à quasiment amorphe	U ⁺	U ⁺
Indice de Réfraction	n _o = 1.79 -1.81 n _e = 1.795 -1.815	1.84 - 1.85	n _o = 1.920 – 1.96 soit 1.93 en moyenne n _e = 1.968 – 2.015 soit 1.99 en moyenne
Biréfringence	0 à 0.005		0.045 à 0.059
Dispersion	0.022 à 0.039		0.039 – forte
Eclat	Sub adamantin		
Couleur	Vert / brun	Rouges orangés	Jaunes / incolores
Dichroïsme	Inexistant	Faible	moyen à fort
Luminescence	Inerte à jaunâtre		
Spectroscopie à main		Spectre plus prononcé que celui du métamictite mais moins que celui du zircon haut.	
Chelsea	Inerte à verdâtre ou rosé	Inerte à verdâtre ou rosé	Souvent rosé

Les raies d'absorption des zircons bas métamictes apparaissent plus flous que celles des zircons hauts. En effet, le métamictite est quasiment isotrope donc les raies vont être moins bien définies. Cependant après un traitement thermique ces raies vont s'affiner, il y aura même apparition de nouvelles raies d'absorption et parfois on peut remarquer une légère variation entre elles.

Les zircons hauts sont riches en uranium uraneux. Suivant la provenance ils peuvent être plus ou moins riches en U⁴⁺. Comme par exemple ceux venant des gisements de Mogok qui sont riches en uranium. Ils peuvent présenter parfois jusqu'à 40 raies d'absorption. Alors qu'au Sri Lanka ils n'en présentent que jusqu'à 14 raies.

¹⁰ Valeurs et informations venant des cours de l'ING et du site geminterest.fr.

d- Inclusions spécifiques

Photographies prises à la Trinoculaire HRD Zeiss Axiotech avec l'appareil photo Nikon, grossissement allant jusqu'à 40 fois.

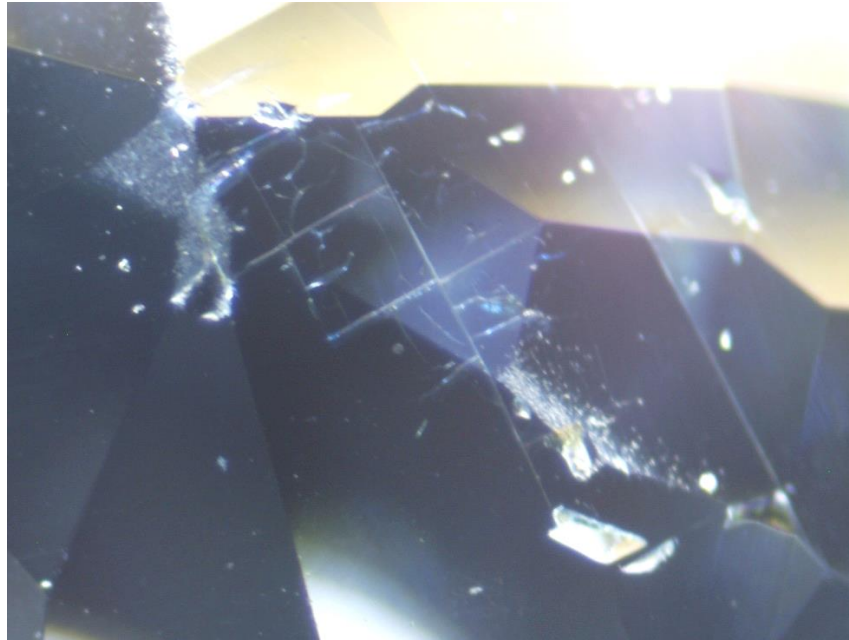


Figure 15. Fractures suivant la structure cristalline du zircon (zircon 2)

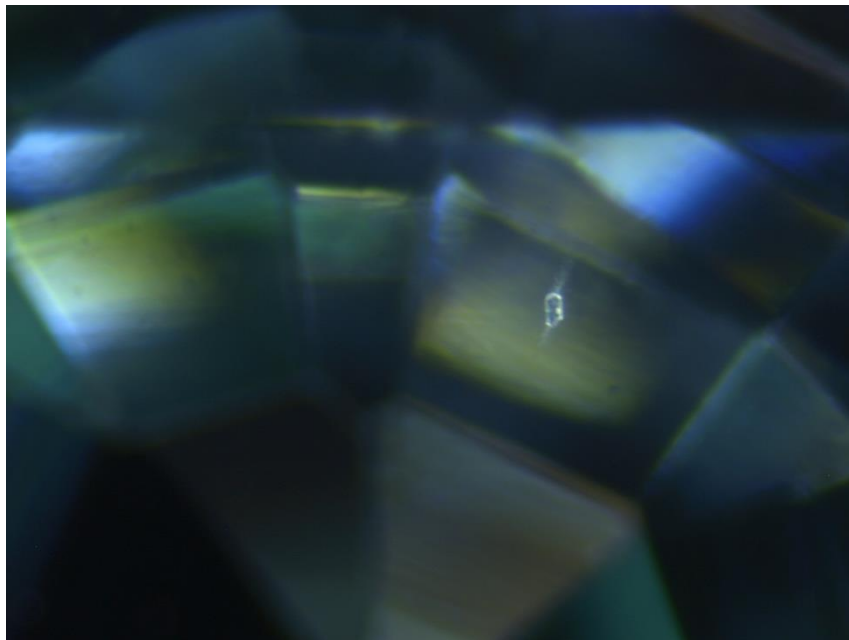


Figure 16. Cristal positif (zircon 2)

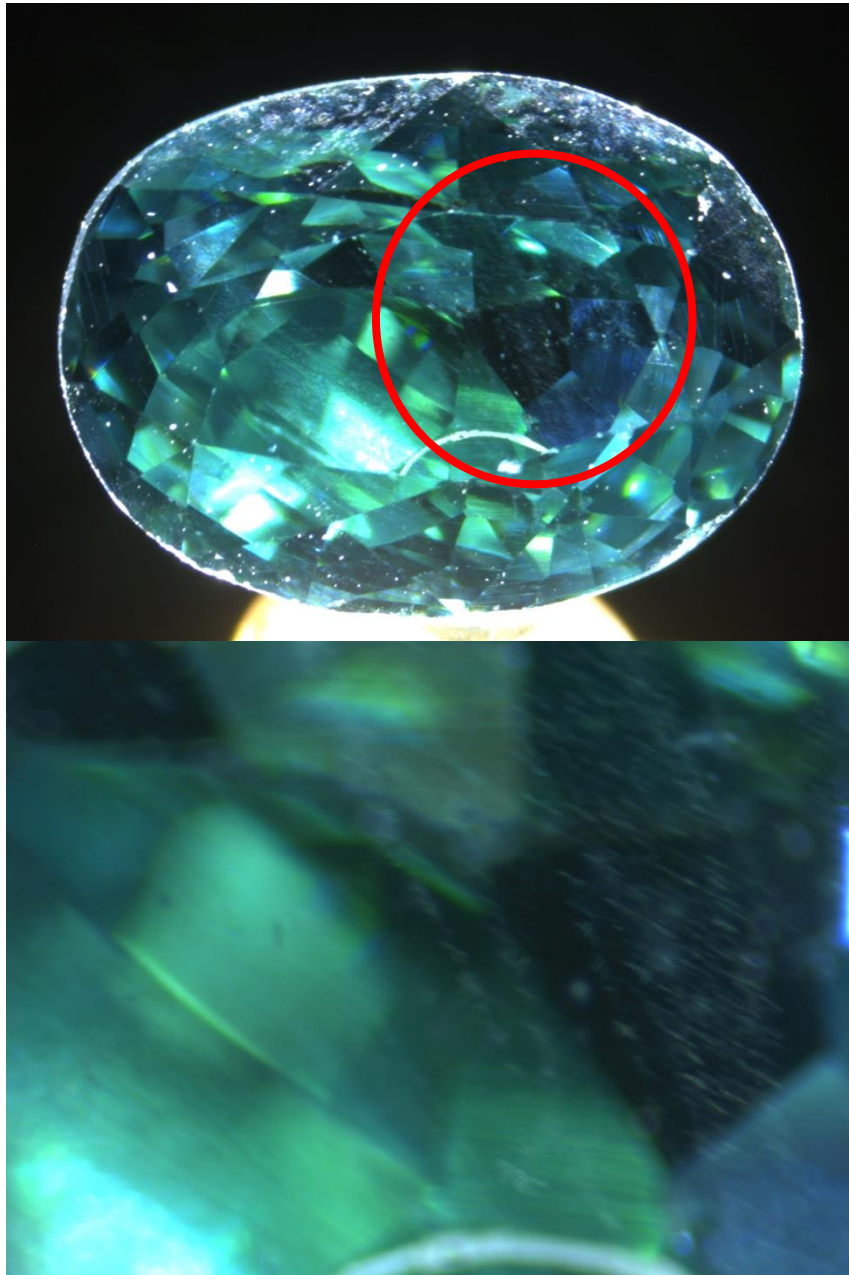
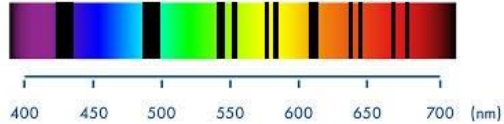
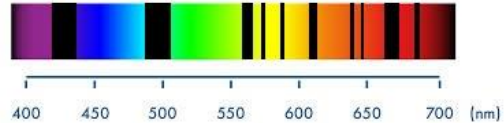


Figure 17. Dislocations - reliquats de la structure quadratique due à la métamictisation(zircon 1)

2- Caractéristiques des zircons étudiés

Tableau 5. Caractéristiques des zircons étudiés¹¹.

Références	Loupe x10	Polariscope	Densité	Binoculaire	Dichroscope	Spectroscope à main	Luminescence aux UV
Zircon 1	doublage par les facettes de la couronne	Rétablit tous les ¼ de tour	4.66	cristaux noirs	intense violet/bleu	 <p>400 450 500 550 600 650 700 (nm)</p>	Inerte
Zircon 2	très net doublage	Rétablit tous les ¼ de tour	4.65	cristal positif	léger bleu/gris		Inerte
Zircon 3	net doublage	Rétablit tous les ¼ de tour	4.68	zonations de couleur	intense gris/bleu		Inerte
Zircon 4	Net doublage, ∅	Rétablit tous les ¼ de tour	4.71	∅	intense bleu/violet		Inerte
Zircon 5	très net doublage	Rétablit tous les ¼ de tour	4.67	∅	moyen gris /bleu		Inerte
Zircon 6	net doublage, fractures	Rétablit tous les ¼ de tour	4.74	fractures	intense gris/bleu		Inerte
Zircon 7	net doublage, ∅	Rétablit tous les ¼ de tour	4.71	∅	Intense vert olive/vert bouteille	 <p>400 450 500 550 600 650 700 (nm)</p>	Inerte
Zircon 8	net doublage, givres, traces d'oxydations, irisations	Rétablit tous les ¼ de tour	4.65	lacunes biphasés, cristaux avec cernes d'éclatement, givres, traces d'oxydation, fractures irisées	intense bleu clair/bleu	Inerte	
Zircon 9	très net doublage	Rétablit tous les ¼ de tour	4.68	givres	∅ trop sombre	Inerte	

¹¹ Valeurs et informations venant des analyses faites personnellement au laboratoire GGTL de Genève.

Ci- dessous, le classement des zircons par densité décroissante c'est-à-dire par métamictisation croissante :

Zircon 6	4.74
Zircon 4	4.71
Zircon 7	4.71
Zircon 3	4.68
Zircon 9	4.68
Zircon 5	4.67
Zircon 1	4.66
Zircon 2	4.65
Zircon 8	4.65

Les densités des zircons varient de 4.65 à 4.74. Ils ont tous une densité supérieure à 4.10 et sont donc soit non métamictes soit ont été traités thermiquement afin de restaurer l'ordre structural. En effet, un zircon métamicté est un zircon dont la densité est inférieure à 4.10, il a donc un désordre au niveau de sa structure. D'après les densités, nous pouvons dire que les zircons échantillons sont tous des zircons hauts. Le zircon 9 est un zircon non métamicté car il n'a subi aucun traitement. Les autres échantillons ont tous subi un traitement thermique plus ou moins élevé.

3- Traitements thermiques du zircon

a- Traitements initiaux pour les zircons haut et bas

Les traitements des zircons sont essentiellement des traitements thermiques. Ils se font en général, directement au gisement avant de partir pour la taille, dans des fours à argiles chauffés au charbon. Ces traitements ont pour but d'enlever la couleur brunâtre de certains zircons. Le procédé est de chauffer la gemme, brune à rougeâtre, à 900-1000°C environ **en atmosphère réductrice** durant 2 heures ce qui va lui permettre de lui donner un ton bleu [ref. figure 18] (dans un poêle fermé, entouré de charbon, sans oxygène). (Voir échantillons zircon 9 avant chauffage et zircon 8 après chauffage). Concernant les pierres trop pâles, elles subiront un deuxième chauffage à 850-900°C en atmosphère oxydante afin d'obtenir une couleur jaune à incolore et parfois rouge, orange¹²



Figure 18. Zircon 9 (non chauffé) et zircon 8 (après chauffage)

Avec le temps les zircons traités peuvent pâlir ou voir revenir leur couleur initiale. Ce revirement de couleur peut se produire avec une longue exposition à la lumière du soleil, aux rayons UV et parfois infra-rouges.

Après ce type de traitement seulement 30 % des pierres sont utilisables pour la joaillerie.

¹² Les zircons, Geminterest.com

b- Traitement pour les zircons à changement de couleur

Pour obtenir le changement de couleur dans les zircons du Myanmar [ref. figure 20], on part d'un zircon vert [ref. figure 19]. Il est chauffé à 200°C durant 30 minutes en milieu oxydant c'est-à-dire sous air ou avec un apport d'oxygène¹³. Le traitement est non détectable. En effet, ce traitement est un chauffage très léger des zircons, pour le moment aucune analyse en laboratoire ne permet de le détecter.



Figure 19. Brut d'origine (zircon 7) avant chauffage permettant d'obtenir le changement de couleur

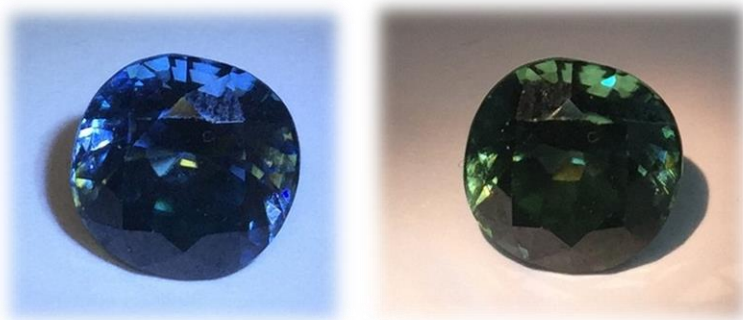


Figure 20. Résultat après chauffage donnant un changement de couleur à gauche sous lumière du jour et à droite sous lumière incandescente (zircon 6)

¹³ Informations connaissances personnelles F. Notari

VI- Analyses en laboratoire

1- Matériaux et méthodes

Afin de compléter et d'affiner les analyses de la gemmologie conventionnelle, il est nécessaire d'utiliser des instruments de laboratoires. Ces instruments utilisés nous permettent d'employer des **techniques non destructives**. La diffusion Raman, la spectrométrie à infra-rouge, la luminescence Raman, la fluorescence à rayons X et l'absorption optique sont les différentes techniques employées pour permettre d'apporter une réponse à la problématique.

a. Raman

Instrument : Renishaw inVia Raman microscope (IPNL, Lyon 1)

Excitations laser : Laser rouge 633 nm - Laser bleu 405 nm

La diffusion Raman nous donne des informations sur la **vibration des groupements d'atomes** au sein du réseau cristallin. Cette méthode dépend de la cristallographie du minéral, ici le zircon [ref. Figure 21]. Cela nous permet d'obtenir une **signature de la structure du minéral**. Cette signature est unique.

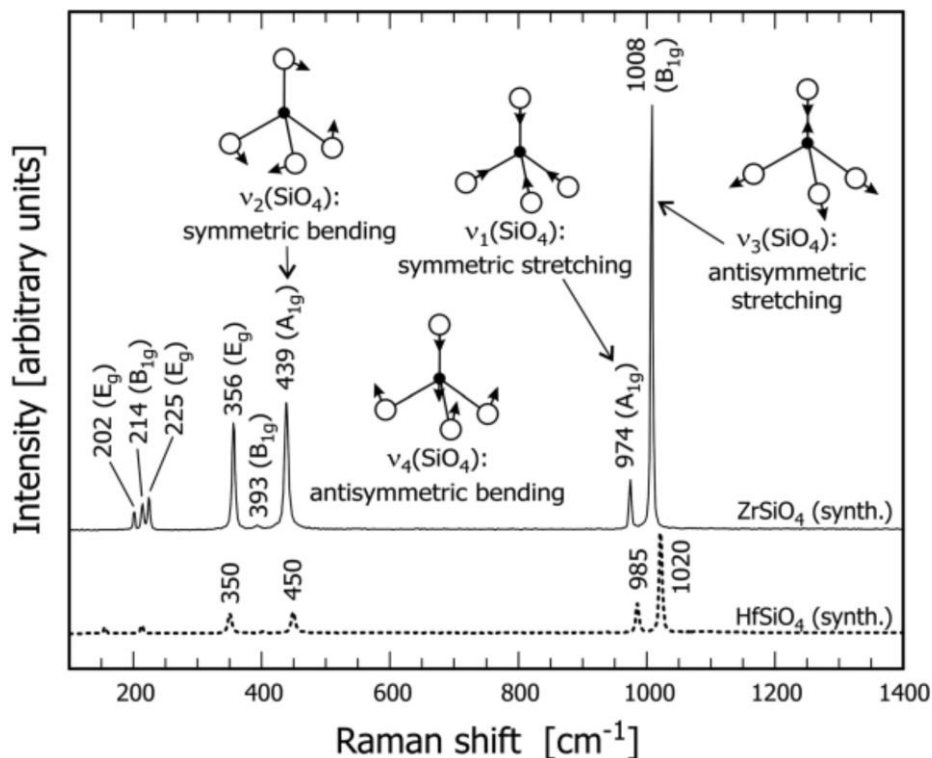


Figure 21. Modes de vibration Raman du zircon (Nasdala et al., 2003).

b. FTIR

Référence instrument:

- *iS 50 – Thermo Fischer (GGTL)*

Analyses faites en Réflectance spéculaire (20 scans ; résolution : 4 cm⁻¹).

Le FTIR signifie l'infrarouge à transformée de Fourier. Les rayons IR vont traverser l'échantillon (dans notre cas, vont illuminer la gemme). Certaines énergies IR vont être absorbées, ce qui va donner une empreinte spectrale. Cette analyse donne donc une **information sur la structure** du zircon similaire et **complémentaire au Raman**.

c. Fluorescence X

Références instruments :

- *Quanix - Thermo Noran – [filtre au béryllium – Rhodium] (GGTL)*
⇒ *Analyse qualitative*
- *Thermo Scientific – Niton XL3t GOLDD+ (Lyon 1)*
⇒ *Analyse semi à quantitative*

Cette méthode nous permet de connaître une partie des **éléments chimiques composant le minéral**. L'échantillon est bombardé avec des **rayons X** qui sont très énergétiques afin de d'exciter les atomes présents. L'excitation provoque un renvoie des photons d'énergie correspondant aux transitions électroniques caractéristiques de chaque élément chimique présent. Chaque élément chimique a donc des énergies spécifiques. Cependant il y a des limites à cette méthode. Certains éléments trop légers (tous les éléments de numéro atomique inférieur au magnésium) comme l'oxygène ou l'aluminium, par exemple, ne sont pas détectable car l'énergie des photons est trop faible pour pouvoir être renvoyée et détectée.

d. Luminescence Raman

Référence instrument :

- *Renishaw inVia Raman microscope*

Excitations laser : **Laser rouge 633 nm** - **Laser bleu 405 nm**

La luminescence Raman permet d'analyser la fluorescence d'un minéral sous différentes excitations (UV ou laser) **associée à la présence de différents centres ou éléments chimiques luminescents présents à faible concentration**. Cette méthode comprend la **fluorescence** et la **photo-luminescence**. Grâce à cette méthode, nous pouvons mettre en évidence certains des **éléments chimiques** comme les ions de transition ou terres rares dont la présence peut être la cause de la couleur d'une gemme (par absorption optique). Les **absorptions** visibles sont donc liées directement à la **composition chimique du cristal**.

e. Absorption optique

Référence instrument :

- GGTL UV-Vis-NIR system avec 4 canaux refroidis (GGTL)
 - Temps d'intégration : 55.000 ms
 - Averaging : 100
 - Measurement : 1
 - À température ambiante ou basse température (azote liquide)

Cette méthode est en lien direct avec la composition chimique (éléments absorbants) du minéral. En effet, les spectres obtenus vont mettre en évidence les longueurs d'onde absorbées en partant de l'ultra-violet jusque dans le proche infra-rouge. Les absorptions sont dues aux différents éléments chromophores présents dans la gemme. Les fenêtres, gammes spectrales non absorbées (transmission) rendent compte de la couleur de la gemme. Nous étudions le changement de couleur dans les zircons du Myanmar. Il est donc important de cibler le spectre de la **lumière visible**, c'est-à-dire de **400 nm à 800 nm**.

2- Résultats

a. Raman

Les résultats obtenus à la spectrométrie vibrationnelles Raman avec un laser bleu à 405 nm sont présentés figure 22.

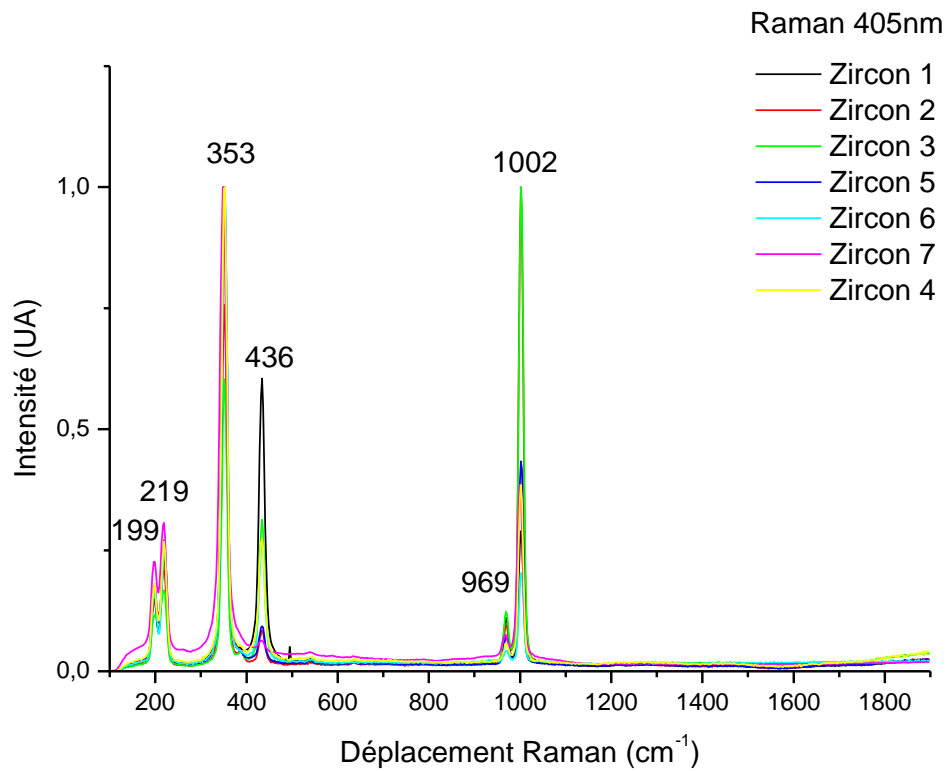


Figure 22. Spectres Raman avec laser 405 nm des échantillons zircons

Table 3. Pics principaux du Raman avec laser 405nm des différents échantillons zircons

Zircon 1	199	219	350		434	495	967	1002
Zircon 2	199	219	353	395	435		968	1001
Zircon 3	199	219	353		436		969	1002
Zircon 4	199	219	350		431		967	1002
Zircon 5	199	219	353		436		969	1002
Zircon 6	199	219	353		434		969	1002
Zircon 7	199	219	348		434		964	1000
			SiO₄		SiO₄ Bending symétrique		SiO₄ Stretching symétrique	SiO₄ Stretching anti symétrique

Les raies situées aux environs de 1002 cm^{-1} , 967 cm^{-1} et 434 cm^{-1} , sont des raies appartenant au groupe $[\text{SiO}_4]$ avec différents modes de vibrations [ref. Table 3]. Les autres raies sont des raies vibrationnelles du bending.

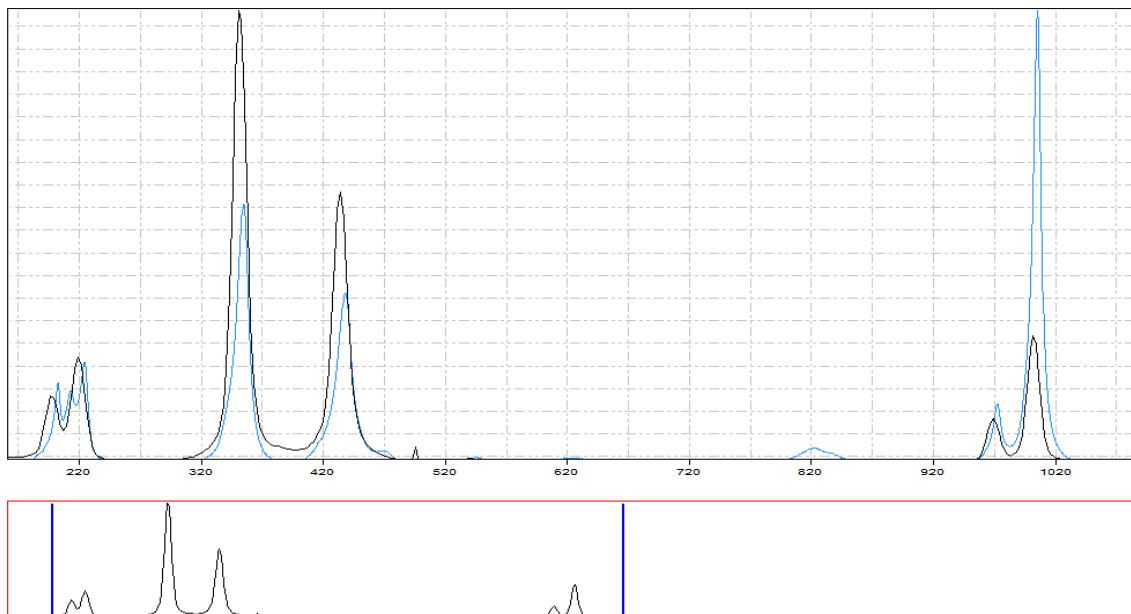


Figure 23. Comparaison du spectre Raman de l'échantillon Zircon 1 (en noir) avec la référence RRUFF Zircon R050286 (en bleu) sur le logiciel CrystalSleuth

Résultats obtenus à la spectrométrie vibrationnelles Raman avec un laser rouge à 633nm [ref. Figure 24].

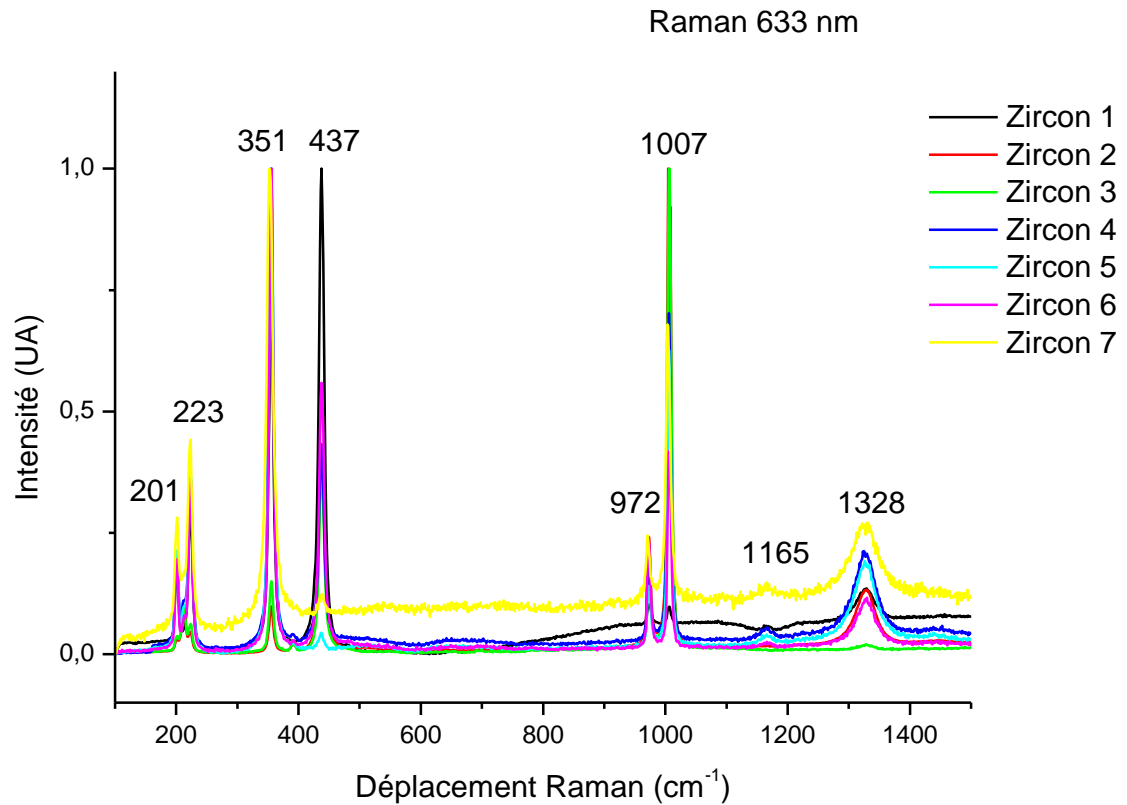


Figure 24. Spectres Raman (Exc. laser 633 nm) des différents zircons

Table 4. Pics principaux du Raman avec laser 633 nm des différents échantillons zircons avec les pics correspondant au groupe [SiO₄]

Zircon 1	201	223	355		437	973	1007		1327
Zircon 2	211	222	355	391	437	972	1004		1328
Zircon 3	200	222	355		437	974	1007		1325
Zircon 4	200	223	355		437	973	1006	1164	1322
Zircon 5	201	223	355		437	973	1006	1162	1326
Zircon 6	201	223	355		437	972	1007		1329
Zircon 7	201	223	351		437	971	1004	1165	1321
			SiO₄		SiO₄	SiO₄	SiO₄		
					Bending symétrique	Stretching symétrique	Stretching anti symétrique		

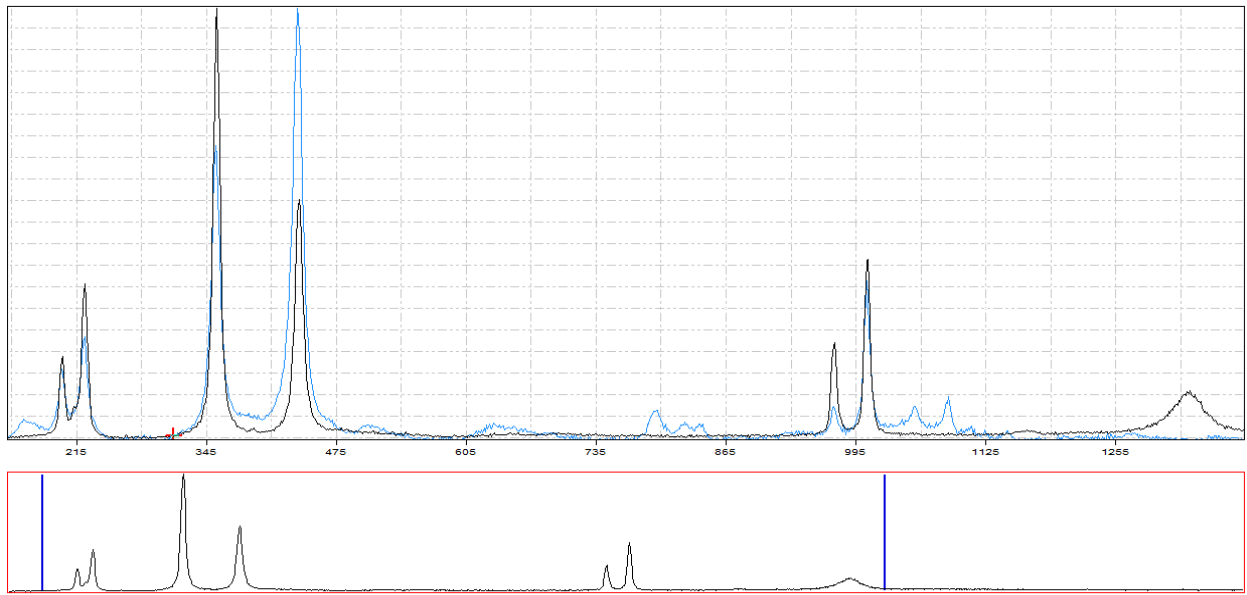


Figure 25. Comparaison du spectre Raman de l'échantillon Zircon 6 (en noir) avec le zircon référence RRUFF R050034 (en bleu) sur le logiciel CrystalSleuth

b. FTIR

La figure 26 représente le spectre FTIR entier du zircon 1. Le zircon n'ayant ni eau structurale (H₂O), ni d'hydroxyles (OH), il n'y a pas de vibration après 1200 cm⁻¹. L'analyser des spectres se fera de 1200 à 400 cm⁻¹.

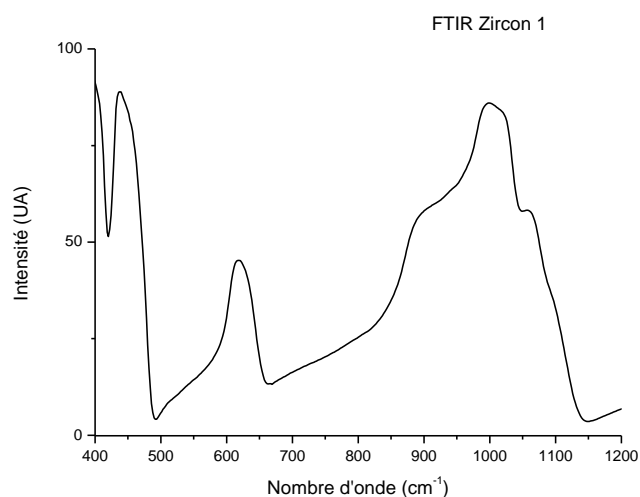


Figure 26. Spectre FTIR de l'échantillon Zircon 1

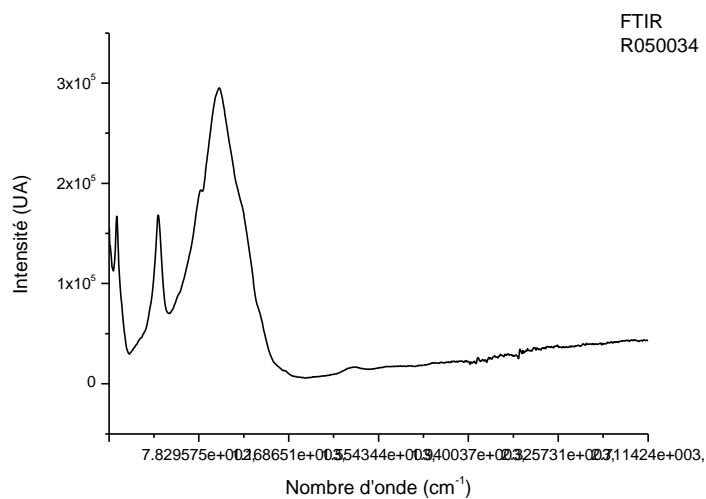


Figure 27. Spectre FTIR de référence RUFF R050034

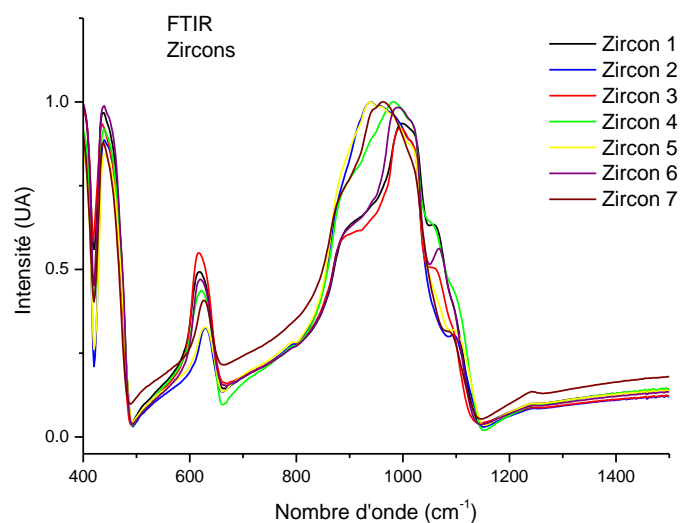


Figure 28. Spectres FTIR des zircons échantillons

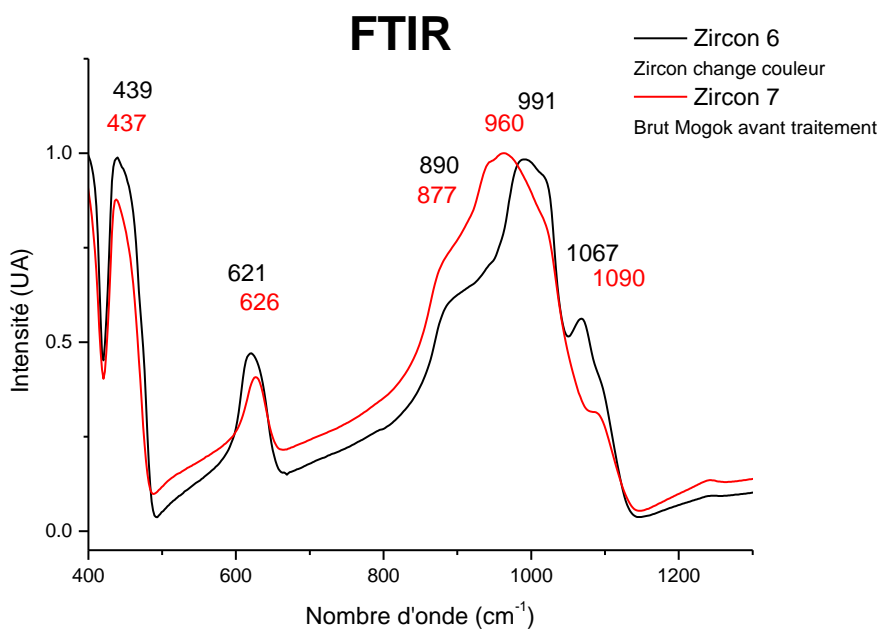


Figure 29. Comparaison des spectres FTIR des 2 échantillons Zircon 7 (brut avant traitement thermique) et Zircon 6 (changement de couleur après traitement thermique)

Nous pouvons voir que la structure du zircon peut changer avec le traitement thermique. On remarque un léger décalage des pics. De plus, dans le zircon à changement de couleur qui a subi un traitement thermique, les pics sont un peu plus marqués et la largeur plus étroite par rapport à ceux du zircon brut avant chauffage. On constate donc **une modification au sein de la structure interne par guérison des défauts structuraux du zircon après traitement thermique.**

c. Fluorescence à rayons X

Les analyses faites avec le Thermo Scientific – Niton XL3t GOLDD+ ont permis d’avoir des **données quantitatives** sur les différents éléments chimiques présents dans les échantillons.

X-ray Powder Pattern: Locality unspecified; nearly indistinguishable from hafnon.
3.302 (100), 4.434 (45), 2.518 (45), 1.712 (40), 2.066 (20), 1.908 (14), 1.651 (14)

Chemistry:

	(1)
SiO ₂	32.86
ZrO ₂	66.72
HfO ₂	1.15
ThO ₂	0.01
U ₃ O ₈	0.027
Total	100.767

Figure 31 Référence chimique du zircon - Handbook of Mineralogy, volume II, 1995

Table 5. Liste des éléments chimiques présents dans le Zircon 1 (UCBL)

Éléments chimiques présents dans Zirc 1	Quantité en ppm	Erreur en ppm- 2σ	% élémentaire	% oxyde
Bal	603479	7876		
Zr	202928	5804	20	67
Si	152796	4058	15	33
Y	480	49		
U	1265	66		
Th	129	63		
Bi	327	44		
As	354	34		
W	584	215		
Ga	1540	87		
Cu	3819	160		
K	681	155		

Au laboratoire GGTL, la fluorescence X a donné des **résultats qualitatifs**. Dans le même échantillon (Zircon 1) il y a également présence d’**hafnium** ainsi que de **thorium** [ref. figure 30].

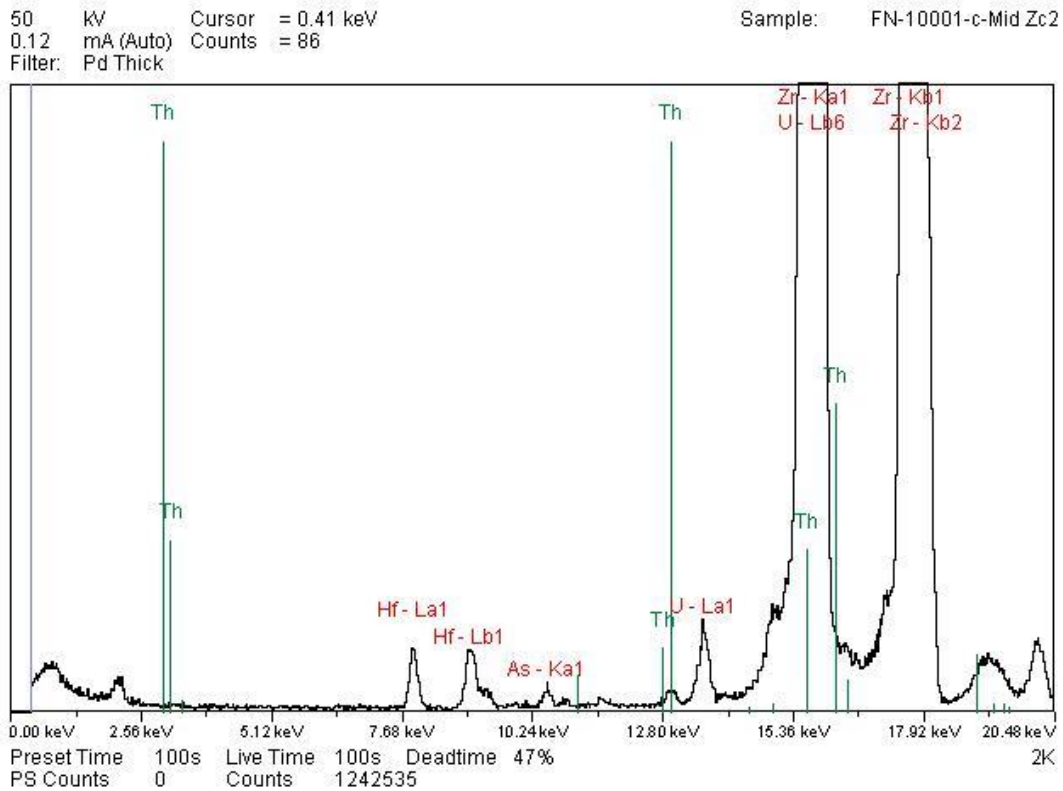


Figure 30. Exemple de spectre de fluorescence X (GGTL) des éléments présents dans le Zircon 1

Les **terres rares légères** (ou cériques) vont du lanthane à l'euprimum. Alors que les **terres rares lourdes** (ou yttriques) vont du gadolinium au lutécium dont l'yttrium¹⁴.

Ce sont des éléments de transition interne. De ce fait pour la chimie, s'il y a présence de terres rares légères et lourdes, les **terres rares lourdes tels que le Th (thorium) et l'U (uranium) vont interférés avec elles et ne pas permettre la quantification des terres rares légères comme Er (erbium) ou Ho (holmium)**. Ces interférences peuvent donc empêcher les terres rares légères, qui sont excitées, de ressortir de la gemme. [Le rayon X va exciter les atomes dans la pierre, si les éléments sont situés loin dans la pierre, l'énergie des photons des terres rares légères va être freinée par d'autres terres rares plus lourdes en conséquent l'énergie ne va pas ressortir de la gemme car trop ralentie.]

Les **éléments rares comme le néodyme, le praséodyme** et d'autres encore, peuvent être présent en traces mais en trop petite quantité pour pouvoir être quantifiés (en dessous de la limite de détection). Cependant, grâce aux analyses de l'absorption et de la luminescence des zircons nous pourrons voir s'il y a bien présence de Nd et/ou de Pr ainsi que d'autres terres rares.

Il y a également présence **d'hafnium, de thorium** [ref. Table 6] ainsi que différentes terres rares mais sont en trop faibles quantités pour pouvoir les quantifier.

¹⁴ Chantal Bonnot-Courtois, 1981, Géochimie des Terres Rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles, page 19.

Table 6. Comparaison des compositions chimiques des zircons échantillons (GGTL & UCBL)

Échantillons	Éléments principaux obtenus par XRF	Éléments en traces obtenus par XRF au GGTL	Éléments en traces obtenus par XRF à UCBL	Éléments en traces obtenus par XRF
Zircon 1	Zr, Si, U	Hf, As, Bi	Ga, Cu, Y	Th, Tb, Ho, Er
Zircon 2	Zr, Si, U	Hf, As, Bi	Ga, Cu, Y	Yb, Er, Pb, Cr
Zircon 3	Zr, Si, U	Hf, As, Bi	Ga, Cu, Y	Yb, Pb, Tb, Nd
Zircon 4	Zr, Si, U	Hf, As, Bi	Ga, Cu, Y	Er, Lu, Th, Er
Zircon 5	Zr, Si, U	Hf, As, Bi	Ga, Cu, Y	Er
Zircon 6	Zr, Si, U	Hf, As, Bi	Ga, Cu, Y	Er, Fe, Ni, Pb, Th
Zircon 7	Zr, Si, U	Hf, As, Bi	Ga, Cu, Y	Fe, Ti, Cl

d. Absorption optique

L'absorption optique des zircons échantillons ont tous été fait à **température ambiante** c'est-à-dire à environ **20°C (300 K)**. [ref. Figure 31 à 32]

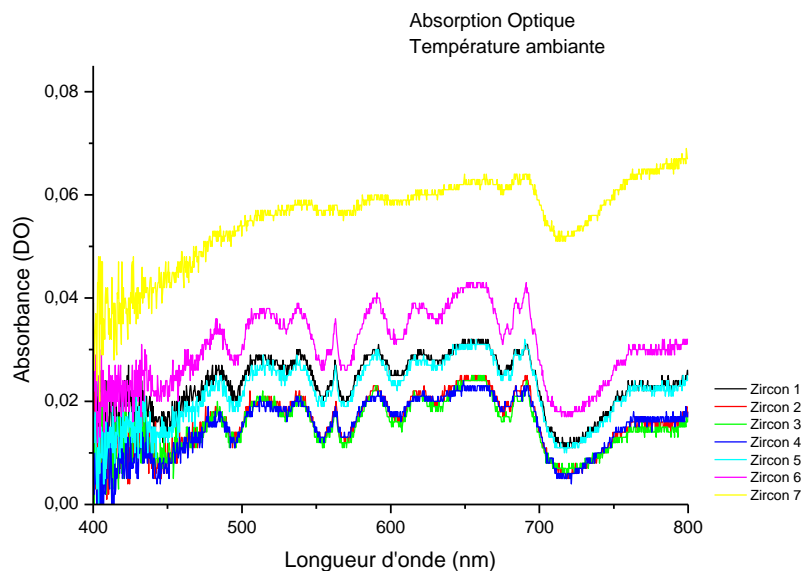


Figure 31. Spectres d'absorption optique à température ambiante des différents zircons étudiés (UCBL)

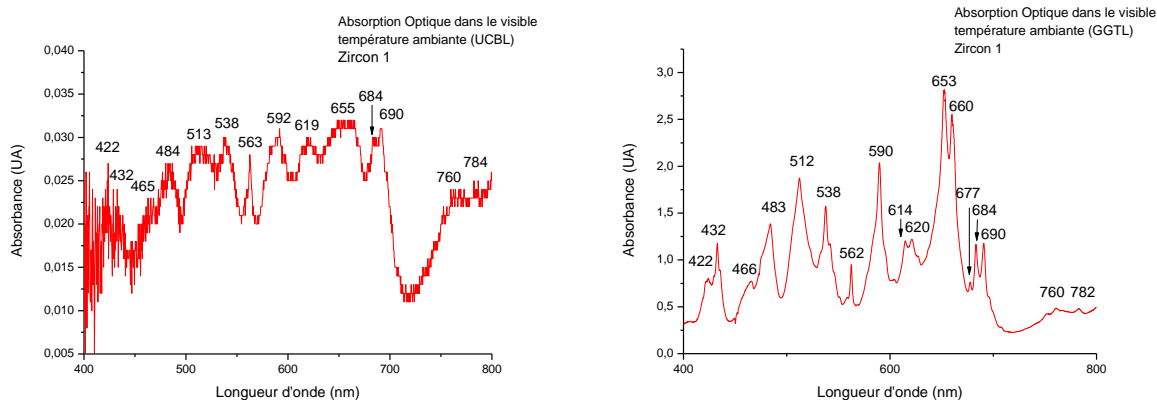


Figure 32. Comparaison des spectres d'absorption optique à température ambiante du zircon 1 (à gauche UCBL, à droite GGTL)

La figure 32 présente les spectres d'absorption optique du zircon 1 faits à température ambiante à l'UCBL et au GGTL. On remarque que les absorptions sont sur les mêmes longueurs d'onde mais à différentes échelles d'absorbance.

Comme nous avons pu le voir grâce à l'azote liquide, le changement de couleur est vraiment visible. C'est pour certains des échantillons ont été testés à **basse température avec de l'azote liquide** qui est à environ **-196°C (77 K)**.

On remarque qu'à basse température, les spectres d'absorption optique sont un peu plus précis qu'à température ambiante (raies fines) [ref. figure 33]. En effet à 77 K le bruit électronique est fortement diminué et les niveaux d'absorption mieux définis. Les spectres sous azote liquide sont préférés pour les analyses et interprétations des résultats car de meilleure qualité [ref. figure 34].

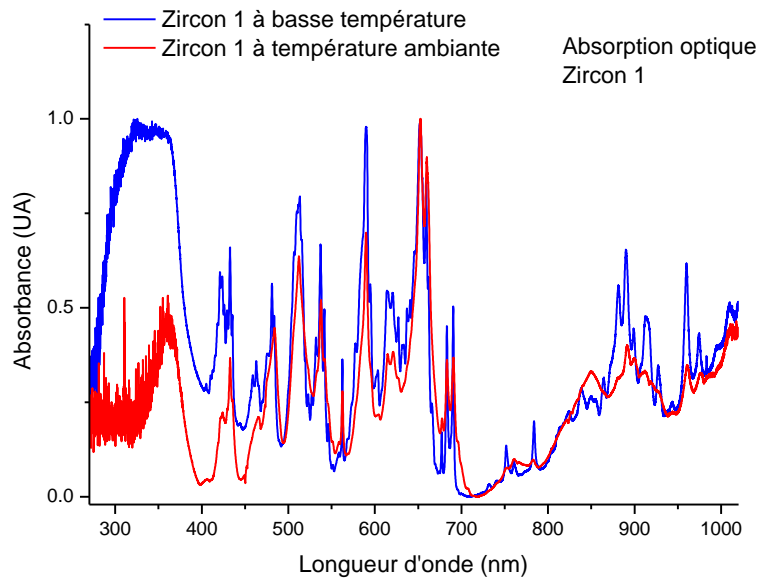


Figure 33. Spectres d'absorption optique du Zircon 1 faits à température ambiante et à basse température (GGTL)

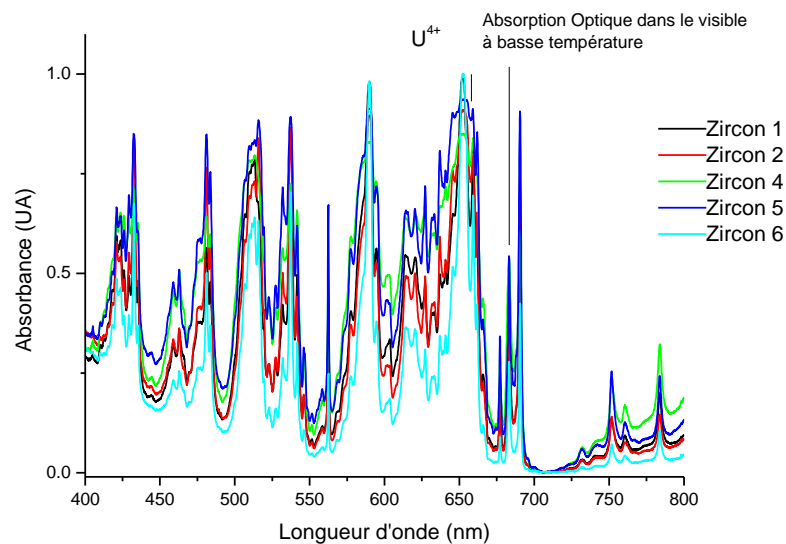


Figure 34. Spectres d'absorption optique à basse température des différents zircons étudiés (GGTL)

e. Luminescence Raman

L'étude de la luminescence Raman a été faite avec 2 lasers différents. Le laser 633 nm laisse apparaître moins de pics [ref. figures 35 et 36] qu'avec le laser 405 nm de plus haute énergie [ref. figures 37 et 38].

Dans l'interprétation nous verrons quels sont les éléments chimiques qui sont présents et pourquoi ils peuvent être en cause du changement de couleur.

Laser 633nm :

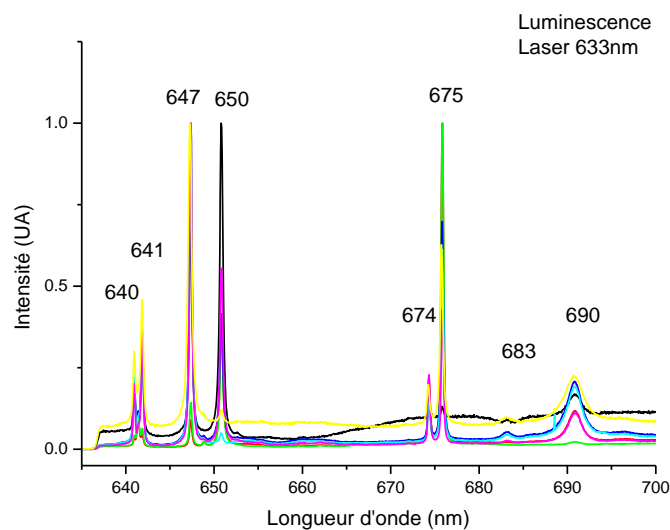


Figure 35. Spectre de luminescence Raman (normalisés) excitée par laser 633 nm des zircons

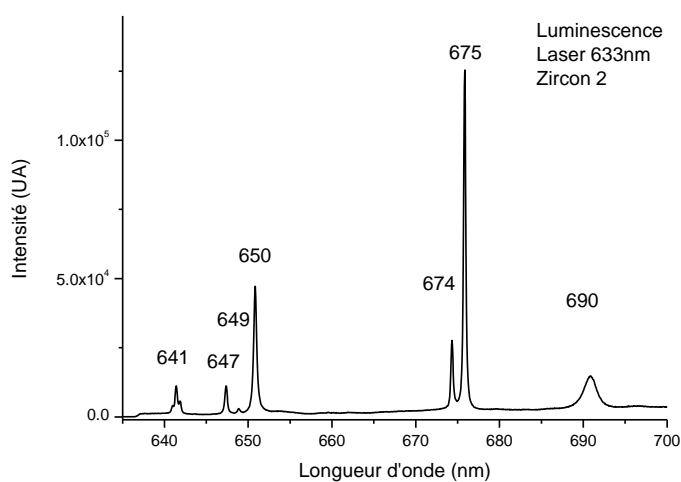


Figure 36. Spectre de luminescence Raman (normalisés) excitée par laser 633 nm du zircon 2

Laser 405 :

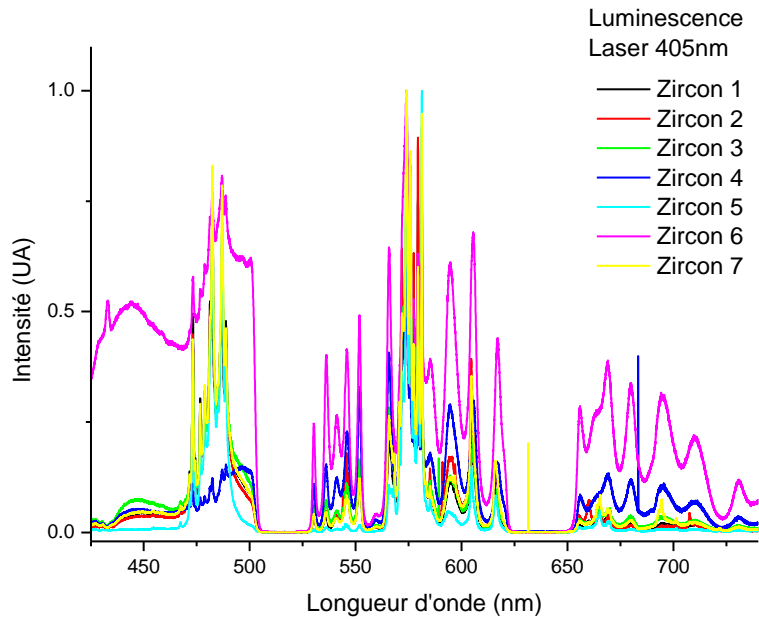


Figure 37. Spectre de luminescence Raman (normalisés) excitée par laser 405 nm des zircons échantillons

On remarque deux zones aveugles (510-530 nm et 625-650 nm), c'est à dire qu'il n'y a aucune luminescence dans ces deux zones. Elles apparaissent sur tous les spectres des différents échantillons. C'est probablement une signature de la luminescence 405nm du zircon.

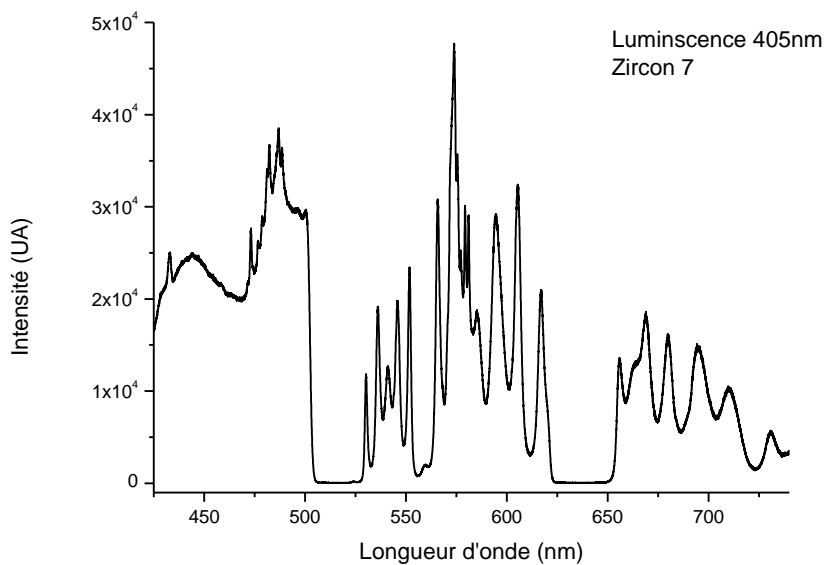


Figure 38. Spectre de photoluminescence au laser 405 nm du Zircon brut de Mogok

3- Interprétations

Les analyses spectroscopiques Raman et FTIR ont donné la structure du zircon mais ne donnent pas d'informations sur le changement de couleur du zircon. Seules les études de la luminescence, de la chimie et de l'absorption optique sont nécessaires à l'interprétation afin de répondre à la problématique.

▪ Luminescence :

Avec le laser 633nm, nous pouvons voir des pics présents plus ou moins intenses à 880 nm, 870nm et une légère épaule à 890nm. Ces luminescences correspondent à la présence de l'élément rare qui est le Nd^{3+} . [ref. figure 39]

Cet élément absorbant dans l'infra rouge sera écarté de l'étude car il absorbe hors du domaine visible.

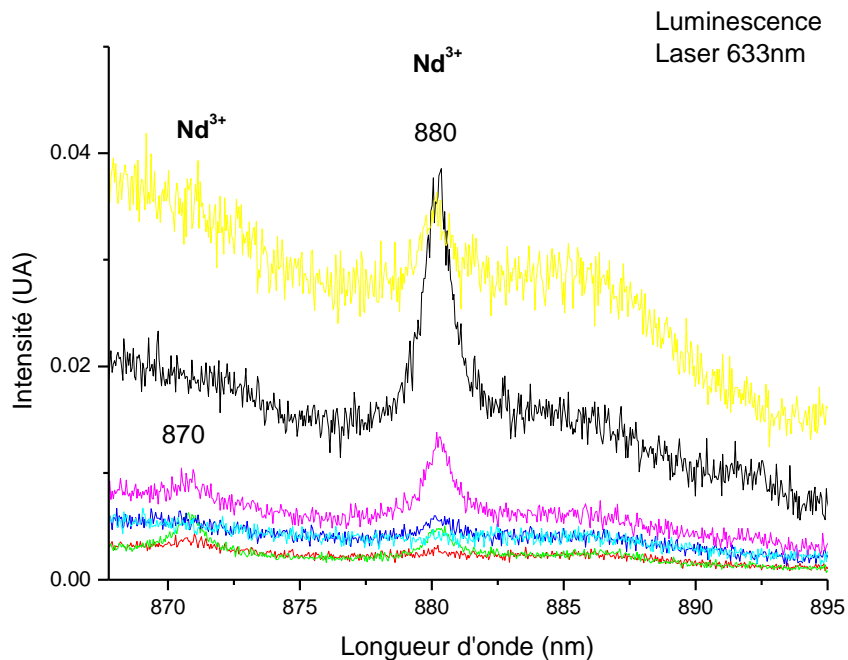


Figure 39. Spectre luminescence au laser 633nm des échantillons montrant la présence de Nd^{3+}

Le laser 405 a permis d'identifier également la présence d'autres terres rares telles que le Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} et Ho^{3+} . [ref. figures 40 à 46].

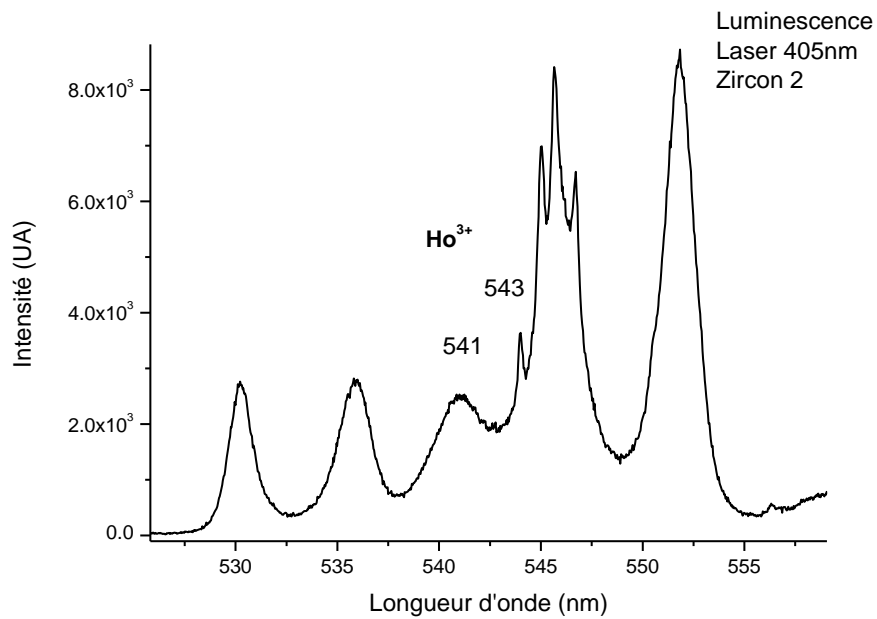


Figure 40. Spectre luminescence (405nm) du zircon 2 montrant la présence d'holmium

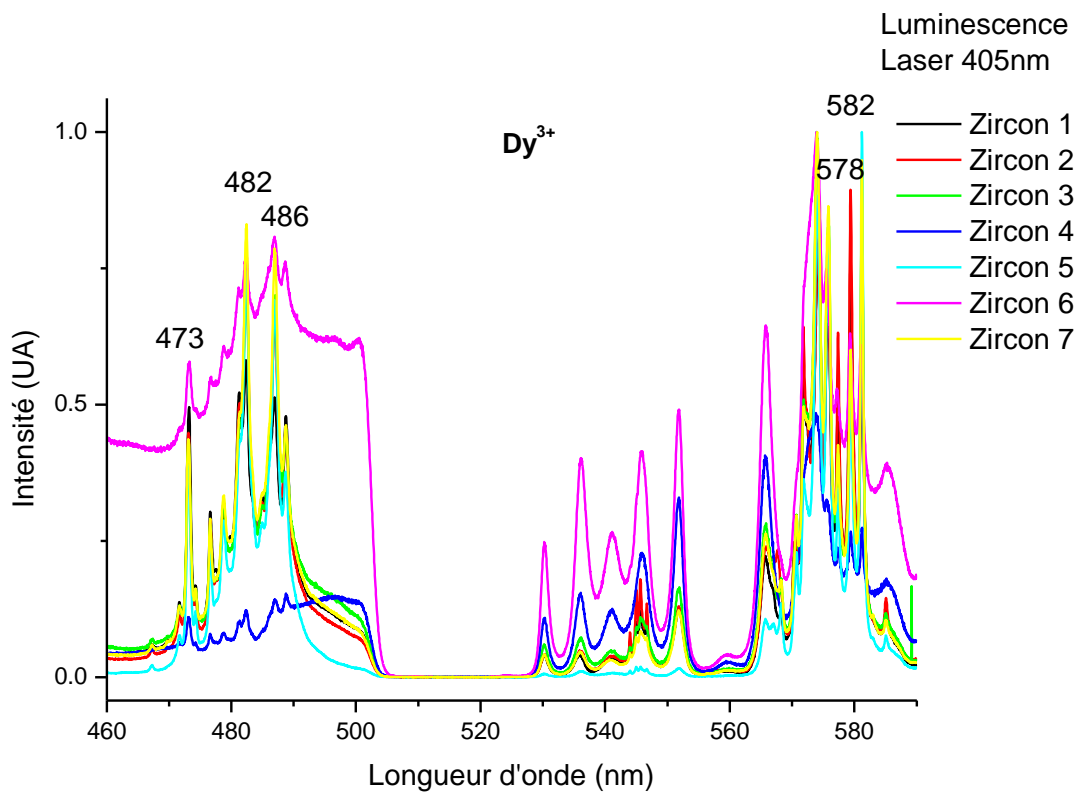


Figure 41. Spectre luminescence (405 nm) des zircons montrant la présence de dysprosium

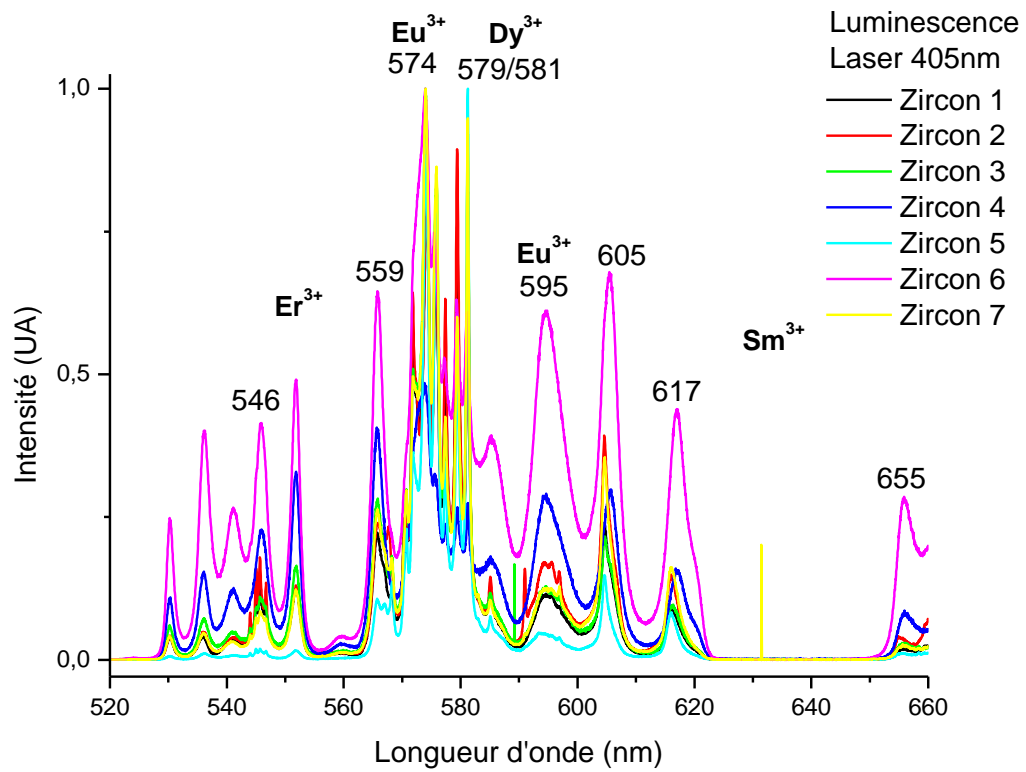


Figure 42. Spectre luminescence (405nm) des zircons montrant la présence de dysprosium, erbium et de samarium

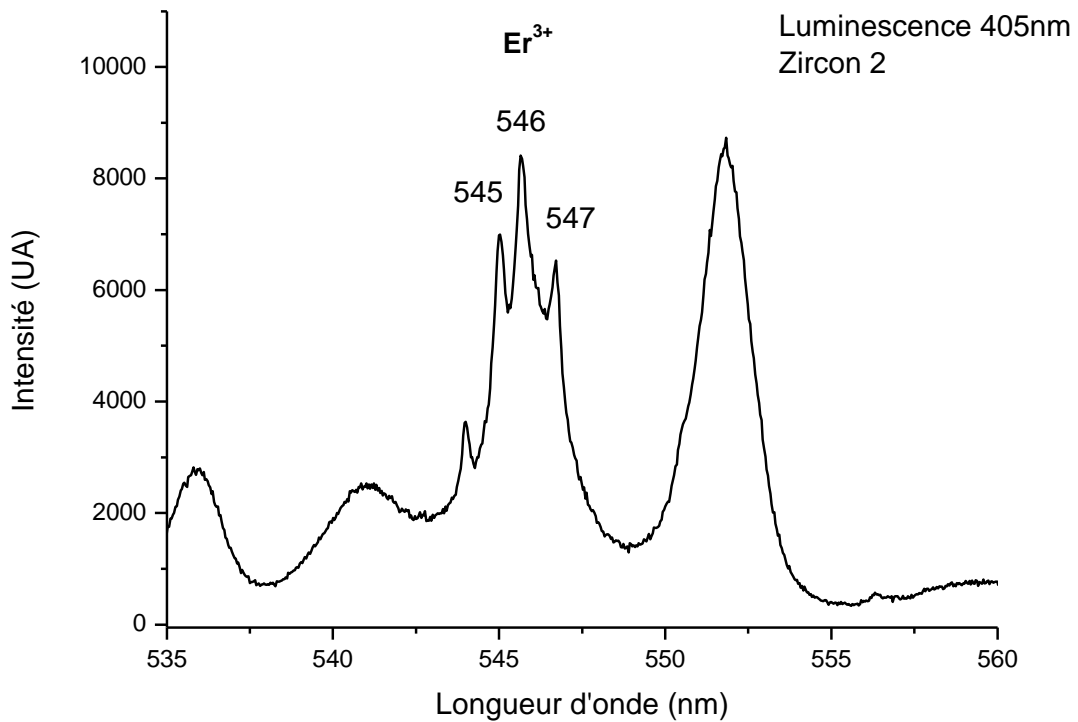


Figure 43. Spectre luminescence (405nm) du zircon 2 montrant la présence d'erbium

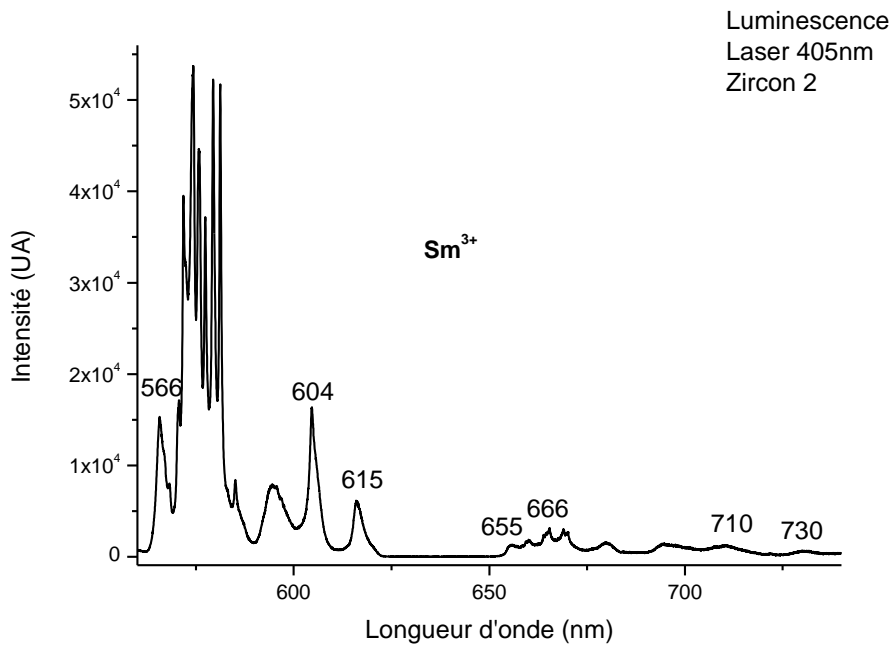


Figure 44. Spectre luminescence (405 nm) du zircon 2 montrant la présence de samarium

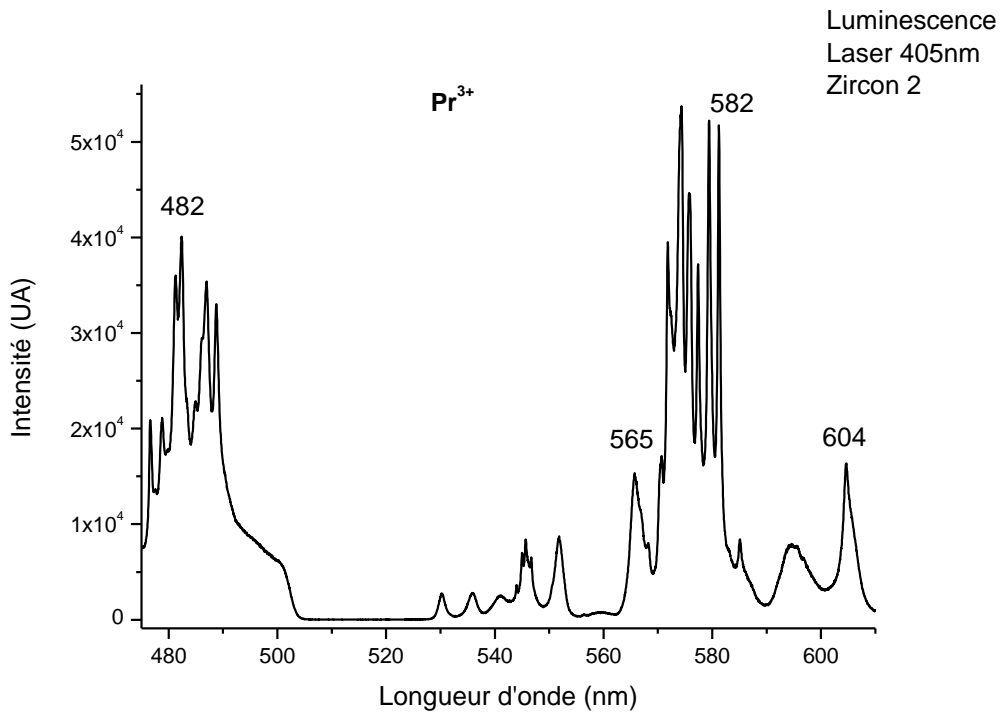


Figure 45. Spectre luminescence (405 nm) du zircon 2 montrant la présence de praséodyme

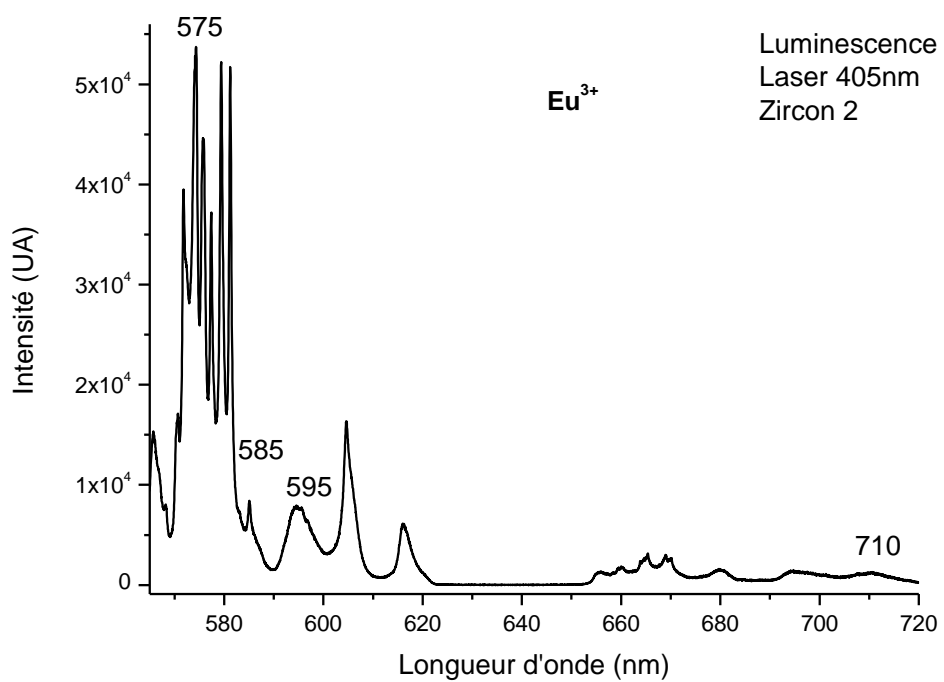


Figure 46. Spectre luminescence (405nm) du zircon 2 montrant la présence d'euporium

▪ **Absorption optique :**

Dans les figures suivantes 47 et 48, nous pouvons voir la présence d'uranium.

George R. Rossman (février 2015, minerals.gps.caltech.edu) a publié que la cause de la couleur dans un zircon bleu était due à l' U^{4+} . En effet, dans les spectres des échantillons il y a bien présence d'uranium par les pics d'absorption : 589/652/660/683 nm. De plus, ces absorptions sont bien plus visibles et présentes dans les zircons provenant du Myanmar car ils sont beaucoup plus riches en uranium.

La figure 49 confirme la présence d'uranium avec les niveaux électroniques de l' U^{4+} . L'état fondamental se trouve à 0cm^{-1} qui correspond à 3H_4 . Si l'on prend le pic d'absorption à 512 nm, le niveau d'énergie de l' U^{4+} sur ce pic serait 3P_0 donc à environ 19500cm^{-1} . On peut en déduire également qu'il y a d'autres pics d'absorptions de l'uranium aux alentours de 444nm (3P_1) et 580nm (1G_4).

L'uranium est donc en cause du changement de couleur car il absorbe dans le vert mais aussi dans le rouge/orangé. La lumière du jour absorbe les couleurs du violet au vert/jaune. Et d'après les niveaux énergétiques de l' U^{4+} , il y aurait des couleurs résultantes [ref. figure 48 et 49] :

- 444 nm : couleur jaune
- 512 nm : couleur verte
- 580 nm : couleur bleue

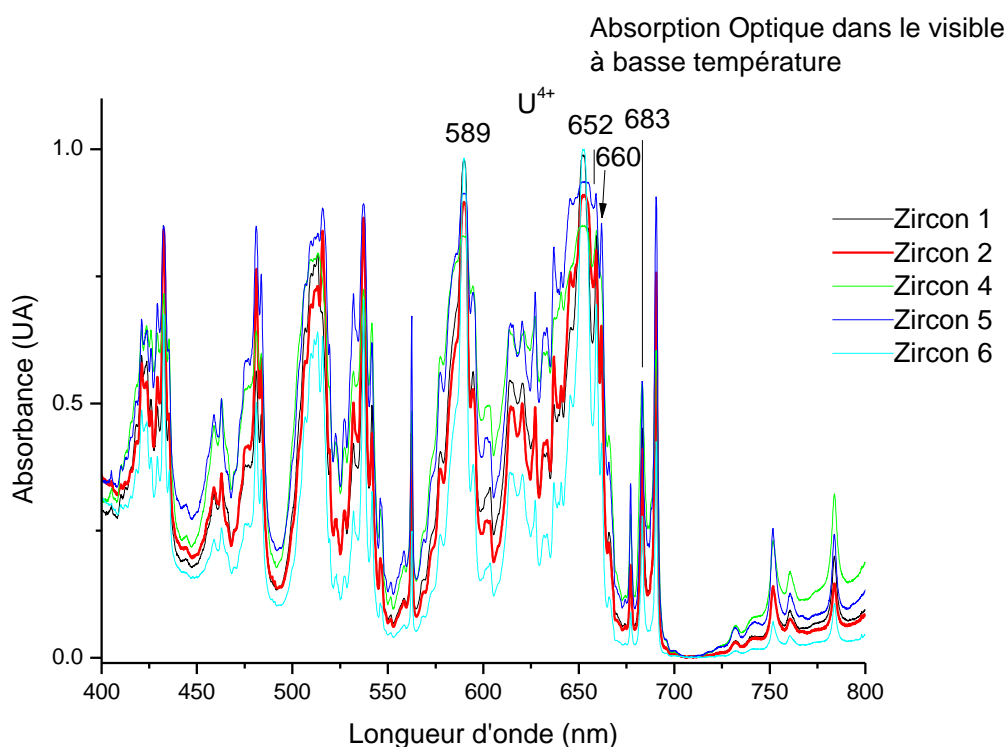


Figure 47. Spectres d'absorption optique de la lumière visible des zircons échantillons

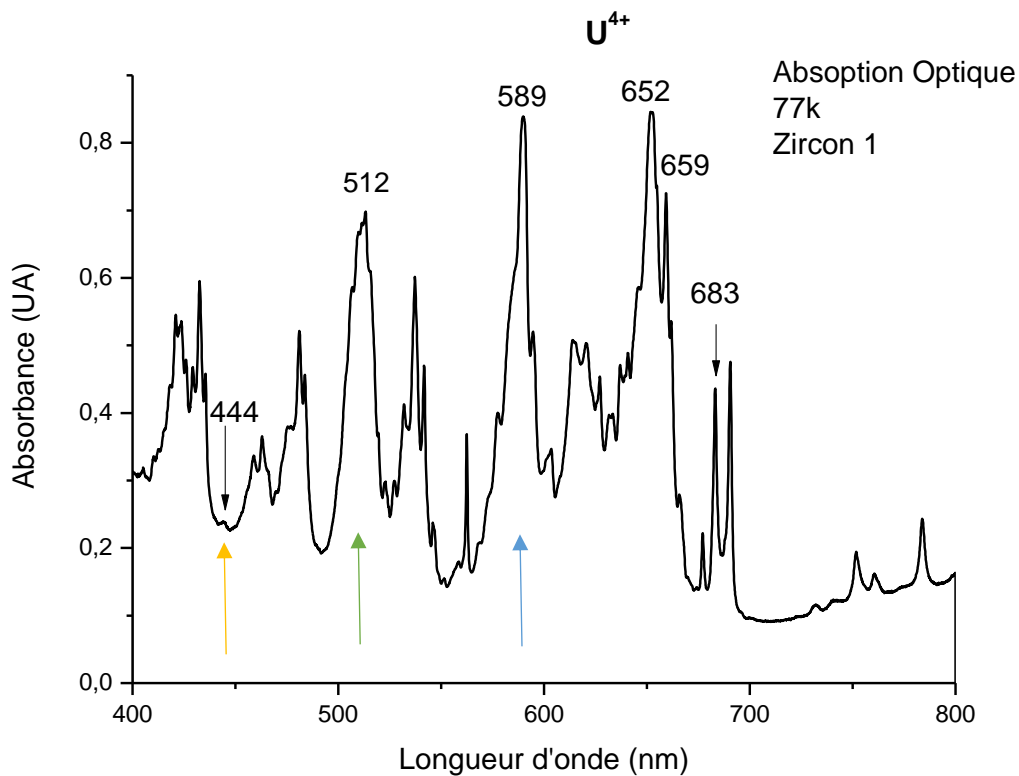


Figure 48. Spectre d'absorption optique à basse température (77K) du Zircon 1 montrant la présence d'uranium U^{4+}

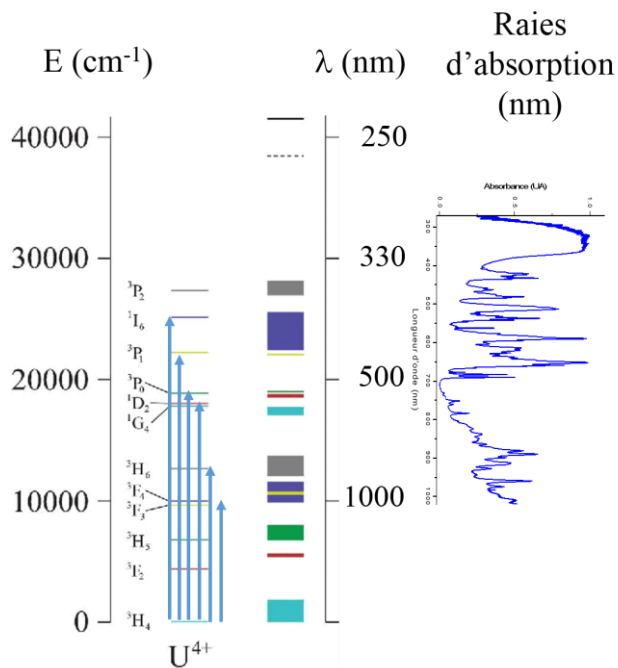


Figure 49. Niveaux électroniques schématiques de U^{4+} (en cm^{-1} et nm) et spectre d'absorption expérimental (chaque raie d'absorption correspond à un niveau électronique)

Le pic d'absorption à 589 nm se trouve dans le vert/jaune du spectre, la couleur est donc absorbée avec la lumière de jour.

Alors que les autres pics d'absorptions (652, 660 et 683 nm) absorbent dans le rouge. Ils sont donc plus absorbés avec une lumière incandescente.

Les autres pics d'absorption sont dus aux terres rares présentes dans les zircons.

Dans les échantillons, le zirconium Zr^{4+} est donc substitué par :

- U^{4+} qui donne la couleur bleue¹⁵ [ref. figure 50]

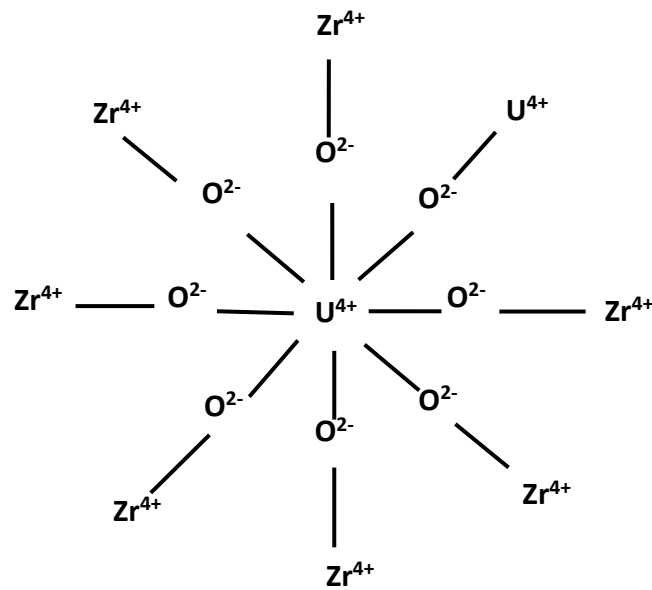


Figure 50. Représentation 2D de la substitution du Zr^{4+} par l' U^{4+} dans la maille du zircon

¹⁵ Michael Gaft, Renata Reisfeld, Gérard Panczer, Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, 2005, Springer, Berlin, 356p.

- Les terres rares¹⁶ [ref. figure 51]

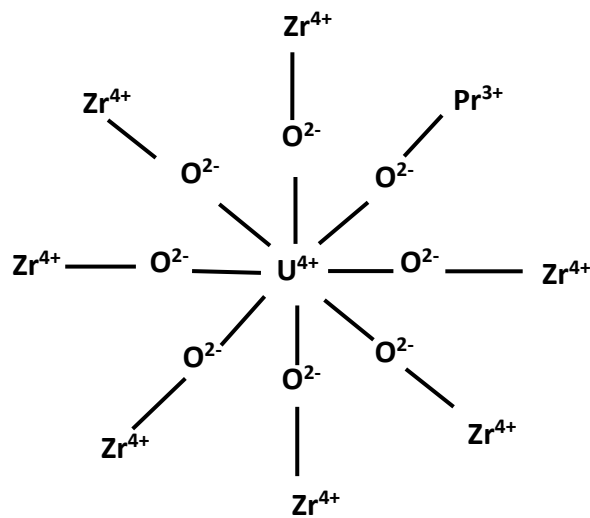


Figure 51. Représentation 2D de la substitution du Zr^{4+} par l' U^{4+} et le Nd^{3+}

(Figure 51 : le Nd^{3+} peut être remplacé par d'autres terres rares comme le Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} ou l' Ho^{3+} .)

D'après les publications de George R. Rossman sur le site caltech.edu, les autres pics présents seraient dus aux terres rares.

Ci-dessous, les couleurs correspondant aux raies d'émission de certaines des terres rares.

Pr^{3+} : émettrait sur toutes les longueurs d'onde mais sur le spectre [ref. figure 45 p.48] il émet un peu dans le **bleu** mais surtout dans le **vert/jaune**

Sm^{3+} : émet dans le **rouge**

Eu^{3+} : émet dans le **vert/jaune**

Dy^{3+} : émet dans le **bleu/vert**

Er^{3+} : émet dans le **vert**

Ho^{3+} : émet dans le **vert**

¹⁶ George Rossman, minerals.gps.caltech.edu / Michael Gaft, Renata Reisfeld, Gérard Panczer, Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, 2005, Springer, Berlin, 356p.

- Les ions métalliques

Une autre cause citée dans l'article du Gems&Gemology mais également par G. Rossman serait le **transfert de charges entre des ions métalliques** [ref. figure 52].

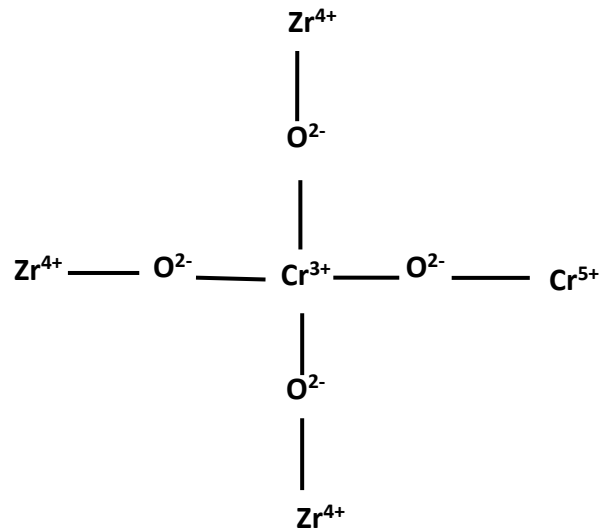


Figure 52. Représentation 2D du transfert de charge entre les ions métalliques et l'oxygène

En effet, avec les analyses de fluorescence aux rayons X, on a pu voir qu'il y avait présence d'ions métalliques tels que **l'Hf, le Cu**. Ces atomes seraient également en cause dans le changement de couleur.

Comme dans le cas de l'échantillon zircon 2, l'analyse fluorescence X montre la présence de chrome. Parfois, il peut arriver que le **Si⁴⁺ peut être substitué par le Cr³⁺** et cette substitution donnerait les **couleurs de bleu à vert**. De plus, il peut exister aussi une **double substitution du Cr³⁺-Cr⁵⁺ sous Zr⁴⁺-Si⁴⁺**.¹⁷

¹⁷ Michael Gaft, Renata Reisfeld, Gérard Panczer, Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, 2005, Springer, Berlin, 356p.

VII- Conclusion :

Pour conclure, en plus de la gemmologie conventionnelle, les analyses Raman et FTIR prouvent bien que l'on a affaire à des zircons. Elles donnent une information structurale du zircon et sur le degré de métamictisation (raies Raman et FTIR plus fines pour les échantillons traités thermiquement).

Les analyses chimiques des échantillons ont également prouvé la nature des gemmes en donnant une partie des éléments chimiques présents. La luminescence Raman prouve la présence de terres rares même en très faible concentration par leurs différentes émissions ; complète les données d'absorption optique et de fluorescence à rayons X. L'absorption optique révèle la présence d'Uranium sous sa forme oxydée U^{4+} .

L'uranium (U^{4+}) et les terres rares (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+}) par leur substitution au Zr^{4+} sont donc probablement en cause dans le changement de couleur de ces échantillons.

En effet ces éléments provoquent des raies d'absorption fines (système plus complexe que le cas de l'alexandrite) mais l'ensemble induit des domaines étroits de transmission (400-560 nm et 700-850 nm) responsables de la coloration bleu-vert des zircons traités.

Mais également, les ions métalliques (Cu, Hf, Cr) qui substituent le Si^{4+} par leurs transferts de charges peuvent être une des causes du changement de couleur des zircons du Myanmar.

IX- Bibliographie :

- Bariand P. et Poirot J-P., Larousse des pierres précieuses, 1998, p. 79
- Bonnot-Courtois C., 1981, Thèse : Géochimie des Terres Rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles, p. 19.
- Bossart G. et Balmer W. A., Rare Reverse Color Change in a Blue Zircon from Myanmar, *Gems & Gemology*, Vol. XLII, Issue 3, 2006, p. 94-95
- Bouillard J-C., *Les minéraux*. Science et collections, CNRS Editions, 2016 – Deuxième partie, Les néosilicates, Groupe du zircon.
- Cavosie A. J., Valley J. W., Kita N. T., Spicuzza M. J., Ushikubo T., Wilde S. A., 2011, The origin of high $d^{18}O$ zircons: marbles, megacrysts, and metamorphism, Springer, p. 968.
- Chemistry.blog
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, 2005, Springer, Berlin, 356p.
- Geminterest.com, Les zircons <http://www.geminterest.com/article.zircon.php>
- Mindat database of minerals, zircon <https://www.mindat.org/min-4421.html>
- Mincrust Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals, Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences <http://database.iem.ac.ru/mincrust/>
- Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plötze M. Spectroscopic methods applied to zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* (2003) 53 (1): 427-467.
- Parriaux A., *Géologie Bases pour l'ingénieur*, 2^{ème} édition revue et augmentée, presses polytechniques et universitaires romandes, 2009, p. 405-427
- Thomas Pettke, pers. Comm., 2006
- Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. (1971, *American Mineralogist* 56, 783-789.
- Rossman G.R., minerals.gps.caltech.edu
- Simon S. Une brève étude du zircon
<http://www.gemlabmarseille.com/formation/projetsfga/2017simon/SophieSimonZircon.pdf>
- Thu K. and Zaw K., Gem deposits of Myanmar. In: Myanmar, Chapter 23, Geological Society, London, *Memoirs*, 48, 497-529, 2017, <https://doi.org/10.1144/M48.23>

Figure 1. Structure du zircon $ZrSiO_4$ (tétraédres en rouge $[SiO_4]$ isolés ; Zr en vert) ; a) selon le plan 100 ; b) selon le plan 001 (Robinson et al., 1971)	7
Figure 2. Formes de zircon bruts (système quadratique, Mindat).....	7
Figure 3. Projection stéréographique des axes de symétrie et des faces d'une bi-pyramide à base carré du système quadratique (A4/M 4A2/4m C)	8
Figure 4. Carte géographique du Myanmar, gisements de zircons situés dans la vallée de Mandalay..	9
Figure 5. Carte géologique du Myanmar. En bleu clair, la ceinture métamorphique de Mogok (Ye Myint Swe, Cho Cho Aye and Khin Zaw, 2017)	10
Figure 6. Carte géologique de la région de Mogok (GIA.edu)	11
Figure 7. Carte géologique de la région de Mogok. En (4) gisement de Kyauk-pyat-that (Thu and Zaw, 2017).....	12
Figure 8. Carte montrant les mines de saphirs et de rubis dans la vallée de Mogok – The Saffronart Blog.....	13
Figure 9. Schéma du nuancier de Munsell (GGTL)	14
Figure 10. Les livres des couleurs de Munsell (Wikipédia).....	14
Figure 11. Spectre de la lumière visible	15
Figure 12. Spectre de la lumière du jour à gauche et spectre de la lumière incandescente à droite – endmyopia.org	16
Figure 13. Spectre absorption de l'alexandrite en fonction du spectre de la lumière du jour – chemistry.blog	16
Figure 14. Spectre absorption de l'alexandrite en fonction du spectre de la lumière incandescente – chemistry.blog	17
Figure 15. Fractures suivant la structure cristalline du zircon (zircon 2)	22
Figure 16. Cristal positif (zircon 2).....	22
Figure 17. Dislocations - reliquats de la structure quadratique due à la métamictisation(zircon 1)	23
Figure 18. Zircon 9 (non chauffé) et zircon 8 (après chauffage).....	27
Figure 19. Brut d'origine (zircon 7) avant chauffage permettant d'obtenir le changement de couleur	28
Figure 20. Résultat après chauffage donnant un changement de couleur à gauche sous lumière du jour et à droite sous lumière incandescente (zircon 6).....	28
Figure 21. Modes de vibration Raman du zircon (Nasdala et al., 2003).	29
Figure 22. Spectres Raman avec laser 405 nm des échantillons zircons	32
Figure 23. Comparaison du spectre Raman de l'échantillon Zircon 1 (en noir) avec la référence RRUFF Zircon R050286 (en bleu) sur le logiciel CrystalSleuth.....	33
Figure 24. Spectres Raman (Exc. laser 633 nm) des différents zircons.....	34
Figure 25. Comparaison du spectre Raman de l'échantillon Zircon 6 (en noir) avec le zircon référence RRUFF R050034 (en bleu) sur le logiciel CrystalSleuth	35
Figure 26. Spectre FTIR de l'échantillon Zircon 1	36
Figure 27. Spectre FTIR de référence RRUFF R050034	36
Figure 28. Spectres FTIR des zircons échantillons.....	37
Figure 29. Comparaison des spectres FTIR des 2 échantillons Zircon 7 (brut avant traitement thermique) et Zircon 6 (changement de couleur après traitement thermique)	37
Figure 30. Exemple de spectre de fluorescence X (GGTL) des éléments présents dans le Zircon 1	39
Figure 31. Spectres d'absorption optique à température ambiante des différents zircons étudiés (UCBL).....	41
Figure 32. Comparaison des spectres d'absorption optique à température ambiante du zircon 1 (à gauche UCBL, à droite GGTL).....	41
Figure 33. Spectres d'absorption optique du Zircon 1 faits à température ambiante et à basse température (GGTL)	42

Figure 34. Spectres d'absorption optique à basse température des différents zircons étudiés (GGTL)	42
Figure 35. Spectre de luminescence Raman (normalisés) excitée par laser 633 nm des zircons	43
Figure 36. Spectre de luminescence Raman (normalisés) excitée par laser 633 nm du zircon 2	43
Figure 37. Spectre de luminescence Raman (normalisés) excitée par laser 405 nm des zircons échantillons	44
Figure 38. Spectre de photoluminescence au laser 405 nm du Zircon brut de Mogok	44
Figure 39. Spectre luminescence au laser 633nm des échantillons montrant la présence de Nd^{3+}	45
Figure 40. Spectre luminescence (405nm) du zircon 2 montrant la présence d'holmium	46
Figure 41. Spectre luminescence (405 nm) des zircons montrant la présence de dysprosium	46
Figure 42. Spectre luminescence (405nm) des zircons montrant la présence de dysprosium, erbium et de samarium	47
Figure 43. Spectre luminescence (405nm) du zircon 2 montrant la présence d'erbium	48
Figure 44. Spectre luminescence (405 nm) du zircon 2 montrant la présence de samarium	48
Figure 45. Spectre luminescence (405 nm) du zircon 2 montrant la présence de praséodyme	48
Figure 46. Spectre luminescence (405nm) du zircon 2 montrant la présence d'euporium	49
Figure 47. Spectres d'absorption optique de la lumière visible des zircons échantillons	50
Figure 48. Spectre d'absorption optique à basse température (77K) du Zircon 1 montrant la présence d'uranium U^{4+}	51
Figure 49. Niveaux électroniques schématiques de U^{4+} (en cm^{-1} et nm) et spectre d'absorption expérimental (chaque raie d'absorption correspond à un niveau électronique)	51
Figure 50. Représentation 2D de la substitution du Zr^{4+} par l' U^{4+} dans la maille du zircon	52
Figure 51. Représentation 2D de la substitution du Zr^{4+} par l' U^{4+} et le Na^{3+}	53
Figure 52. Représentation 2D du transfert de charge entre les ions métalliques et l'oxygène	54